

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY
KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I SPAJANIA



mgr inż. Artur Sitko

**Wpływ azotowania jarzeniowego
i laserowego nadtapiania na odporność kawitacyjną
stali austenitycznej X5CrNi18-10**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Promotor: dr hab. inż. Marek Szkodo, prof. nadzw. PG

Gdańsk, 2013

Pragnę podziękować promotorowi pracy Panu prof. Markowi Szkodo za pomoc i cenne wskazówki w trakcie realizacji pracy.

Pragnę podziękować Pani prof. Marii Gaździe za wykonanie wielu badań w zakresie dyfrakcji rentgenowskiej.

Pragnę podziękować wszystkim Osobom oraz Instytutom Naukowym i Ośrodkom, które przyczyniły się do realizacji niniejszej pracy.

Dziękuję Mojej Rodzinie oraz bliskim mi osobom za duchowe wsparcie.

Spis treści

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Wstęp.....	5
1. Zjawisko kawitacji.....	6
1.1. Istota kawitacji.....	6
1.2. Występowanie zjawiska kawitacji	9
2. Zjawisko erozji kawitacyjnej	13
2.1. Krzywa erozji	13
2.2. Czynniki erozyjne	15
2.3. Analiza wyników Międzynarodowego Testu Erozji Kawitacyjnej	18
3. Wpływ technologii na właściwości stali austenitycznych	21
3.1. Wpływ azotowania na właściwości stali austenitycznych	21
3.2. Wpływ nadtapiania na właściwości stali austenitycznych.....	34
4. Wpływ technologii materiałowych na przebieg erozji stali austenitycznych	45
4.1. Erozja kawitacyjna stali austenitycznych.....	45
4.2. Wpływ azotu na odporność kawitacyjną stali austenitycznych.....	52
4.3. Erozja kawitacyjna nadtapianych laserowo stali austenitycznych	67

CZĘŚĆ BADAWCZA

5. Teza i cel pracy.....	70
6. Azotowanie jarzeniowe.....	72
7. Nadtapianie laserowe.....	74
8. Badania składu chemicznego	76
8.1. Badanie składu chemicznego materiału referencyjnego.....	76
8.2. Badanie składu chemicznego warstw naazotowanych	79
8.3. Badania składu chemicznego warstw przetopionych.....	85
8.4. Badanie składu chemicznego warstw multipleksowych	91

9. Badania metalograficzne	94
9.1. Badania metalograficzne warstw naazotowanych	94
9.2. Badania metalograficzne warstw przetopionych	95
9.3. Badania metalograficzne warstw multipleksowych	97
10. Badania dyfrakcyjne.....	99
10.1. Badania dyfrakcyjne materiału referencyjnego	99
10.2. Badania dyfrakcyjne warstw naazotowanych	99
10.3. Badania dyfrakcyjne warstw przetopionych	101
11. Badania właściwości mechanicznych	104
11.1. Właściwości sprężysto-plastyczne warstw naazotowanych	104
11.2. Właściwości sprężysto-plastyczne warstw przetopionych	105
11.3. Właściwości sprężysto-plastyczne warstw multipleksowych	106
12. Badania kawitacyjne.....	109
12.1. Badania kawitacyjne na stanowisku z wirującą tarczą	109
12.2. Badania kawitacyjne na stanowisku magnetostrykcyjnym	117
13. Omówienie wyników.....	124
14. Wnioski	127
Bibliografia	128

Spis materiałów użytych w pracy

	PN-EN	UNS*	AISI*
NW1 (stal narzędziowa do pracy na zimno)	107CrV3	-	A681 (L2)
304 (kwasoodporna stal austenityczna)	X5CrNi18-10	S30400	304
304L (kwasoodporna stal austenityczna)	X2CrNi19-11	S30403	304L
316L (kwasoodporna stal austenityczna)	X2CrNiMo17-12-2	S31603	316L
321 (kwasoodporna stal austenityczna)	X6CrNiTi18-10*	S32100	321
S31803 (stal nierdzewna duplex)	X2CrNiMoN22-5-3	S31803	F51 (329LN)
S32760 (stal nierdzewna super duplex)	X2CrNiMoCuWN25-7-4	S32760	F55 (A182 / A276 / A479)

* Odpowiednikiem stali 1H18N9T (PN-71/H-86020) jest stal X6CrNiTi18-10.

ODNOŚNIKI:

[1] Strona internetowa (aktualna na dzień 11.10.2013 r.):

http://www.investa.pl/oferta/stal_nierdzewna_poradnik_tabela_gatunkow.html

[2] Strona internetowa (aktualna na dzień 11.10.2013 r.):

<http://www.search-document.com/pdf/3/9/x10crni18-8.html>

[3*] Strona internetowa (aktualna na dzień 11.10.2013 r.):

http://multiservice.com.pl/pl/dane_techiczne/560.html

[4] Strona internetowa (aktualna na dzień 11.10.2013 r.):

http://sagarsteelcentre.b2b.sulekha.com/f51-duplex-stainless-steel_product_497691

[5] Strona internetowa (aktualna na dzień 11.10.2013 r.):

<http://www.multistal.pl/go.live.php/DE-H392/nw112210.html>

[6] Strona internetowa (aktualna na dzień 11.10.2013 r.):

<http://www.f55superduplex.co.uk>

Wstęp

Obecnie wiele uwagi w zakresie inżynierii materiałowej skoncentrowanej jest na poszukiwaniu optymalnych parametrów nowoczesnych technologii materiałowych. Celem powyższego jest chęć zbadania ich przydatności w konkretnych zastosowaniach przemysłowych. Obserwowany trend w nauce ma miejsce z uwagi na ciągle poszukiwania innowacyjnych rozwiązań zarówno w obrębie aktualnie stosowanych technologii, jak również w świetle nowych odkryć.

Wśród nowoczesnych technologii materiałowych można wymienić zarówno laserowe nadtapianie, a także procesy niskotemperaturowego azotowania tworzyw metalowych. Operacje obróbki cieplnej oraz cieplno-chemicznej mają na celu wytworzenie warstwy wierzchniej o szczególnych właściwościach, różniących się od rdzenia materiału. Istotną zaletą ich stosowania jest zachowanie spójności warstwy z materiałem podłoża. Możliwości modyfikacji tworzyw metalowych dokonywanych z wykorzystaniem powyższych operacji, zdają się być nieograniczone. Niemniej wpływ obróbki cieplnej czy też cieplno – chemicznej, może być dwojaki i tu zdaje się być nadzwyczaj istotny dobór parametrów obróbki.

W niniejszej pracy dokonano analizy wpływu dwóch technologii materiałowych, a mianowicie nadtapiania laserowego oraz niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego na właściwości uzyskiwanych warstw. Poza tym, przeprowadzono badania w zakresie przydatności owych technologii w aspekcie odporności kawitacyjnej.

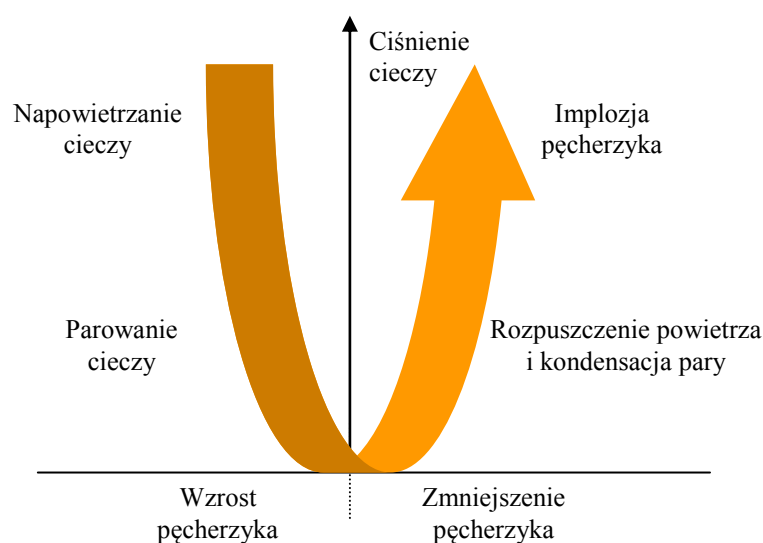
Ponadto, w pracy przeprowadzono całkowicie innowacyjne rozwiązanie polegające na połączeniu obu technologii prowadzących w efekcie do uzyskiwania nieznanych dotąd warstw multipleksowych.

1. Zjawisko kawitacji

1.1. Istota kawitacji

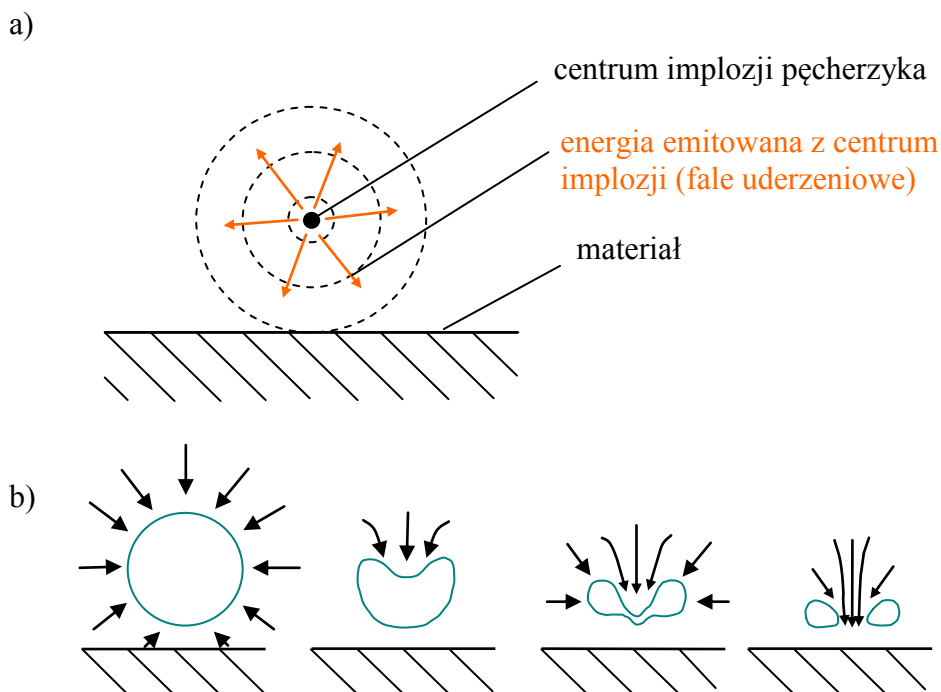
Kawitacja jest terminem używanym do opisu zjawiska obejmującego: zarodkowanie, wzrost i implozję pary, gazu bądź mieszaniny parowo-gazowej wypełniającej pęcherzyki lub inne obszary zamknięte (kawerny). Pęcherzyki tworzą się w cieczy, kiedy jej ciśnienie statyczne spada poniżej wartości prężności pary cieczy w bieżącej temperaturze. Przeniesienie pęcherzyków do obszaru o wystarczająco wysokim ciśnieniu skutkuje ich gwałtowną implodującą.

Na rys. 1.4 zaprezentowano wpływ ciśnienia cieczy na poszczególne etapy związane z rozwojem bądź implozją pęcherzyka kawitacyjnego. W sytuacji, gdy lokalne ciśnienie w cieczy jest wystarczająco obniżone, rozpuszczone powietrze w cieczy wydostaje się z roztworu. W tym procesie powietrze dyfunduje przez ściankę pęcherzyka do jego wnętrza. Dalsze obniżenie ciśnienia w cieczy skutkuje osiągnięciem wartości ciśnienia parowania. W tym punkcie ciecz zaczyna parować i pęcherzyki zaczynają wypełniać się parą. W sytuacji, gdy ten rodzaj pęcherzyka jest poddany wzrostowi ciśnienia, rozwój pęcherzyka zostaje zatrzymany, a następnie pęcherzyk zaczyna się zmniejszać. Pęcherzyki znikają z powodu rozpuszczenia powietrza i kondensacji pary. Pęcherzyk wypełniony głównie parą i poddany bardzo gwałtownemu wzrostowi ciśnienia, imploduje gwałtownie. Implozja jest mniej gwałtowna jeśli ilość gazu w pęcherzyku jest znaczna, co wymaga stosunkowo powolnego zarodkowania pęcherzyka [1].



Rys. 1.4. Proces kawitacji (wyk. na podstawie [1])

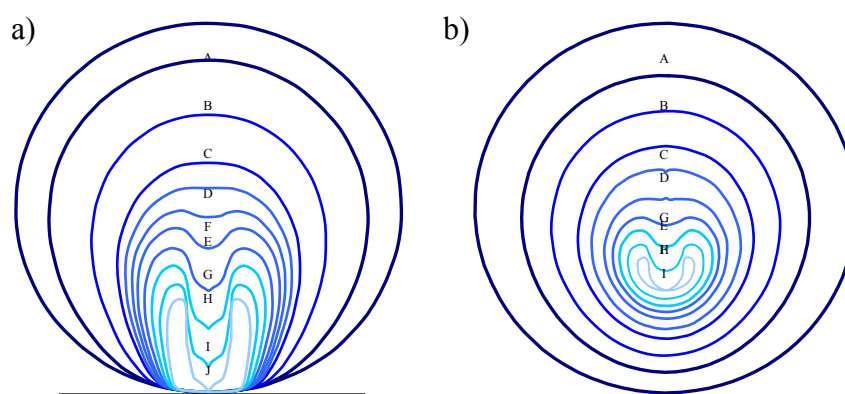
W procesie kawitacji nagły zanik pęcherzyka kawitacyjnego może więc następować wskutek różnicy ciśnień, tzn. w trakcie przemieszczania się z obszaru o obniżonym ciśnieniu do obszaru o ciśnieniu podwyższonym. Na rys. 1.5, zaprezentowano schematycznie dwa główne mechanizmy implozji pęcherzyków kawitacyjnych. Pierwszy z mechanizmów dotyczy sytuacji, w której zapaść pęcherzyka jest symetryczna. Symetryczna implozja emituje falę uderzeniową na otaczającej cieczy (rys. 1.5a). Drugi z mechanizmów występuje, gdy pęcherzyk jest w pobliżu bądź w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią, co skutkuje jego asymetryczną deformacją (rys. 1.5b). Oscylacje pęcherzyka prowadzą do jego penetracji przez otaczającą ciecz, na skutek czego, oprócz emisji fali uderzeniowej powstaje dodatkowy efekt w postaci mikrostrzałki kumulacyjnej skierowanej do ścianki ograniczającej przepływ [1, 2].



Rys. 1.5. Mechanizmy powstające w trakcie erozji kawitacyjnej: fala uderzeniowa (a), mikrostrzałka kumulacyjna (b) (wyk. na podstawie [1, 2])

Stwierdzono, iż każdy z przedstawionych mechanizmów nie działa niezależnie. Implozja w obłoku kawitacyjnym oddziałuje na pozostałe pęcherzyki, prowadząc do kolejnych implozji i w efekcie zapaści chmury kawitacyjnej [1, 2]. Konsekwencją są wzmożone oddziaływania pęcherzyków przylegających bądź występujących w pobliżu powierzchni materiału [1]. W pracy [3] potwierdzono, iż nałożenie fali uderzeniowej na implozję pęcherzyka może skutkować wzrostem parametrów

charakteryzujących implozję [4]. Fakt ten wydaje się szczególnie istotny, ponieważ w procesie kawitacji wytwarzana jest często ogromna ilość pęcherzyków. Badania przedstawione w pracy [5] dowiodły również, iż sposób deformacji (rys. 1.6) oraz prędkość implozji pęcherzyka kawitacyjnego w poszczególnych fazach, uzależniona jest od jego odległości od powierzchni ograniczającej przepływ (tab. 2). Niniejsze obliczenia, wskazują także na możliwość zmiany parametrów charakteryzujących kawitację.



Rys. 1.6. Przebieg implozji sferycznego pęcherzyka kawitacyjnego zgodnie z obliczeniami Plesseta i Chapmana: (a) przylegającego do powierzchni, (b) będącego w odległości połowy promienia początkowego od powierzchni (wyk. na podstawie [5])

Tabela 2. Prędkość implozji sferycznego pęcherzyka kawitacyjnego w poszczególnych fazach: a) przylegającego do powierzchni, b) będącego w odległości połowy promienia początkowego od powierzchni ograniczającej przepływ [5]

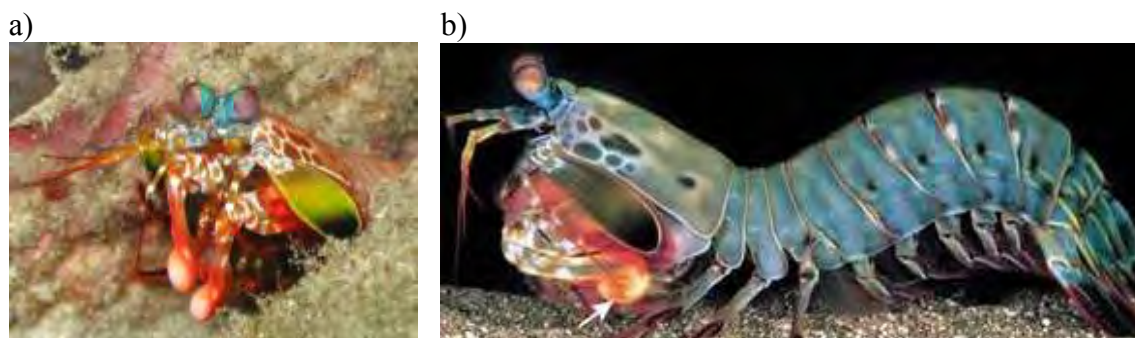
a)	Kształt	Czas [μs]	Prędkość [m/sek.]	b)	Kształt	Czas [μs]	Prędkość [m/sek.]
	A	0,63	7,7		A	0,725	10
	B	0,885	19		B	0,875	17
	C	0,986	42		C	0,961	35
	D	1,013	65		D	0,991	53
	E	1,033	100		E	1,016	94
	F	1,048	125		F	1,028	142
	G	1,066	129		G	1,036	160
	H	1,082	129		H	1,044	165
	I	1,098	128		I	1,050	170
	J	1,119	128				

Większą prędkość implozji oraz jej ciągły wzrost w poszczególnych fazach uzyskano w trakcie zapaści pęcherzyka sferycznego, będącego w odległości równej

połowie jego początkowego promienia (rys. 1.6b). Implikuje to, iż prędkość mikrostrzałki kumulacyjnej zwiększa się w miarę zbliżania do powierzchni, a także, iż większa wartość uzyskiwana jest w przypadku pęcherzyka będącego w niewielkiej odległości od ciała stałego [5].

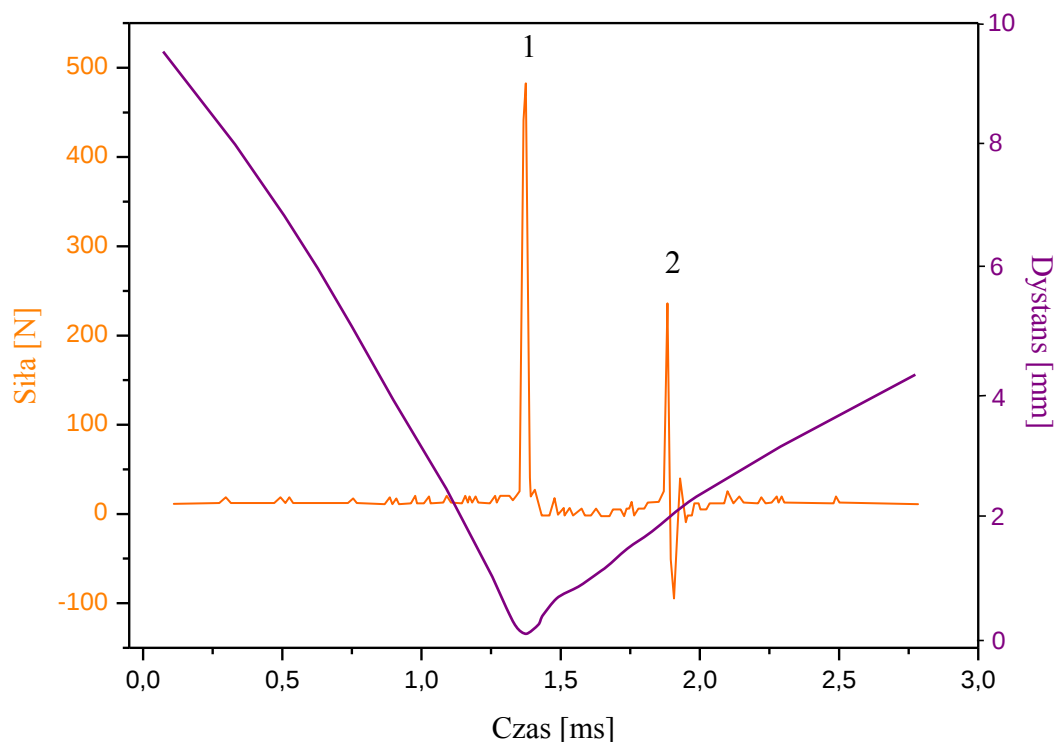
1.2. Występowanie zjawiska kawitacji

W wyniku ewolucji Ziemi i utworzenia warunków niezbędnych do powstania życia, ewoluowały zdumiewające swą różnorodnością organizmy. Niektóre z tych organizmów potrafią generować kawitację. Dla przykładu zaprezentowano krewetkę (z ang. *mantis shrimp*), którego para drapieżnych przydatków inicjuje powyższe zjawisko (rys. 1.8). Kawitacja wytwarzana jest w obszarze pomiędzy piętą ustonoga a uderzaną powierzchnią. Atak kończyną skutkuje przemieszczaniem się przyległych pól przepływu o drastycznie różnych szybkościach, co w ich połączeniu, generuje obszary o niskim ciśnieniu. W warunkach tych dochodzi do utworzenia pęcherzyków kawitacyjnych, które następnie implodując, wywołują powstanie obciążeń kawitacyjnych oddziałujących na powierzchnie materiału.



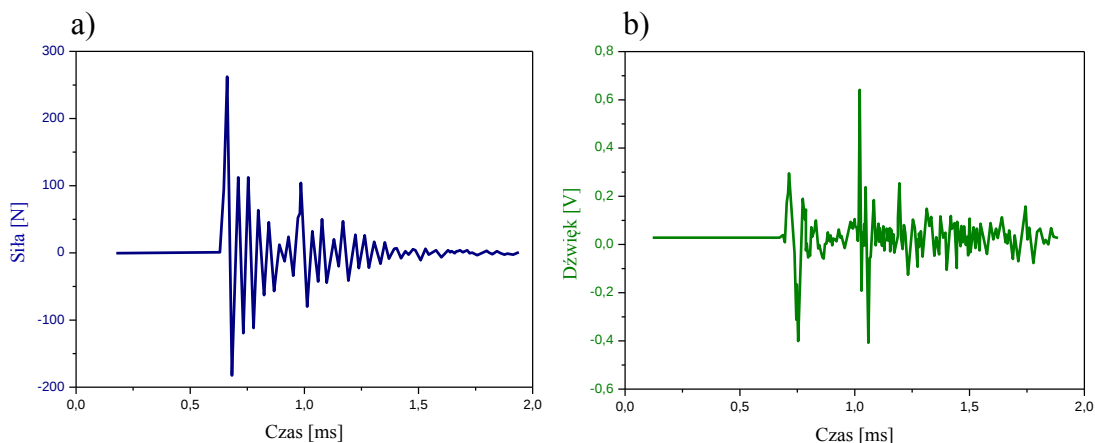
Rys. 1.8. Drapieżne przydatki: a) z przodu [6], b) z profilu [7]

Na rys. 1.9 zaprezentowano wyniki badań uzyskane w pracy [7]. Rezultaty odnoszą się do sytuacji, w której zarejestrowane piki są konsekwencją uderzenia pojedynczą kończyną o materiał. Pierwszy pik jest wynikiem uderzenia kończyny o powierzchnie materiału, zaś drugi pik odpowiada sile wygenerowanej podczas oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na materiał. W literaturze [7] podano, iż wartości generowanych sił mieszczą się w zakresie od 400 do 1501 N podczas uderzenia kończyną, a w przypadku obciążeń kawitacyjnych dochodzą do 504 N.



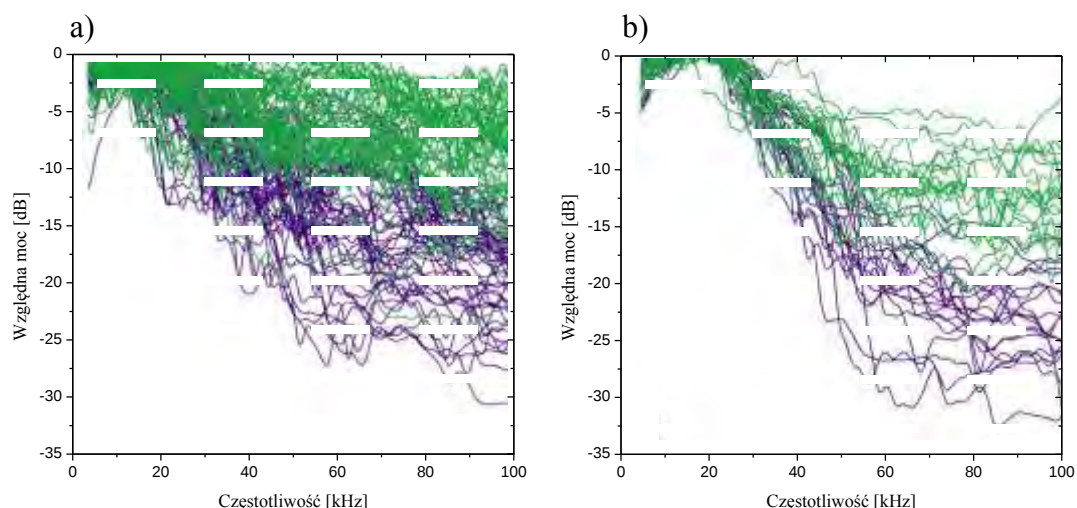
Rys. 1.9. Ruch kończyny i generowana siła. Pięta drapieżnego przydatku zbliżająca się do czujnika siły (kolor fioletowy, prawa oś y) i generowana siła (kolor pomarańczowy, lewa oś y) podczas uderzenia (pik 1) i w trakcie implozji pęcherzyków kawitacyjnych (pik 2) (wyk. na podstawie [7])

Poza tym każde uderzenie generowało dwa piki, zarówno w danych dotyczących siły, jak i w danych akustycznych, niezależnie od kształtu uderzanej powierzchni (rys. 1.10).



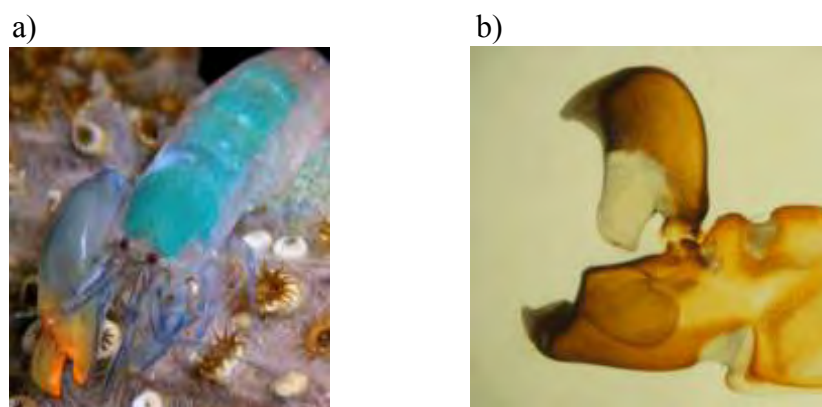
Rys. 1.10. Typowy rozkład siły (a) i dźwięku (b) obserwowany w trakcie uderzenia pojedynczą kończyną. Nieznaczne przesunięcie w synchronizacji danych jest spowodowane koniecznością dotarcia fal dźwiękowych do hydrofonu, który umieszczono kilka centymetrów od czujnika siły (wyk. na podstawie [7])

Analiza spektralna mocy wykazała, iż drugie w kolejności piki akustyczne zawierały więcej energii przy wyższych częstotliwościach (powyżej 40 kHz) aniżeli pierwsze piki niezależnie od kształtu powierzchni doświadczalnej (rys. 1.11). Dodatkowo w paśmie ultradźwiękowym (powyżej 20 kHz) drugie w kolejności piki charakteryzowały się stałą wartością przy istniejącym źródle kawitacji [7].



Rys. 1.11. Porównanie względnej mocy pomiędzy pierwszymi (kolor fioletowy) i drugimi pikami akustycznymi (kolor zielony), nagranyymi w trakcie uderzenia trójosiowego czujnika siły. Zakrzywiona powierzchnia (a) oraz płaska (b) dały podobne rozkłady widm (wyk. na podstawie [7])

Powyższy fakt występowania fali akustycznej podczas implozji obłoku kawitacyjnego, wykorzystywany jest przez inny gatunek krewetki (z ang. *snapping shrimp*) (rys. 1.12a). Wyjątkowa budowa anatomiczna tych organizmów pozwala na raptowne wygenerowanie spadku ciśnienia w wodzie morskiej w obszarze lokalnym (poniżej wartości prężności pary). Ma to miejsce z uwagi na umiejętność wytwarzania strumienia wody o znacznej szybkości, podczas gwałtownego zamykania szczypiec (rys. 1.12b). Powstały obłok kawitacyjny implodując emituje dźwięk, który prowadzi do ogłuszenia, a niekiedy nawet do bezpośredniej śmierci ofiary.



Rys. 1.12. Obraz krewetki (a) wraz ze szczypcami generującymi zjawisko kawitacji (b) [8]

Działalność człowieka także przyczynia się do wytwarzania zjawiska kawitacji. Kawitacja może mieć użyteczne zastosowanie w przemyśle militarnym. Torpedy kawitacyjne poruszając się w otoczeniu pęcherzyków kawitacyjnych zmniejszających opór ośrodka, osiągają większe szybkości w środowisku ciekłym. Zwiększa to, zarówno skuteczność ich działania, jak i ogranicza czas do wykonania manewru wrogiej jednostki. W łodziach podwodnych stanowi też problem, z uwagi na efekt szumu kawitacyjnego generowanego przez śrubę okrętową, co może prowadzić do wykrycia jednostki. Obecnie sprawia to konieczność stosowania wymyślnych śrub pozwalających zredukować emisję szumu i utrudnić zlokalizowanie okrętu [9]. Zjawisko kawitacji może być wykorzystywane również w: zabiegach oczyszczania powierzchni, dyspergowania cząsteczek w cieczy, wytwarzaniu emulsji, cięciu materiałów, dezintegracji osadów czynnych, intensyfikacji produkcji biogazu z osadów ściekowych [10, 11], zamianie energii mechanicznej w ciepłą (pompy hydrosoniczne) [12].

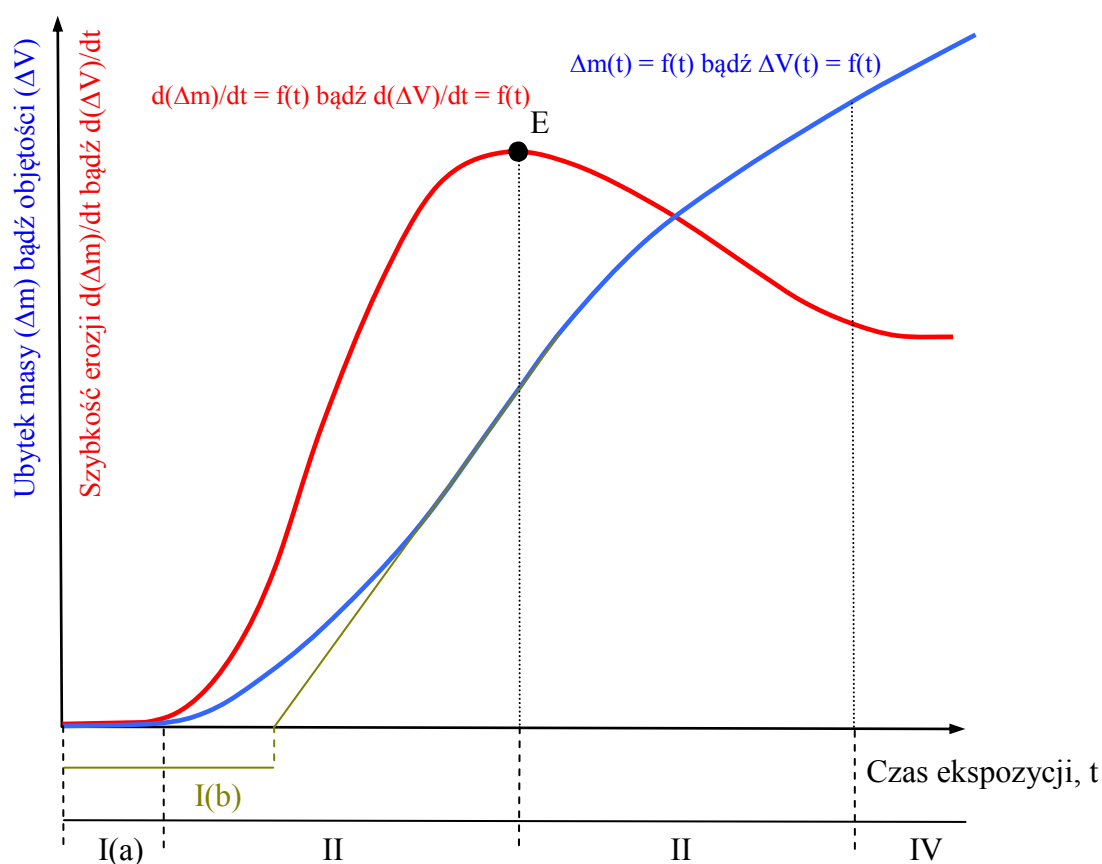
Nie należy jednak zapominać, iż kawitacja jest najczęściej ubocznym procesem wpływającym na spadek wydajności urządzeń, a także mogącym prowadzić do ich awarii w trakcie pracy. Interesujące przykłady uszkodzeń w praktyce przemysłowej, m.in.: powierzchni kanału przepływowego wirnika pompy, grzybka zaworu zwrotnego czy krawędzi wlotowych łopatek wirnika pompy zaprezentowano w pracy [13].

2. Zjawisko erozji kawitacyjnej

2.1. Krzywa erozji

Pojęcie erozji kawitacyjnej oznacza mechaniczną degradację materiału wskutek implozji pęcherzyków kawitacyjnych, będących w pobliżu bądź na powierzchni ciała stałego [4, 14].

Na rys. 2.1, przedstawiono typowy przebieg krzywej erozji, tj. ubytku materiału w czasie oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na powierzchnię ciała stałego.



Rys. 2.1. Przykładowy przebieg erozji kawitacyjnej: krzywa erozji; krzywa szybkości erozji w funkcji czasu (t) (wyk. na podstawie [15])

Zaprezentowaną krzywą erozji można podzielić na kilka charakterystycznych etapów:

I(a) – okres inkubacji: ubytki masy materiału są znikome i praktycznie niemierzalne [15, 16, 17]. W tym czasie materiał akumuluje energię, występują zmiany powierzchniowe w postaci mikropęknięć i odkształceń plastycznych widocznych pod mikroskopem [4, 17-19, 20, 21].

Zauważalne jest zmatowienie powierzchni, będące dowodem występowania lokalnych odkształceń trwałych [15]. Materiał ulega lokalnym przemianom strukturalnym, np. w metalach ciągliwych utwardzeniu przez zgniot [15, 16, 22]. Szybkość erozji jest pomijalnie mała w stosunku do jej przyszłej ewolucji [15].

I(b) – okres inicjacji: obejmuje zakres inkubacji i początek etapu wzmożonego niszczenia. Obszar ten wyznacza punkt przecięcia osi czasu z prostą styczną do krzywej erozji w punkcie jej największego nachylenia. W okresie inkubacji, a także względnie w okresie inicjacji warunki doprowadzenia energii do materiału są stałe. Energia uderzenia zużywana jest przede wszystkim na podwyższenie energii wewnętrznej materiału, tj. zmianę stanu i naprężeń wewnętrznych [15]. Na tym etapie, dochodzi niemniej do rozwoju mikropęknięć i rozpoczyna się proces wykruszania cząstek materiału.

II – okres wzmożonego niszczenia: ubytki materiału są mierzalne, wżery kawitacyjne ulegają powiększeniu. Powierzchnia staje się chropowata w wyniku wykruszania cząstek materiału. W tym okresie szybkość erozji ulega zwiększeniu, osiągając wartość maksymalną w punkcie E.

III – okres osłabionego niszczenia: wzrost wżerów kawitacyjnych, widoczny spadek szybkości erozji spowodowany zwiększeniem nierówności i częściowym wypełnieniem wżerów cieczą.

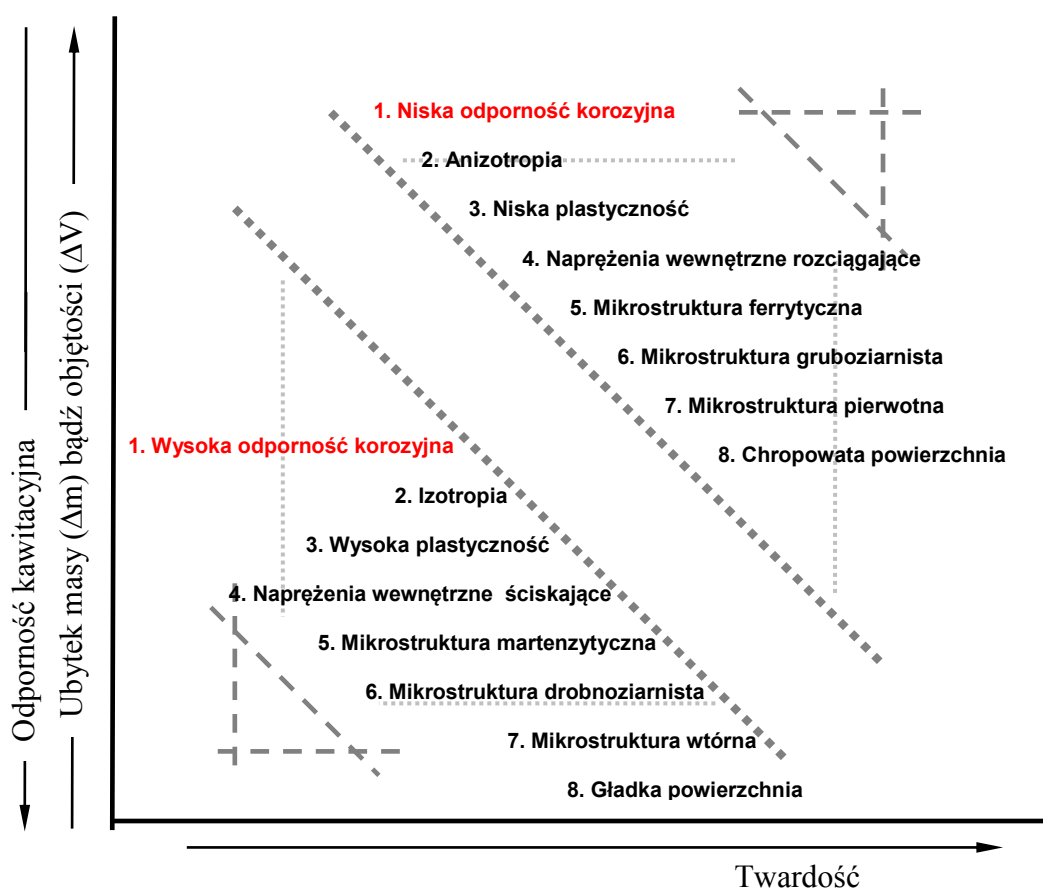
IV – okres ustalonego niszczenia: prawie stała szybkość ubywania masy wynikająca z niezmienniej struktury geometrycznej powierzchni [4].

Opisany przebieg zjawiska najczęściej obserwuje się na stanowisku magnetostrykcyjnym. Inne warunki, np. w trakcie kawitacji przepływowej, mogą spowodować odmienny sposób niszczenia materiału [23]. Należy zwrócić również uwagę, iż ocena dokonywana w warunkach laboratoryjnych, nie zawsze jest zbieżna z zachowaniem materiału w warunkach rzeczywistych. Przyczyna tkwi w reakcji materiału na zmiany poziomu, postaci i liczby impulsów ciśnienia pochodzących z implozji pęcherzyków kawitacyjnych [23]. Proponowana ocena, ze względu na ograniczenia nie dostarcza żadnych informacji o wpływie poszczególnych czynników na przebieg erozji kawitacyjnej. Problem ten jest nadzwyczaj istotny, ponieważ często urządzenia w rzeczywistych warunkach pracy poddawane są różnym obciążeniom kawitacyjnym. W przypadku wielu materiałów, np. śruby okrętowej

pracującej w nierównomiernym polu prędkości za kadłubem statku, można w jednym elemencie wyróżnić kilka typów kawitacji [24], co przekłada się na inne wartości obciążeń oddziałujących na eksploatowany materiał.

2.2. Czynniki erozyjne

Erozja kawitacyjna tworzyw metalowych zależy od wielu czynników, do których zalicza się: rodzaj i stan materiału, typ i natężenie kawitacji oraz rodzaj i stan cieczy ze szczególnym uwzględnieniem jej aktywności chemicznej. Na rys. 2.2 przedstawiono poglądowo wpływ czynników materiałowych na proces erozji.



Rys. 2.2. Wpływ własności materiałowych na ich odporność kawitacyjną [23]

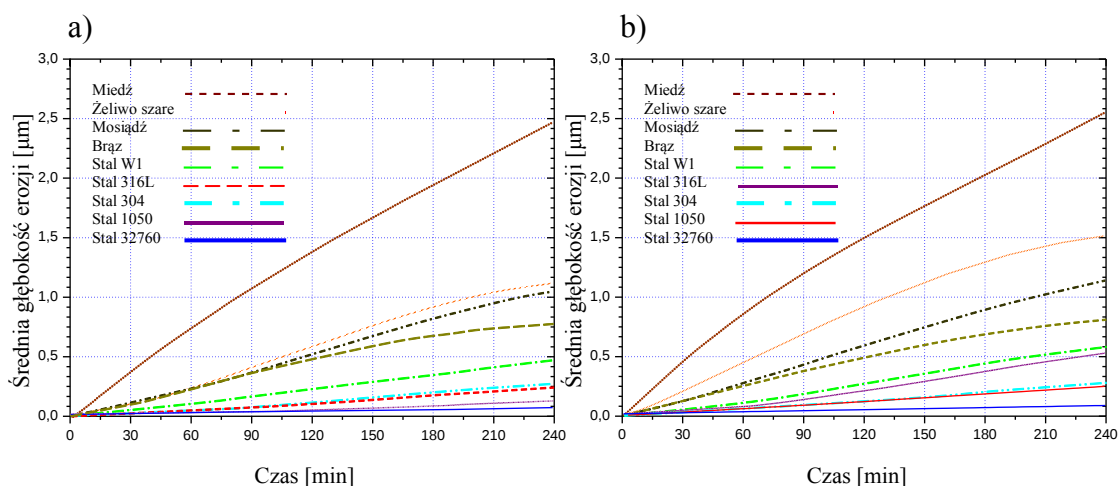
Z przedstawionej zależności wynika, iż materiały charakteryzujące się optymalnymi właściwościami mechanicznymi, odpornością na korozję, jednorodną i drobnoziarnistą mikrostrukturą oraz ograniczoną liczbą defektów wykazują wysoką odporność na obciążenia kawitacyjne [23].

Oprócz czynników materiałowych istotną rolę odgrywają parametry związane z kawitacją. W pracach [15, 25] zwrócono uwagę, iż degradacja materiału w znacznej mierze zależy od natężenia procesu. Badania zawarte w opracowaniu [15] ujawniły, iż wzrost liczby impulsów o dużej amplitudzie świadczy o wzroście natężenia kawitacji i zwiększonym zagrożeniu erozją. Analiza rozkładu impulsów ciśnienia wykazała, iż uszkodzenie tworzywa metalowego w warunkach kawitacji zachodzi głównie przy obciążeniu przekraczającym pewną wartość graniczną, która zależy od właściwości materiału. Implozja chmury kawitacyjnej może poprzez wielkość dostarczonej energii przyczyniać się do innej reakcji tworzywa metalowego. W opracowaniach [15, 26] zwrócono uwagę, iż zdolność materiału do umocnienia i przenoszenia obciążeń kawitacyjnych zależy od natężenia kawitacji. Zaobserwowano, iż różnice w wartościach natężenia kawitacyjnego, mogą skutkować zmianą grubości warstwy utwardzonej, jak i jej stopniem zgniotu. Poza istotnym wpływem wielkości obciążenia kawitacyjnego na degradację materiału wpływ ma również rodzaj kawitacji. W pracy [27] dowiedziono, iż zmiana typu kawitacji może tak samo jak wielkość natężenia, prowadzić do zmian jakościowych i ilościowych zachodzących w materiale. Fakt ten wydaje się oczywisty, gdyż zmiana rodzaju kawitacji zawsze warunkuje zmianę rozkładu obciążeń kawitacyjnych oddziałujących na powierzchnię tworzywa metalowego.

Przy uwzględnianiu czynników erozyjnych istotną funkcję odgrywa także środowisko ciekłe. Wpływ fazy ciekłej na erozję kawitacyjną jest określony przez skład chemiczny, temperaturę, zawartość gazu, wartość pH, lepkość oraz przewodnictwo. Najważniejsza jest jednak chemiczna aktywność cieczy, która stymuluje skutek procesu niszczenia tworzyw metalowych. Wzajemne połączenie oddziaływania obciążeń kawitacyjnych i procesu korozji przyspiesza znacząco występowanie i stopień uszkodzeń [23, 28]. W pracy [28] zwrócono uwagę, iż w środowisku morskim wiele elementów, takich jak wirniki pomp czy zawory, narażone są na synergiczne oddziaływanie zarówno procesu erozyjnego, jak i korozyjnego, w warunkach obciążeń kawitacyjnych. Brak addytywnego związku pomiędzy procesami komplikuje ocenę wpływu poszczególnych procesów. Natura współdziałania jest określona przez wiele czynników, z których do ważniejszych należą, m. in.: pasywacja powierzchni tworzywa

metalowego i jego stan metalurgiczny, znaczenie dyfuzji rozpuszczonego tlenu, przyleganie produktów korozji, obecność agresywnych jonów i natężenie kawitacji.

Na rys. 2.3 zestawiono uzyskane wyniki badań erozji kawitacyjnej dla licznej grupy materiałów w różnych środowiskach.



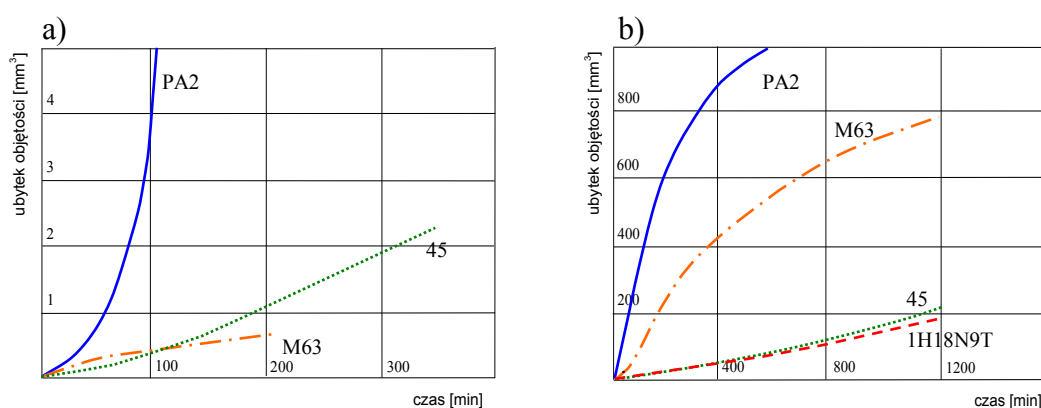
Rys. 2.3. Średnia głębokość erozji w funkcji czasu dla różnych stopów poddanych kawitacji w: (a) wodzie destylowanej, (b) roztworze 3,5% NaCl w temperaturze 23 °C (wyk. na podstawie [28])

Dodatkowe badania korozyjne stopów przeprowadzone w pracy [28] pozwoliły na wyselekcjonowanie wpływu erozji, korozji oraz erozji/korozji na uzyskane wyniki podczas badań kawitacyjnych. Zgodnie z przedstawionymi zależnościami (rys. 2.3) wykazano, iż wpływ poszczególnych procesów na erozję kawitacyjną analizowanych stopów w środowisku symulowanej wody morskiej był różny. Wskazano, iż proces korozji oraz synergiczne oddziaływanie korozji/erozji w przypadku: stali miękkiej, zeliwa szarego oraz stali narzędziowej, w znaczny sposób wpływa na spadek odporności kawitacyjnej wyżej wymienionej grupy tworzyw metalowych. W przypadku miedzi i jej stopów oddziaływanie procesu korozyjnego czy też efektu synergicznego erozji/korozji było nieznaczne. W trzeciej grupie materiałów, do których zaliczono stale nierdzewne nie zanotowano zaś żadnego wpływu zarówno korozji, jak i synergicznego oddziaływania w/w procesów.

2.3. Analiza wyników Międzynarodowego Testu Erozji Kawitacyjnej

Poniżej przedstawiono wybrane wyniki Międzynarodowego Testu Erozji Kawitacyjnej (ICET) organizowanego w latach 80-tych i 90-tych ubiegłego stulecia. Koordynatorem prowadzonych badań był Instytut Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk (IMP PAN) w Gdańsku. Próbki poddane analizie przygotowano w identyczny sposób w IMP PAN, a następnie rozesłano do ośrodków badawczych. W teście wykorzystano 20 różnych stanowisk do badań erozji kawitacyjnej, obejmując zasięgiem 14 laboratoriów na całym świecie [29, 30].

Na rys. 2.4 zaprezentowano krzywe erozji uzyskane na stanowisku z wirującą tarczą dla następujących materiałów: stopu aluminium (PA2), mosiądzu (M63), stali normalizowanej (45). Zaprezentowane rezultaty uzyskano w Centrum Badań Naukowych Statków (CSSR) w Chinach oraz w IMP PAN. W tab. 3 zestawiono parametry techniczne oraz operacyjne poszczególnych stanowisk badawczych.



Rys. 2.4. Przebieg krzywych erozji: a) Centrum Badań Naukowych Statków w Wuxi, Chiny; b) Instytut Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku, Polska [29]

Jak wynika z przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 2.4, nie ma możliwości uszeregowania materiałów pod względem ich odporności na erozję kawitacyjną. Różnice w wartościach parametrów technicznych i operacyjnych stanowisk badawczych, które zamieszczono w tab. 1, spowodowały znaczną zmianę przebiegu erozji kawitacyjnej na powierzchni analizowanych materiałów.

Tabela 3. Dane techniczne i parametry operacyjne stanowisk badawczych [29, 31]

OŚRODEK BADAWCZY	IMP PAN	CSSR
Szybkość obrotowa tarczy	3000 obr./min.	2950 obr./min.
Prędkość obwodowa wzbudników	42,5 m/s	43 m/s
Moc silnika głównego	40 kW	30 kW
Liczba wzbudników	8	9
Rodzaj wzbudnika	sworzeń	otwór
Wymiary wzbudnika	Φ12 mm, h=8 mm	Φ16 mm
Średnie ciśnienie w komorze próbnej	1550 hPa	1030 hPa
Standardowa temperatura	20±1 °C	20~25 °C

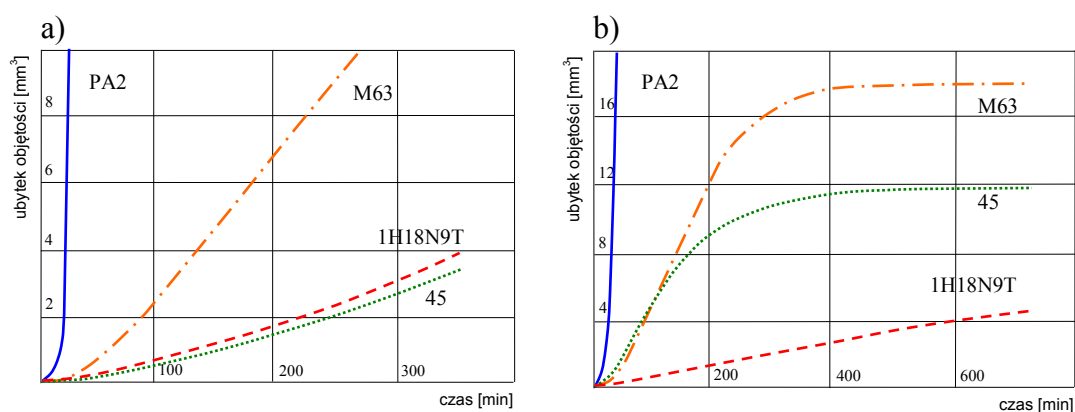
Należy przypuszczać, iż kluczowym czynnikiem odpowiedzialnym za większą szybkość erozji materiałów w IMP PAN (rys. 2.4), było zastosowanie innego typu wzbudnika kawitacyjnego. W Instytucie zastosowano rodzaj wzbudnika, którego kształt oraz geometria (tab. 3) zwiększyła zagęszczenie strefy objętej kawitacją (termin zaczerpnięty z [32]). Efektem zmiany zagęszczenia obłoku kawitacyjnego jest uzyskanie różnej wielkości powierzchni erozyjnej w poszczególnych laboratoriach (tab. 4).

Tabela 4. Wielkości powierzchni erozyjnej uzyskane na różnych stanowiskach [29]

OŚRODEK BADAWCZY	IMP PAN	CSSR
PA2	661,2 mm ²	750,0 mm ²
M63	517,6 mm ²	391,0 mm ²
45	625,8 mm ²	464,0 mm ²

Z uzyskanych rezultatów wynika, iż w IMP PAN jedynie w przypadku stopu PA2 wielkość powierzchni erozyjnej była mniejsza aniżeli w CSSR. Przyczynę należy upatrywać we właściwościach materiałowych. Stop aluminium charakteryzuje się ekstremalnie niską twardością oraz najniższymi właściwościami wytrzymałościowymi w stosunku do pozostałych materiałów. Stąd w przypadku stopu PA2 niższe wartości obciążeń kawitacyjnych na stanowisku badawczym w CSSR, okazały się skuteczne na większym obszarze jedynie w sytuacji zastosowania tego stopu.

Wyniki Międzynarodowego Testu Erozji Kawitacyjnej (ICET) uzyskane na stanowisku magnetostrykcyjnym także wykazały odmienny przebieg krzywych erozji (rys. 2.5). Na Uniwersytecie w Cape Town, mimo zastosowania mniejszej odległości końcówki koncentratora od powierzchni materiału oraz znacznie większej amplitudy sprzyjającej procesom dyfuzji (tab. 5), stopień uszkodzenia materiału był mniejszy.



Rys. 2.5. Przebieg krzywych erozji: a) Uniwersytet w Cape Town, Rondebosch, Republika Południowej Afryki; b) Uniwersytet w Hull, Wielka Brytania [29]

Tabela 5. Parametry stanowisk wibracyjnych [29, 33]

	Moc [W]	Częstotliwość [kHz]	Amplituda [μm]	Wymiary próbki [mm]		Średnica końcówki koncentratora [mm]	Odległość próbki od koncentratora [mm]	Kształt koncentratora
				Φ	h			
Uniwersytet Hull	200	20	50	20-40	>5	13	0,5	walcowy
Uniwersytet Cape Town	500	20	117	14	4	10	0,35	paraboliczny

Należy przypuszczać, iż główną przyczyną uzyskanych rezultatów jest paraboliczny kształt oraz mniejsza średnica końcówki koncentratora, które spowodowały zmniejszenie rozmiarów obłoku kawitacyjnego. Oprócz tego, paraboliczny kształt koncentratora spowodował obniżenie wartości podciśnienia (w trakcie rozciągania cieczy), a także nadciśnienia (w trakcie ściskania cieczy), co skutkowało w obniżeniu liczby i wielkości impulsów osiagających wartość progową dla danego materiału. Konsekwencją zmian kawitacyjnej charakterystyki stanowiska jest zarówno zmiana wielkości powierzchni erozyjnej (tab. 6), jak również zmiana przebiegu procesu erozji dla poszczególnych materiałów (rys. 2.5).

Tabela 6. Wielkości powierzchni erozyjnej na stanowiskach magnetostrykcyjnych [29]

OŚRODEK BADAWCZY	Uniwersytet w Cape Town	Uniwersytet w Hull
PA2	91,60 mm ²	211,30 mm ²
M63	77,65 mm ²	131,30 mm ²
45	69,32 mm ²	126,10 mm ²

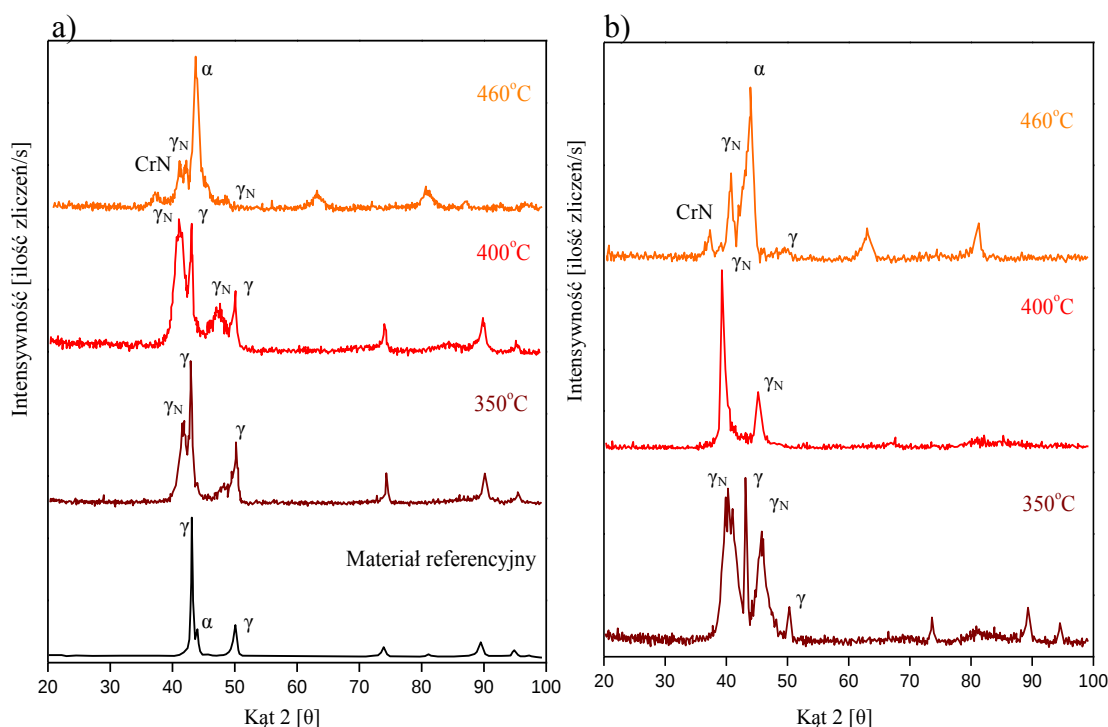
3. Wpływ technologii na właściwości stali austenitycznych

3.1. Wpływ azotowania na właściwości stali austenitycznych

Nierdzewne stale austenityczne charakteryzują się wysoką ciągliwością oraz doskonałą odpornością na korozję w wielu środowiskach. Niemniej ich niższe właściwości wytrzymałościowe w porównaniu do innych stali [34] ograniczają aplikacje tych stali w praktyce przemysłowej. Kształtowanie własności stali nierdzewnych poprzez obróbkę plastyczną jest metodą od dawna znaną i stosowaną, ale skutkuje obniżeniem ich plastyczności. Obecne metody modyfikacji właściwości stali austenitycznych, zmierzają więc w kierunku poprawy ich wytrzymałości, przy zachowaniu wysokiej ciągliwości oraz odporności korozyjnej. Wśród obróbek cieplno-chemicznych azotowanie jest efektywną technologią prowadzącą do utwardzenia warstwy wierzchniej stali austenitycznych. Niestety konwencjonalne temperatury procesu azotowania (w przybliżeniu 500 °C), prowadzą do poprawy właściwości wytrzymałościowych nierdzewnych stali austenitycznych kosztem ich odporności korozyjnej. Negatywny efekt jest wynikiem wydzielenia azotków chromu oraz wywołany przemianą fazową austenitu (γ) w ferryt (α). Niniejsze czynniki wpływają na brak ciągłości warstwy pasywnej i inicjacje procesów korozyjnych. Powyższa sytuacja wymusiła, iż obecnie wiele prac ukierunkowanych jest na stosowanie technologii niskotemperaturowego azotowania [35-38, 39]. Niższe temperatury azotowania prowadzą do wytworzenia fazy zawierającej wysokie stężenie azotu w roztworze stałym i wpływają korzystnie na odporność korozyjną stali austenitycznych [40-47, 48-51]. W literaturze faza ta nazywana jest austenitem przesyconym bądź rozszerzonym (γ_N) czy też fazą (S) [52].

W dalszej części rozdziału przedstawiono wyniki prac, w których określono wpływ technologii azotowania oraz parametrów obróbki, prowadzących do wytworzenia fazy S na mikrostrukturę i właściwości stali nierdzewnych. Poniżej zaprezentowano wyniki otrzymane w pracy [53], w której porównano rezultaty odmiennych technologii niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego (proces 1) z łukowym azotowaniem jonowym (proces 2). Obie technologie przeprowadzono z użyciem amoniaku jako gazu roboczego w stałym czasie 2 godz. Na rys. 3.1

przedstawiono wpływ temperatury azotowania stali austenitycznej AISI 304 na budowę fazową uzyskanych warstw dyfuzyjnych.



Rys. 3.1. Porównanie widm XRD warstw naazotowanych w różnych temperaturach w czasie 2 godzin: a) azotowanie jarzeniowe, b) łukowe azotowanie jonowe (wyk. na podstawie [53])

Z przedstawionych rezultatów wynika, iż nierdzewne stale austenityczne bez obróbki cieplno-chemicznej, składały się głównie z fazy austenitu oraz niewielkiej ilości martenzytu (bądź ferrytu delta) występującego w warstwie przypowierzchniowej (rys. 3.1a). W trakcie obu procesów w temperaturze 350 °C utworzona została faza austenitu rozszerzonego (γ_N). Część mikrostruktury nie uległa przesyceniu, co widoczne jest w postaci pików od fazy austenitu: γ (111) i γ (200). Silne piki od substratu wskazują, iż uzyskano warstwę naazotowaną o niewielkiej grubości. W przypadku procesu 2, zaobserwowano w temperaturze 350 °C (rys. 3.1b) wyraźne piki od fazy γ_N przesunięte w kierunku niższych kątów aniżeli po procesie 1. Niniejszy fakt świadczy o znacznym stopniu przesycenia azotem i uzyskaniu większego udziału fazy austenitu rozszerzonego (γ_N) w trakcie łukowego azotowania jonowego. Wzrost temperatury azotowania, skutkuje we wzroście intensywności pików fazy γ_N i redukcji pików γ w obu procesach. W temperaturze 400 °C piki od substratu zanikają całkowicie w procesie 2 i mikrostruktura składa się wyłącznie z austenitu azotowego (γ_N). Szerokości

połówkowe pików γ_N są szersze aniżeli piki γ implikując, iż utworzone warstwy naazotowane są bogate w defekty i w znacznej mierze naprężone. Przesunięcie pików γ_N wskazuje, że zarejestrowane stężenie azotu wzrasta ze wzrostem temperatury, przy takim samym czasie procesu. W obu procesach temperatura 400 °C nie wpłynęła na wydzielanie się azotków chromu. Wyższe temperatury w zakresie 460 °C skutkowały występowaniem zarówno azotków chromu, jak i fazy ferrytycznej, co potwierdzono także w trakcie badań metalograficznych w niniejszej pracy. W tab. 7 zestawiono wpływ temperatury azotowania na budowę fazową oraz grubości warstw dyfuzyjnych. Z przedstawionych wartości wynika, iż temperatura obróbki cieplno-chemicznej odgrywa decydującą rolę w kształtowaniu warstw dyfuzyjnych. Wykazano, iż temperatury powyżej 450 °C powodują wytworzenie warstw naazotowanych o zbliżonej budowie fazowej.

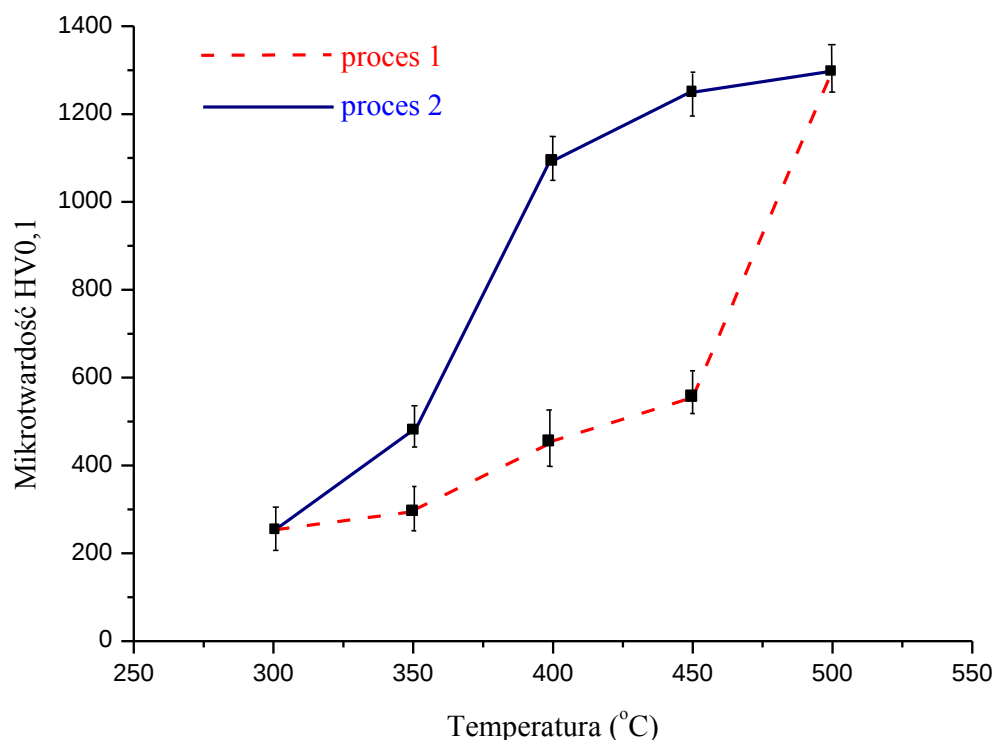
Na rys. 3.2 ukazano wpływ temperatury w trakcie procesu 1 i 2 na uzyskaną mikrotwardość. Przedstawione rezultaty implikują, iż azotowanie jarzeniowe w temperaturze powyżej 450 °C wpływa znacząco na wzrost twardości. Wyższe wartości w tym procesie są niemniej efektem wydzielania się azotków chromu. Maksymalna twardość uzyskiwana jest w zakresie temperatur 480÷500 °C [53].

Tablica 7. Wpływ temperatury w trakcie azotowania jarzeniowego oraz łukowego azotowania jonowego na grubość i budowę fazową warstw dyfuzyjnych (wykonano na podstawie [53])

Proces	Temperatura obróbki (°C)	Grubość warstwy naazotowanej (μm)	Budowa fazowa (XRD)
Azotowanie jarzeniowe (Proces 1)	350°C	1,5	$\gamma + \gamma_N$
	400°C	3	$\gamma_N + \gamma$
	460°C	15	$\gamma_N + \gamma + \text{CrN} + \alpha$
	500°C	35	$\text{CrN} + \alpha$
Łukowe azotowanie jonowe (Proces 2)	350°C	3	$\gamma_N + \gamma$
	400°C	9	γ_N
	460°C	30	$\gamma_N + \text{CrN} + \alpha$
	500°C	50	$\text{CrN} + \alpha$

Z przedstawionych zależności wynika (rys. 3.2), iż mikrotwardość wzrasta wraz ze wzrostem temperatury obróbki cieplno-chemicznej. W trakcie łukowego azotowania jonowego poniżej 500 °C uzyskano znacznie wyższe wartości aniżeli po procesie

azotowania jarzeniowego. Proces 1 prowadzi więc do uzyskania korzystniejszych rezultatów, co związane jest z większą zawartością azotu w roztworze stałym oraz z grubszymi warstwami dyfuzyjnymi [53].



Rys. 3.2. Profile mikrotwardości: a) proces 1, b) proces 2 w funkcji temperatury obróbki cieplno-chemicznej (wykonano na podstawie [53])

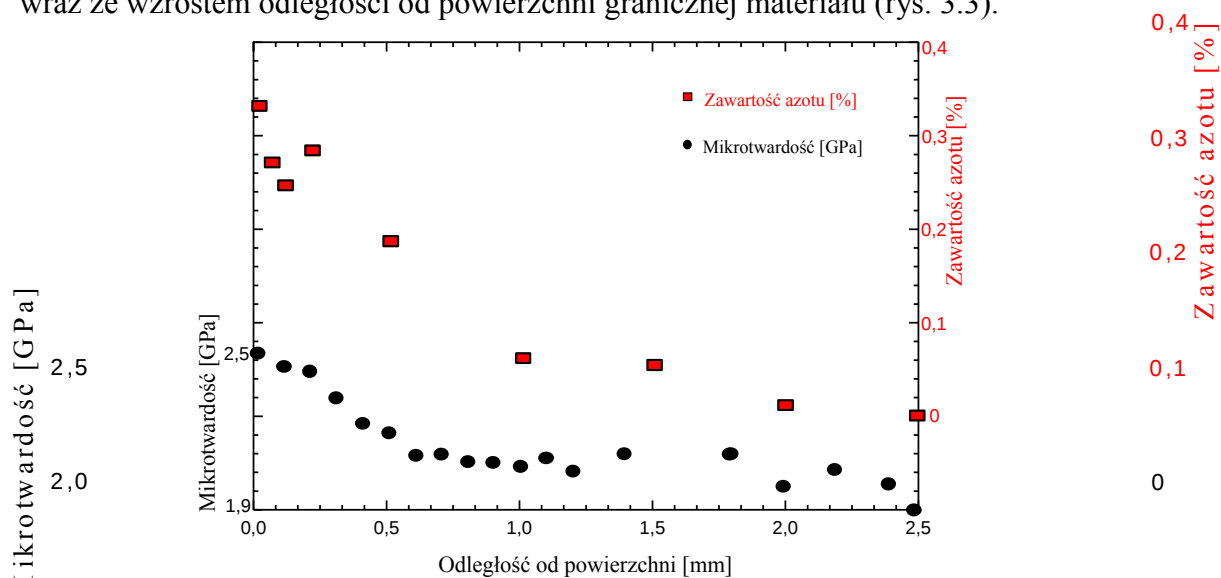
W literaturze występują także opracowania, które dowodzą, iż technologia azotowania jarzeniowego stali austenitycznych w temperaturach powyżej 400 °C, może prowadzić do uzyskania jednorodnej mikrostruktury pod względem budowy fazowej i wyższej efektywności procesu (w porównaniu z wynikami zaprezentowanymi na rys. 3.2. W pracy [56], azotowaniu jarzeniowemu poddano stal AISI 316L w temperaturze 430 °C. Obróbkę cieplno-chemiczną przeprowadzono w mieszaninie azotu i wodoru z zastosowaniem różnych czasów procesu. Odmienne czasy azotowania pozwoliły na określenie wpływu tego parametru na właściwości mechaniczne i odporność korozyjną otrzymanych warstw dyfuzyjnych. Wykazano, iż podczas obróbki cieplno-chemicznej trwającej 3,5 oraz 5 godz. otrzymano warstwy składające się jedynie z fazy S. Odnotowano przy tym, iż przyrost mikrotwardości dla czasu 3,5 godz. wyniósł 1000 HK_{0,1}, zaś dla czasu 5 godz. 1450 HK_{0,1}, co należy wiązać ze wzrostem stężenia azotu oraz grubości warstw wraz z wydłużeniem czasu azotowania.

W porównaniu z wynikami zaprezentowanymi na rys. 3.2 uzyskane rezultaty mikrotwardości dowodzą, iż zastosowanie mieszaniny gazowej wodoru i azotu może efektywnie przyczynić się do poprawy wydajności technologii azotowania jarzeniowego.

W pracy [54] szerzej omówiono wpływ azotu na właściwości mechaniczne stali austenitycznej. Stal AISI 304L poddano wysokotemperaturowemu azotowaniu gazowemu (HTGN) w mieszaninie N_2+Ar przy zmiennym ciśnieniu cząstkowym azotu (P_{N_2}). Zgodnie z prawem Sievertsa zawartość azotu zmieniała się z pierwiastkiem kwadratowym ciśnienia podczas azotowania. Dostrzeżono, iż wzrost ciśnienia cząstkowego (P_{N_2}) prowadził do wzrostu zawartości azotu zgodnie z poniższą zależnością:

$$\%N = 1,36(P_{N_2})^{1/2} \quad (3)$$

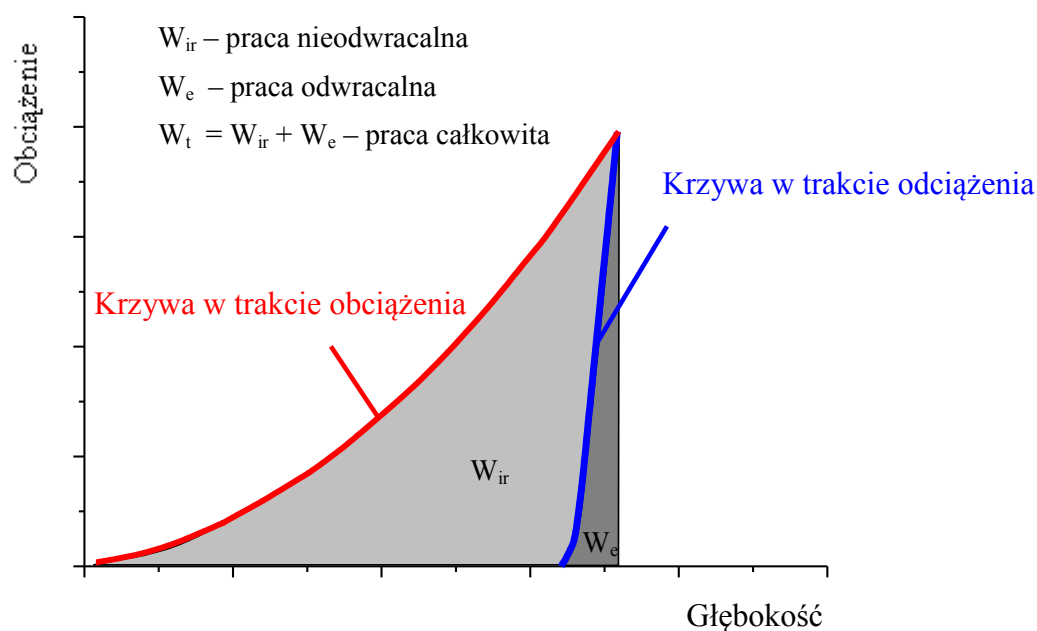
Mimo wyższych temperatur obróbki podczas HTGN, nie dostrzeżono istotnego wpływu parametru ciśnienia podczas azotowania na wielkość uzyskiwanych ziaren fazy austenitu. Badania mikrotwardości metodą Vickersa wykazały, iż monotonicznej zmianie zawartości azotu w warstwie naazotowanej towarzyszy spadek mikrotwardości wraz ze wzrostem odległości od powierzchni granicznej materiału (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Profil średniej zawartości azotu i mikrotwardości uzyskany w naazotowanej stali AISI 304L po HTGN [54]

Ponadto pomiar mikrotwardości metodą Olivera i Pharra dostarczył dodatkowych informacji o przebiegu zależności obciążenie-głębokość, na podstawie których

wyznaczono dodatkowe własności materiałowe. Poza wymienioną mikrotwardością (H), wyznaczono wartości pracy: nieodwracalnej (W_{ir}), odwracalnej (W_e) oraz całkowitej (W_t) wykonanej przez wglębnik w trakcie każdego pomiaru. Na rys. 3.4 przedstawiono schematycznie geometryczną ilustrację pracy wykonanej przez wglębnik w zakresie plastycznego i sprężystego odkształcenia w trakcie pomiaru. W tab. 8 zestawiono właściwości materiałowe uzyskane w pracy [54].



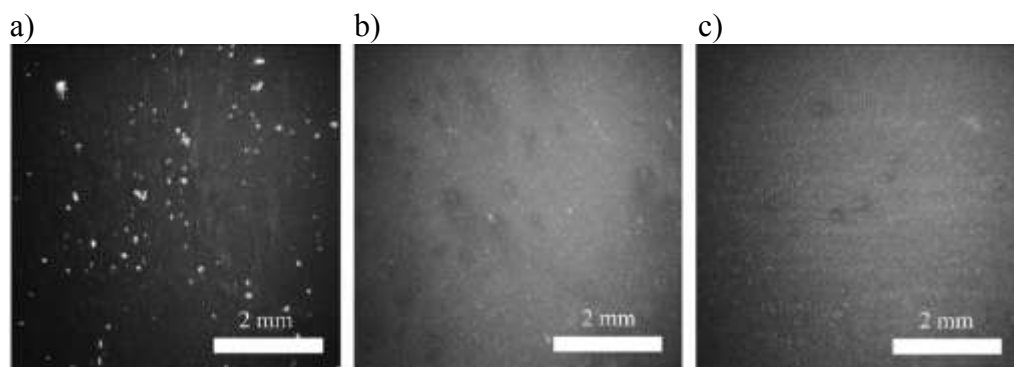
Rys. 3.4. Interpretacja geometryczna pracy wykonanej przez wglębnik w zakresie plastycznego i sprężystego odkształcenia (wyk. na podstawie [54])

Tabela 8. Rezultaty uzyskanych właściwości materiałowych warstw dyfuzyjnych z różną zawartością azotu w austenicie [54]

PN ₂ (MPa)	Zawartość azotu (%mas.)	W _t (nJ)	W _e (nJ)	W _{ir} (nJ)	H (GPa)
0,00	0,00	196,1	17,7	178,4	1,95
0,02	0,18	184,3	18,0	166,6	2,15
0,04	0,26	172,7	18,7	154,6	2,45
0,07	0,33	172,8	19,1	153,2	2,53
0,10	0,48	155,2	20,8	134,7	3,17

Wyniki zawarte w pracy [54] wskazują na to, iż wzrost azotu w analizowanym zakresie prowadzi do wzrostu (H) i (W_e) oraz do obniżenia (W_t) i (W_{ir}). Rezultaty dowodzą, iż wzrost zawartości azotu powoduje liniowy wzrost twardości przy zachowaniu prawie niezmienniej wartości współczynnika (W_{ir}/W_t) nazywanego indeksem plastyczności (tab. 8). Zależność (W_{ir}/W_t) jest częścią całkowitej pracy zużywanej do odkształcenia plastycznego materiału [54]. Poza wspomnianymi właściwościami mechanicznymi w opracowaniach [55, 56] wykazano, iż faza austenitu azotowego skutkuje znacznym wzrostem wytrzymałości na rozciąganie, bez większego wpływu na ciągliwość stali.

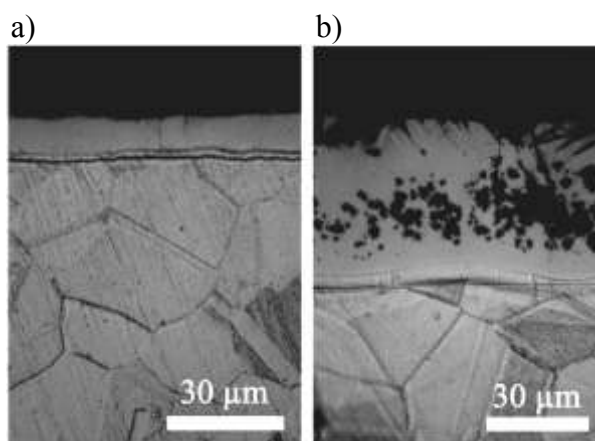
Ponadto w pracy [52] wykazano, iż wydłużenie czasu azotowania jarzeniowego (w przedziale 3,5-5 godz.) skutkuje wytworzeniem fazy S w warstwach dyfuzyjnych, wpływając korzystnie na korozję wżerową stali austenitycznej. Najwyższą odpornością korozyjną charakteryzowały się warstwy uzyskane po 5 godz. procesu (rys. 3.5). Fakt ten świadczy, iż wyższy stopień przesycenia roztworowego austenitu azotem, jak i grubsze warstwy, skutkują podwyższeniem odporności korozyjnej stali austenitycznej. Oczywiście parametr czasu obróbki powinien być zoptymalizowany, gdyż zbyt długie azotowanie może prowadzić w stalach austenitycznych do występowania licznych wydzielen azotków w warstwie naazotowanej mimo relatywnie niskiej temperatury [57]. Na rys. 3.6 przedstawiono powierzchnie poddane badaniom korozyjnym w roztworze 5 % NaCl.



Rys. 3.5. Wpływ czasu azotowania jarzeniowego stali AISI 316L w temperaturze 430 °C na morfologię korozji, po czasie: a) 0 godz.; b) 3,5 godz., c) 5 godz. [52]

W pracy [58] dokonano analizy wpływu technologii azotowania jarzeniowego w różnych temperaturach na odporność korozyjną stali austenitycznej. Azotowaniu jarzeniowemu poddano nierdzewną stal austenityczną AISI 316L w mieszaninie gazowej N_2

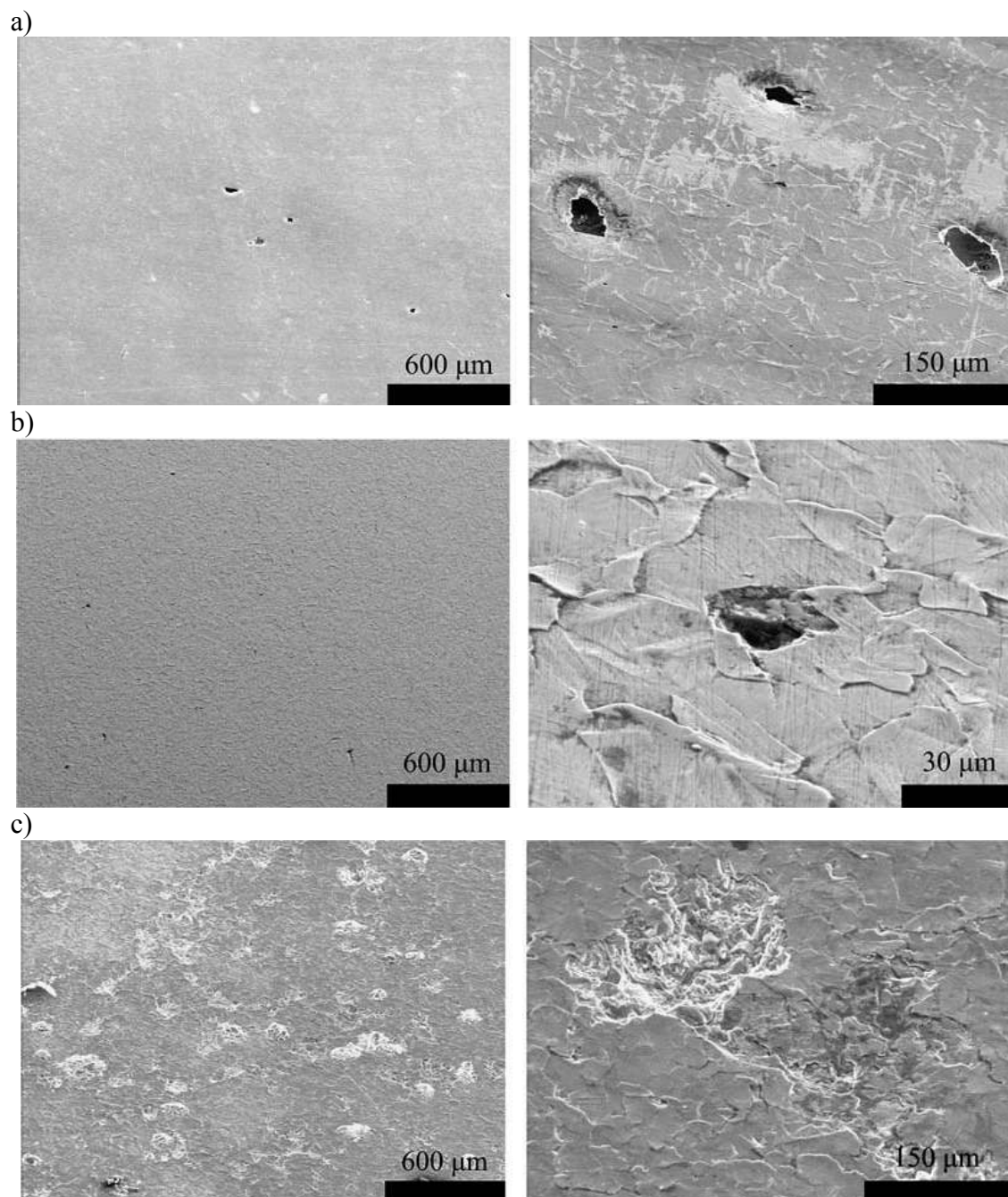
i H_2 . Wykonane badania korozyjne pozwoliły na wyznaczenie granicznej temperatury azotowania, podczas której wzrost twardości nie następował kosztem odporności korozyjnej stopu. Wykazano, iż temperatury (≤ 723 K), uniemożliwiały wydzielanie się większych wydzieliń azotków chromu i pozwalały na wytworzenie warstw dyfuzyjnych składających się głównie z metastabilnej fazy austenitu przesyconego azotem (fazy S) (zg. z wynikami w pracy [59]). Warstwy te, charakteryzowały się podwyższoną twardością i bardzo wysoką odpornością na korozję wżerową i szczelinową [58]. Na rys. 3.6 przedstawiono przekroje poprzeczne warstw dyfuzyjnych zobrażowane na zglądach trawionych.



Rys. 3.6. Mikrostruktura warstw naazotowanych na stali AISI 316L utworzonych podczas azotowania jarzeniowego w temperaturach: a) 430 °C; b) 500 °C (odczynnik trawiący: 15 ml HCl, 10 ml gliceryna, 5 ml kwas azotowy) [58]

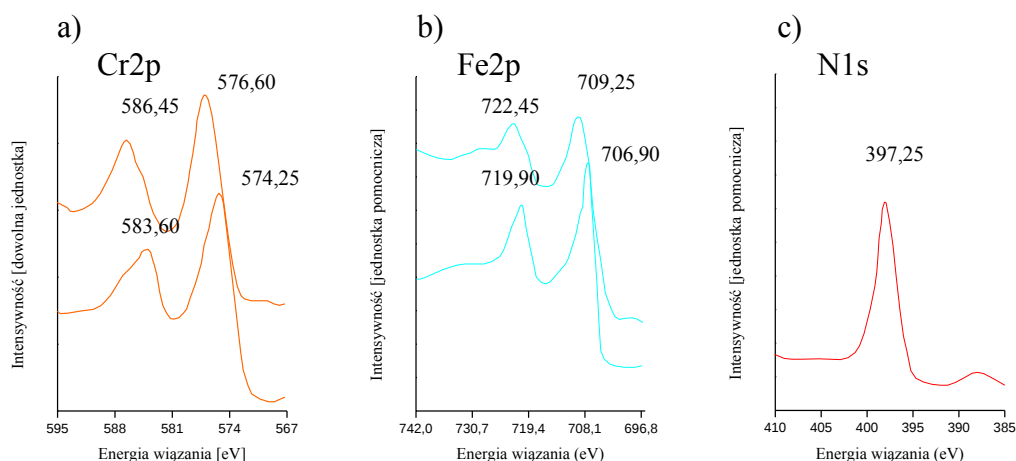
Badania metalograficzne zglądów trawionych ukazały, iż azotowanie jarzeniowe w temperaturze 430 °C prowadzi do uzyskania homogenicznej warstwy dyfuzyjnej, oddzielonej od rdzenia silnie wytrawioną linią. Podczas analizy mikroskopowej nie ujawniono występowania wydzieliń azotków chromu (rys. 3.6a). W trakcie obróbki cieplno-chemicznej w temperaturach (≥ 743 K) wzdłuż granic ziaren fazy S i w środku ziaren zaobserwowano obecność azotków, które skutkowały obniżeniem odporności korozyjnej stopu (rys. 3.6b). Ponadto w pracy [58] uszeregowano warstwy dyfuzyjne wytworzone przy różnych temperaturach azotowania jarzeniowego na ich odporność korozyjną w środowisku jonów chlorkowych. Wykazano, iż odporność na korozję wżerową wzrastała odpowiednio: 743K < 673K < 723K < 703K. Rezultaty badań elektrochemicznych były zgodne z analizą morfologiczną przedstawioną na rys. 3.7. Wykazano, iż temperatury obróbki cieplno-chemicznej w zakresie ≤ 723 K (rys. 3.7a i 3.7b), przyczyniają się do wytwarzania warstw naazotowanych, charakteryzujących się mniejszą wrażliwością na uszkodzenie wskutek korozji aniżeli warstwy wytworzone w wyższych temperaturach (w pracy [60] dowiedziono, iż temperatury azotowania poniżej 500 °C, prowadzą do

dobrych właściwości antykorozyjnych warstw dyfuzyjnych). Ujawniono jedynie bardzo niewielką ilość małych wżerów niezdolnych do wzrostu w warstwach wytworzonych w temperaturach 703 K i 723 K. W temperaturze 673 K widoczne są pewne miejsca ataku korozji wżerowej (rys. 3.7a). Atak korozji zachodzi w obszarach substratu. Azotowanie w temperaturach ≥ 743 K, prowadziło zaś do uzyskania warstw naazotowanych wrażliwych na korozję międzykrystaliczną (rys. 3.7c).



Rys. 3.7. Morfologia korozji nierdzewnej stali austenitycznej AISI 316L naazotowanej jarzeniowo przy różnych powiększeniach, w temperaturze 673 K (a); 703 K (b) i 773 K (c) po liniowej woltamperometrii w roztworze wodnym 5 % NaCl [58]

W pracy [40] stwierdzono dodatkowo przy użyciu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS), iż azotowanie jonowe stali austenitycznych w temperaturach powyżej 400 °C, może nie prowadzić do zmian chemicznych w stopie. Na rys. 3.8 przedstawiono widma rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej Fe 2p_{3/2}, Fe 2p_{1/2} i Cr 2p_{3/2}, Cr 2p_{1/2} warstwy naazotowanej.

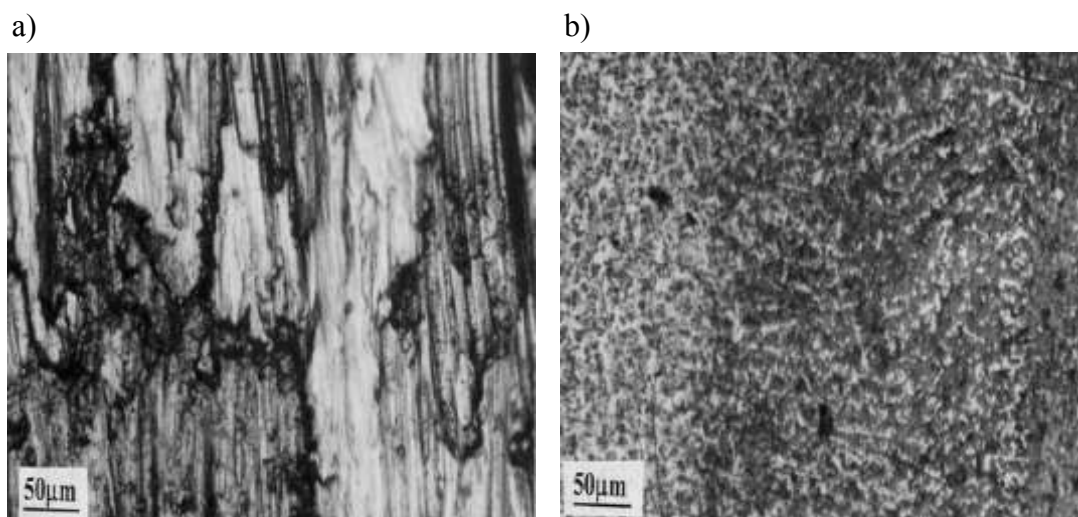


Rys. 3.8. Widma XPS Fe 2p, Cr 2p i N1s naazotowanej nierdzewnej stali austenitycznej AISI 304 otrzymane na powierzchni warstwy naazotowanej (wykonano na podstawie [40])

Badania wykazały, iż energie wiązania Fe 2p_{3/2} i Fe 2p_{1/2} wynoszące odpowiednio 706,9 i 719,95 eV są zgodne z tymi dla metalicznego żelaza (rys. 3.8b). Energie wiązania Cr 2p_{3/2} i Cr 2p_{1/2} wynoszące kolejno 574,25 i 583,6 eV w warstwie naazotowanej są również takie same jak w przypadku czystego metalicznego chromu (rys. 3.8a), aczkolwiek różniące się od wartości energii wiązania Cr 2p_{3/2} i Cr 2p_{1/2} wynoszących odpowiednio 576,1 i 585,4 eV w azotkach chromu. Energie wiązania N 1s (397,25 eV) w warstwie naazotowanej są niższe (rys. 3.8c) aniżeli wolnych atomów azotu (398,5 eV), ale wyższe aniżeli w azotkach chromu (396,7 eV). Nie zaobserwowano piku odpowiadającego azotkom. Absencja piku Cr-N zasugerowała, iż zarejestrowany azot jest obecny w roztworze stałym. Niniejsze wyniki skłaniają do wniosku, iż azotowanie w relatywnie niskich temperaturach nie doprowadza do jakichkolwiek zmian chemicznych w żelazie i chromie, ponieważ wartości dla żelaza i chromu w warstwie naazotowanej są bardzo bliskie do tych obserwowanych w czystych metalach. Rezultaty sugerują, iż azot wprowadzony w trakcie azotowania może nie wpływać na chemiczną zmianę metalicznego żelaza i chromu.

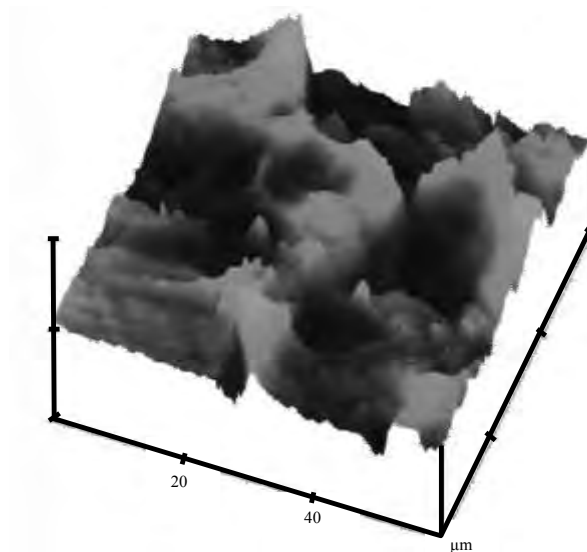
Niskie temperatury obróbki cieplno-chemicznej powodują, iż dyfuzja pierwiastków stopowych na znaczne odległości i utworzenie azotków jest poważnie osłabione z powodu niewystarczającej ruchliwości atomów substytucyjnych.

W opracowaniu [40] ujawniono ponadto, iż faza S przyczynia się do wzrostu odporności stali AISI 304 na zużycie ślizgowe. Na rys. 3.9 zaprezentowano celem porównawczym powierzchnie po przeprowadzonej próbie. Powierzchnia nierdzewnej stali austenitycznej bez azotowania doznała poważnego zużycia (rys. 3.9a). Negatywne efekty, takie jak: zużycie ściernie, zarysowania i odkształcenia plastyczne występują wewnątrz i wokół ścieżki zużycia. W przypadku warstw przypowierzchniowych składających się wyłącznie z fazy S, widoczne są jedynie ścieżki bardzo drobnych cząstek tlenków wytworzonych przez tarcie. Na powierzchni nie zaobserwowano zarówno zużycia adhezyjnego, jak i odkształceń trwałych (rys. 3.9b) [40].



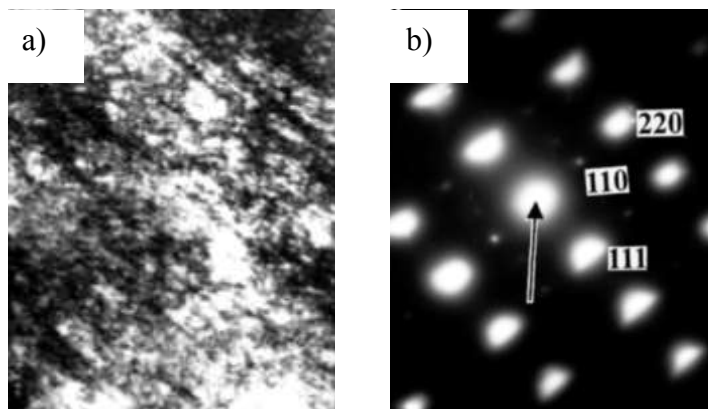
Rys. 3.9. Zdjęcia powierzchni stali AISI 304: a) bez azotowania, b) po azotowaniu w temperaturze 420 °C w czasie 90 min [40]

W pracy [42] dokonano szczegółowej analizy powierzchni warstw naazotowanych uzyskanych technologią niskotemperaturowego azotowania jonowego. Badania z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM), dostarczyły precyzyjnych informacji na temat topografii warstw dyfuzyjnych. Na rys. 3.10 zaprezentowano charakterystyczny relief. Na granicach ziaren widoczne są wyraźne wypukłości, zaś w ich wnętrzu uskoki spowodowane odkształceniem plastycznym. Obserwowane odkształcenia trwałe wywołane poślizgiem sugerują, iż tworzeniu warstwy towarzyszą wysokie naprężenia ściskające.



Rys. 3.10. Trójwymiarowy obraz topografii warstwy naazotowanej [42]

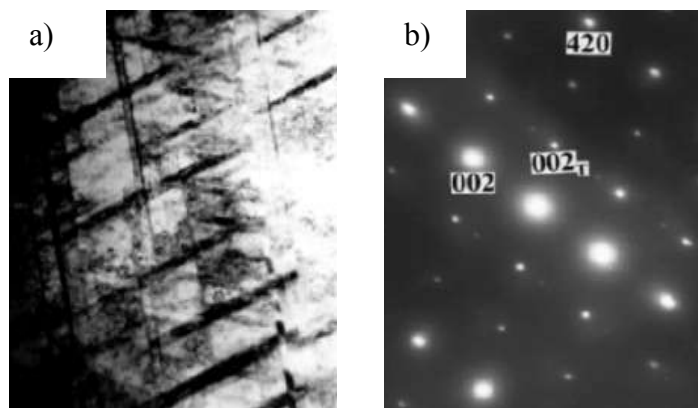
Wśród badań naukowych, na uwagę zasługują także wyniki otrzymane przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). W pracy [42] dokonano szczegółowej mikrografii warstwy naazotowanej. Na rys. 3.11 zobrazowano zewnętrzną warstwę oraz zamieszczono wzorec wydzielonego obszaru dyfrakcyjnego (SAD).



Rys. 3.11. Mikrografia warstwy zewnętrznej stali nierdzewnej AISI 304 naazotowanej w temperaturze 420 °C: a) jasne pole obrazu, b) wzorec dyfrakcyjny z liniami nadstruktury wynikającej z uporządkowania atomów azotu w regularnie ściennie centrowanej fazie austenitu azotowego [42]

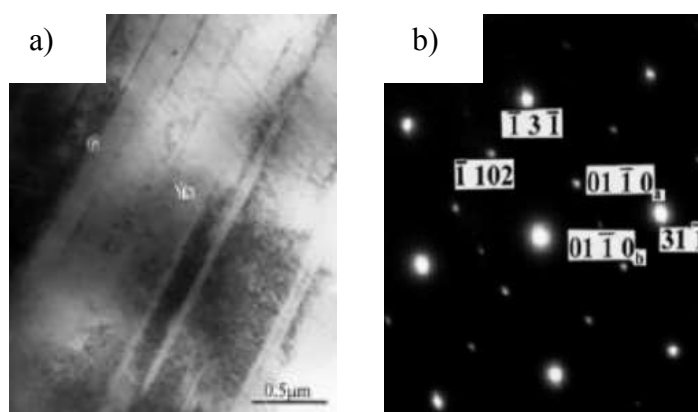
W analizowanym obszarze mikrostruktura składała się z pojedynczej fazy o strukturze atomowej regularnej. Zawartość azotu przekraczała 30 % at., znacznie przekraczając ograniczenie zawartości azotu występujące w Fe_4N (19,3-20,0 % at.). Badania potwierdziły obecność uporządkowanych atomów azotu w fazie γ_{N} . Z wyłączeniem warstwy zewnętrznej, mikrostruktura większości obszarów w warstwie naazotowanej miała taki sam wygląd (rys. 3.12a) i zawierała błędy ułożenia, linie

poślizgu oraz płaszczyzny bliźniakowania. Obszar ten miał grubość rzędu 8 μm . Na rys. 3.12b przedstawiono wzorec dyfrakcyjny wydzielonego obszaru, który ukazuje fazę o budowie regularnie ściennie centrowanej z większą stałą sieciową aniżeli tą w osnowie austenitycznej. Większość obszaru w warstwie naazotowanej składała się z austenitu rozszerzonego.



Rys. 3.12. Mikrografia otrzymana z warstwy wewnętrznej nierdzewnej stali austenitycznej AISI 304 naazotowanej w 420 °C: a) jasne pole obrazu, b) wzorec dyfrakcyjny [42]

W pewnych miejscach, zaobserwowano również występowanie austenitu rozszerzonego wraz z niewielką ilością fazy martenzytycznej (ϵ) o budowie heksagonalnej (zg. z wynikami badań dyfrakcji rentgenowskiej zawartymi w pracy [40]). Obserwowane cienkie płytki fazy ϵ w warstwach dyfuzyjnych (rys. 3.13) były wynikiem przemiany fazowej $\gamma \rightarrow \epsilon$ inicjowanej wskutek odkształceń plastycznych.



Rys. 3.13. Mikrostruktura warstwy naazotowanej ukazująca austenit rozszerzony wzdłuż śladu fazy ϵ ; a) zdjęcie w jasnym polu, b) wzorec dyfrakcyjny [42]

3.2. Wpływ nadtapiania na właściwości stali austenitycznych

Obecnie stosowane są również inne technologie wpływające na modyfikację przypowierzchniowych właściwości nierdzewnych stali austenitycznych. Wśród tych metod, można wyróżnić między innymi laserowe nadtapianie. W literaturze można odnaleźć prace [61-64, 65-67, 68, 69], w których dokonano analizy przydatności w/w obróbki laserowej w kontekście nierdzewnych stali austenitycznych. Nadtapianie laserowe wpływa na homogenizację składu chemicznego warstwy wierzchniej wraz z rozdrobnieniem mikrostruktury.

W pracy [70] poddano badaniu kawitacyjnemu i korozyjnemu nadtopione laserowo stale S30400, S31603 i S32760. Nadtapianie laserowe przeprowadzono laserem Nd-YAG skanując powierzchnie ciągłą wiązką o mocy 2 kW. Ścieżki przetopu o średnicy 2,3 mm wykonano na powierzchni równolegle, przy czym każda kolejna nachodziła na poprzednią w 50 %. Badania dyfrakcyjne ujawniły, iż przetapianie laserowe austenitu (γ) w stalach nierdzewnych, może prowadzić do zmian w budowie fazowej wskutek powstania ferrytu delta (δ). Udział objętościowy ferrytu delta (δ) został określony poprzez porównanie intensywności pików dyfrakcyjnego (111) dla austenitu (I_γ) i (110) dla ferrytu delta (I_δ). Udział objętościowy (C_δ) wyznaczono z poniższej zależności:

$$C_\delta = (1 + 1,25 I_\gamma / I_\delta)^{-1} \quad (1)$$

Rezultaty badań dyfrakcyjnych zestawione w pracy [70], dostarczyły informacji o udziale objętościowym ferrytu delta (C_δ) przed i po laserowym nadtapianiu stali nierdzewnych. Faza ferrytu (δ) nie występowała po obróbce cieplnej stali nierdzewnej S31603, podczas gdy 28 % i 54 % tej fazy zaobserwowano kolejno w warstwach przetopionych w stali S30400 i S32760.

W literaturze do przewidywania zawartości ferrytu delta w stalach austenitycznych stosowane są wykresy równowagi fazowej Schaefflera [71] oraz Delonga [72]. Metoda polega na wyznaczeniu ze składu chemicznego stopu wartości ekwiwalentu chromu i niklu. W przypadku silnej stabilizacji fazy austenitu azotem [73] ekwiwalenty wyznacza się zgodnie z poniższą zależnością (4):

$$Cr_{ekwiwalent} = [Cr] + [Mo] + 1,5[Si] + 0,5[Nb] \quad (2)$$

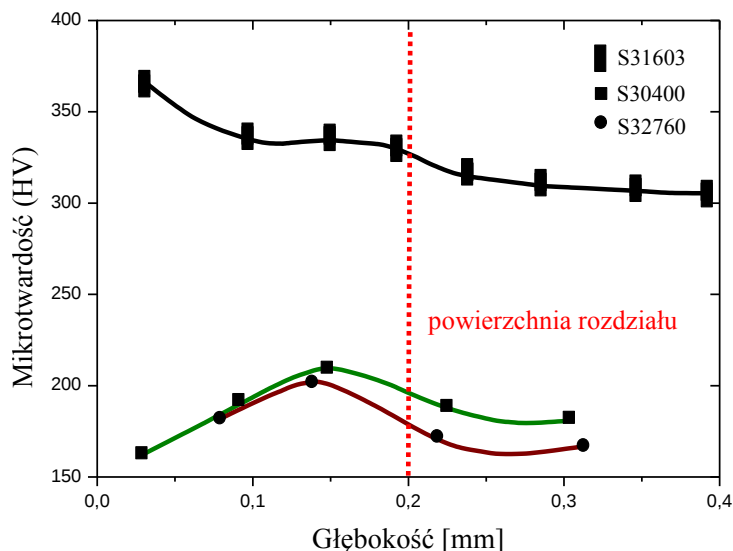
$$Ni_{ekwiwalent} = [Ni] + 30[C] + 30[N] + 0,5[Mn]$$

W pracy [74] dowiedziono, iż wzrost współczynnika $Cr_{ekwiwalent}/Ni_{ekwiwalent}$ wpływa na wzrost tendencji do tworzenia ferrytu delta w wyżej wymienionych stalach. Ponadto w opracowaniu [74] zasugerowano, iż zmiana parametrów obróbki laserowej w kierunku wzrostu prędkości skanowania bądź obniżenia mocy wiązki lasera wpływa na obniżenie udziału objętościowego ferrytu (δ). Jednakże należy pamiętać, iż wpływ parametrów laserowej obróbki w stalach nierdzewnych, może być całkowicie odmienny z uwagi na ich różnice w składzie chemicznym.

Badania metalograficzne w/w stali nierdzewnych, wykazały odmienne mikrostruktury po obróbce laserowej. W stali S31603 zaobserwowano dendrytyczny model krystalizacji wraz z komórkowymi ziarnami austenitu. Z kolei w stali 30400, nadtapianie prowadziło do utworzenia wskutek krystalizacji dendrytycznej ferrytu resztkowego (δ) w osnowie austenitycznej. Rdzenie głównych i bocznych ramion dendrytycznych ferrytu delta posiadały większą zawartość chromu. W stali duplex S32760 zaobserwowano mikrostrukturę Widmanstattena, składającą się z dendrytycznego austenitu na granicach ziaren ferrytu.

W pracy ujawniono także wpływ nadtapiania laserowego na właściwości mechaniczne uzyskiwanych warstw. Analiza wykazała wzrost twardości na profilach dla stali S30400 i S31603 w miarę wzrostu odległości od powierzchni przetopu. Maksimum mikrotwardości uzyskano w obszarze położonym blisko powierzchni rozdziału w strefie przetopu, a następnie spadek w obszarze nieprzetopionym. Wzrost mikrotwardości przy powierzchni rozdziału przypisano najwyższym resztkowym naprężeniom hartowniczym utworzonym po laserowej obróbce. Nadtapianie laserowe może w różny sposób wpływać na uzyskiwaną twardość w strefie przetopu, chociażby poprzez zmianę rodzaju lasera czy też trybu jego pracy. Z jednej strony w opracowaniu [75] wykazano, iż nadtapianie stali S30400, S31603 i AISI316 laserem Nd-YAG o pracy impulsowej może także wpływać na wzrost mikrotwardości w przetopie, a następnie spadek w strefie nieprzetopionej. Z kolei w pracy [76] zanotowano, iż nadtapianie stali S30400 laserem CO₂ o pracy ciągłej nie prowadzi do wzrostu twardości ani w strefie przetopu, ani w materiale rodzimym. Dla stali duplex S32760 maksimum zaobserwowano w przypowierzchniowej strefie przetopu i spadek w głąb warstwy. Wzrost mikrotwardości przypisano wysokiej zawartości ferrytu (δ)

po nadtapianiu laserowym. Profile twardości uzyskane dla nierdzewnych stali przedstawiono na rys. 3.14 [70].



Rys. 3.14. Profile mikrotwardości dla różnych stali nierdzewnych w funkcji odległości od powierzchni (wyk. na podst. [70])

Badanie korozyjne stali nierdzewnych po nadtapianiu laserowym przeprowadzono w roztworze wodnym zawierającym 3,5 % NaCl o temperaturze 23 °C i wartości pH = 6. Potencjodynamiczną polaryzację cykliczną wykonano przy użyciu systemu korozyjnego zgodnego z wymogami normy ASTM G61-86 [77]. Wyniki badań przedstawiono w tab. 9.

Tabela 9. Parametry korozyjne stali nierdzewnych przed i po przetapianiu [70]

	S31603		S30400		S32760	
	Nieprzetopiony /Przetopiony		Nieprzetopiony /Przetopiony		Nieprzetopiony /Przetopiony	
Potencjał korozyjny (mV)	-516	-414	-424	-378	-344	-381
Potencjał wżerowy (mV)	359	452	350	400	1040	1040
Potencjał ochronny (mV)	-3	38	-10	-40	1040	1013

Z przedstawionych w pracy [70] rezultatów wynika, iż obróbka laserowa powoduje przesunięcie potencjału przebicia i potencjału ochronnego w kierunku metali bardziej szlachetnych implikując, iż zapoczątkowanie uszkodzenia i propagacja wżerów w warstwach przetopionych jest utrudniona. Dodatkowo zaobserwowano redukcję gęstości i głębokości wżerów w warstwach. Wzrost potencjału wżerowego

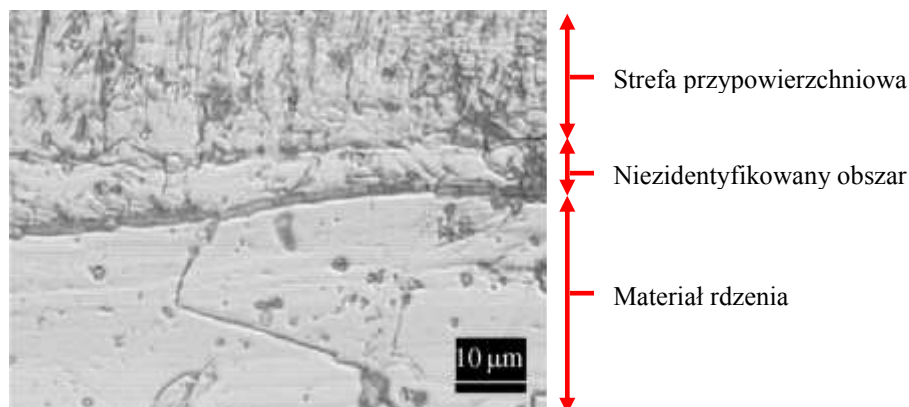
po nadtapianiu stali nierdzewnych S31603 i S30400 wyniósł kolejno: +93 mV i +50 mV. Przesunięcie potencjału w kierunku dodatnim jest wynikiem usunięcia bądź/i zmiany rozkładu wtrąceń siarczku manganu. Wtrącenia MnS stanowią miejsca aktywne anodowo dla utworzenia wżeru w stalach nierdzewnych w środowisku zawierającym chlorki [78, 79]. W trakcie nadtapiania laserowego stali S30400 wzrost potencjału może być spowodowany dodatkowo wzrostem zawartości ferrytu (δ) w przetopie. Większa rozpuszczalność siarki w ferrycie delta podczas krystalizacji aniżeli w austenicie skutkuje zmniejszeniem segregacji siarki na granicach $\delta - \gamma$. Jednoczesne występowanie siarki w ferrycie delta i/lub zmiana rozkładu wtrąceń MnS jest przyczyną podwyższenia odporności korozyjnej stali S30400. Korzystny wpływ nadtapiania laserowego na korozję wżerową stali austenitycznych potwierdzają również wyniki uzyskane w pracach [80, 81, 82]. Poza tym zaobserwowano, iż w stali S31603 wżery były mniejsze oraz płytsze w warstwie przetopionej. Dodatkowe różnice występowały również w liczbie i rozmieszczeniu wżerów korozyjnych. W warstwie przetopionej wżery występowały w postaci skupisk, a dla stali bez obróbki wżery były równomiernie rozmieszczone na powierzchni stali. W przypadku stali nierdzewnych S30400 i S32760 wpływ nadtapiania nie był tak znaczący jak w przypadku stali S31603 (tab. 9). W stali S30400 zaobserwowano, iż morfologia korozyjna warstwy przetopionej była podobna do tej obserwowanej przed obróbką. Różnica polegała na mniejszej liczbie wżerów występujących na powierzchni stopu.

W pracy [83] dokonano nadtapiania laserowego stali AISI 304 laserem CO₂ w atmosferze gazu osłonowego (N₂). Parametry obróbki zestawiono w tab. 10.

Tabela 10. Parametry obróbki laserowej [83]

Parametry operacyjne	
Moc wiązki lasera	2 kW
Średnica wiązki lasera	1,2 mm
Stopień nałożenia wiązki lasera	33 %
Gaz osłonowy	N ₂

Na przekroju poprzecznym mikrostruktura stali po nadtapianiu laserowym charakteryzowała się trzema strefami (rys. 3.15).

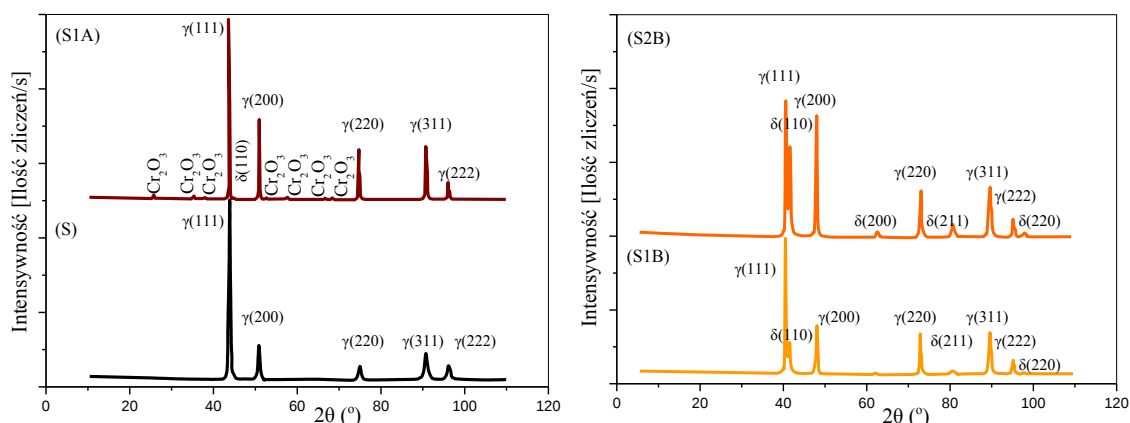


Rys. 3.15. Mikrostruktura przekroju poprzecznego stali AISI 304 po nadtapianiu laserowym [83]

Badania przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały, iż pod przypowierzchniową warstwą dendrytyczną występuje jednorodna strefa pomiędzy przetopem i materiałem rodzimym. Obszar ten miał grubość ok. 15 μm i jak wykazały badania na profilach mikrotwardości metodą Knoop, charakteryzował się niższą twardością. Spadek twardości w analizowanej strefie wskazał na możliwość występowania ferrytu (δ). Ferryt delta ujawniono poprzez badanie metalograficzne na elektrolitycznie wytrawionym przekroju poprzecznym. Faza ta została zidentyfikowana równolegle do linii przetopu (rys. 3.15). W trakcie krystalizacji nierdzewnych stali austenitycznych, takich jak AISI 304 pierwszą fazą krystalizującą jest ferryt delta. Poniżej temperatury przemiany perytektycznej proces zmierza w kierunku przemiany w austenit (γ) [84]. Przemiana fazowa ferrytu delta w austenit zależy od mechanizmu dyfuzji z fazy ciekłej lub fazy stałej, co z kolei uzależnione jest od czasu procesu krystalizacji. Szybszy spadek temperatury powoduje skrócenie czasu przemiany ferrytu (δ) w austenit (γ) i przyczynia się do występowania pewnej ilości ferrytu delta w temperaturze pokojowej. Wykazano w pracy [83], iż zastosowanie gazu osłonowego (N_2) przyczyniło się do dalszego wzrostu gradientu temperatury od powierzchni w głąb materiału w strefie przetopu, co wiązało się ze znacznymi szybkościami chłodzenia. Mimo ewentualnej możliwości wprowadzenia niewielkiej ilości azotu w strefę przetopu i jednocześnie obniżenie współczynnika $\text{Cr}_{\text{ekwiwalent}}/\text{Ni}_{\text{ekwiwalent}}$, nie zaobserwowano zmiany sekwencji przebiegu krystalizacji: $\text{L} \rightarrow \text{L} + \delta \rightarrow \gamma$, $\delta \rightarrow \gamma$.

W pracy [85] stal nierdzewną 304L poddano nadtapianiu laserem Nd:YAG o mocy 3 kW z zastosowaniem wiązki o wymiarze 2 x 13 mm. Wykazano, iż użycie prostokątnej wiązki lasera zamiast okrągłej o mniejszej szerokości, skutkuje wytworzeniem bardziej jednolitej mikrostruktury charakteryzującej się stałym zachowaniem korozyjnym

oraz większym wzrostem potencjału korozji wżerowej. Rezultaty badań w pracy [85] potwierdziły ponadto, iż w strefie przetopu dochodzi do utworzenia ferrytu (δ), rozpuszczenia wtrąceń i wzrostu tekstury krystalograficznej austenitu wzdłuż kierunku $[2\ 0\ 0]$, prowadząc w konsekwencji do wzrostu potencjału przebicia o +315 [mV]. Wykazano także, iż na proces krystalizacji stali nierdzewnej 304L wpływa prędkość skanowania wiązki lasera. Na rys. 3.16 zaprezentowano rezultaty badań dyfrakcyjnych.



Rys. 3.16. Dyfraktogramy rentgenowskie: S – materiał referencyjny; S1A – stal nierdzewna 304L po przetopieniu laserowym z prędkością skanowania 1000 mm/min; S1B – stal 304L po przetopieniu laserowym z prędkością skanowania 1000 mm/min i po szlifowaniu; S2B – stal 304L po przetopieniu laserowym z prędkością skanowania 500 mm/min i po szlifowaniu, wyk. na podst. [85]

Dyfrakcyjne badania rentgenowskie wykazały, iż materiał referencyjny – stal nierdzewna 304L, składała się głównie z austenitu. Mapowanie mikrosondą rentgenowską dostarczyło informacji o występowaniu w mikrostrukturze niewielkiej ilości ferrytu delta z wyższą zawartością chromu i mniejszą zawartością niklu aniżeli w austenicie. Po laserowym nadtopieniu ujawniono, iż w warstwie przypowierzchniowej (S1A) oprócz niewielkiej ilości ferrytu delta występowały także tlenki (Cr_2O_3), wskazując na pewien stopień utlenienia stopu. Usunięcie przypowierzchniowej warstwy przetopionej grubości 70 μm ujawniło wzrost w strefie przypowierzchniowej (S1B) ferrytu (δ). Dodatkowo przy zastosowaniu tych samych parametrów, tj. rozmiarów wiązki i mocy lasera, wykazano znaczący wpływ prędkości skanowania na ilość ferrytu delta. Obliczono, iż zmiana prędkości przesuwu wiązki lasera z 500 mm/min do 1000 mm/min, powoduje zmniejszenie zawartości ferrytu delta z 27,3 (S2B) do 12,9 % (S1B) udziału objętościowego w budowie fazowej analizowanego stopu. Ferryt (δ) występował w granicach dendrytycznych w formie szkieletu sieci wokół osnowy austenitycznej (rys. 3.17, 3.18).

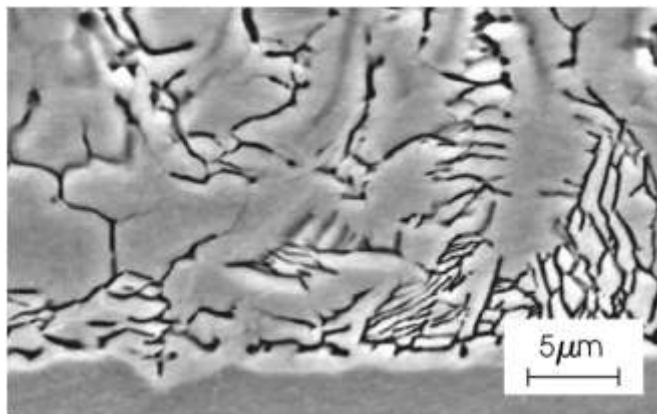
Badania dyfrakcyjne ujawniły także, iż przy wzroście szybkości chłodzenia w trakcie nadtapiania ze 100 do 500 mm/min następował jednoczesny spadek orientacji austenitu wzdłuż kierunku $[2\ 0\ 0]$. Niniejszy fakt jest potwierdzeniem, że nadtapianie laserowe powodowało, iż wzrost dendrytyczny podczas krystalizacji dokonywany był poprzez promowanie wzrostu kryształu w kierunku o najszybszym wzroście płaszczyzn krystalograficznych.

Badania metalograficzne dostarczyły dodatkowych informacji, o wpływie prędkości skanowania wiązką lasera na mikrostrukturę stali nierdzewnej 304L. Na rys. 3.19 zaprezentowano przekroje poprzeczne próbek nadtopionych z prędkością 500 i 1000 mm/min. Wyższe prędkości skanowania wiązką lasera skutkują wzrostem deformacji przy krawędziach przetopu. Szerokość ścieżek przetopu wynosiła ok. 13 mm, podczas gdy głębokości ścieżek przetopu różniły się wraz ze zmianą prędkości skanowania. Głębokość przetopu wynosiła od 0,48 mm dla najmniejszej prędkości skanowania 300 mm/min do 0,15 mm, przy największej prędkości 1200 mm/min. Dla mniejszych prędkości skanowania rzędu 300 mm/min, zaobserwowano pęknięcia w strefie przetopu [85]. W pracy [81] wskazano, iż nadtapianie laserem CO₂ o mocy wiązki 1,5 kW, przekroju okrągłym o średnicy 1 mm i przy prędkościach przesuwu w zakresie 20 mm/s – 40 mm/s, skutkuje znacznym wzrostem potencjału przebicia oraz rozpuszczeniem wydzieli w przetopie w stali AISI 304. Technologię laserową przeprowadzono w osłonie argonu, przy 50 % nakładaniu się kolejnych ścieżek. Przy prędkościach mniejszych rzędu 10 mm/s zaobserwowano drobne wydzielania wtrąceń w obszarze międzydendrytycznym. Wyższe prędkości przekraczające 40 mm/s inicjowały pęknięcia międzydendrytyczne w strefie przetopu [81].



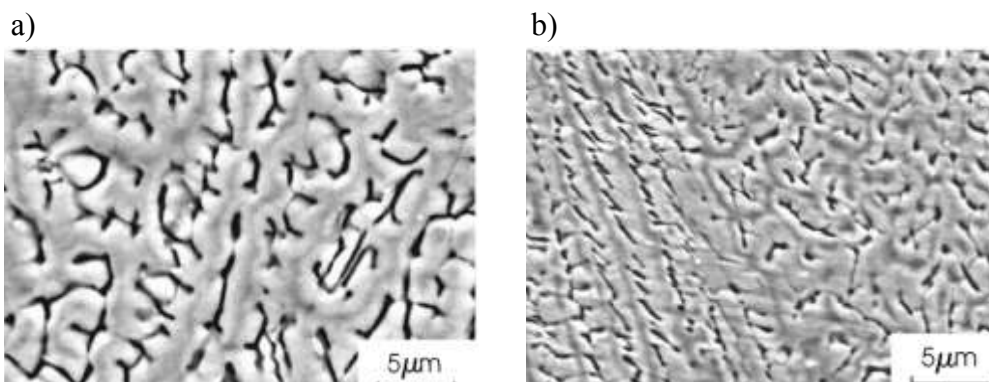
Rys. 3.19. Przekrój poprzeczny ukazujący geometrię pola przetopu uzyskaną przy prędkości skanowania: a) 500 mm/min, b) 1000 mm/min [81]

Na rys. 3.17 ukazano mikroobszar obejmujący podłoże i strefę przetopu. Zaobserwowano, iż nadtapianie laserowe stali nierdzewnej 304L, prowadzi do epitaksjalnego wzrostu od ziaren podłoża do strefy przetopionej. Przy granicy przetopu w kontakcie z podłożem widoczna jest cienka warstwa ze strefą o płaskim froncie krystalizacji grubości ok. 2 μm .



Rys. 3.17. Metalografia wykonana przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego obejmująca powierzchnię rozdziału pomiędzy przetopem, a materiałem rodzimym [81]

Powyżej powierzchni rozdziału (rys. 3.17) mikrostruktura zmieniała się gwałtownie ukazując strefę dendrytów kolumnowych, co było zgodne z wysokim początkowym gradientem cieplnym. Na rys. 3.18 zobrazowano mikrostrukturę w strefie przetopu przy zmianie prędkości skanowania. Ze wzrostem tegoż parametru następował spadek odległości ramion dendrytycznych. Odstęp ramion dendrytycznych był powiększony wzdłuż głębokości przetopu, ponieważ szybkość chłodzenia wzrastała gwałtownie od powierzchni rozdziału w kierunku powierzchni granicznej.



Rys. 3.18. Obrazy przetopów otrzymane przy różnych prędkościach przesuwu wiązki lasera, odpowiednio: a) $v = 500 \text{ mm/min}$, b) $v = 1000 \text{ mm/min}$, wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu skaningowego [81]

W tab. 11 zestawiono wartości potencjału przebicia oraz potencjału korozyjnego w zależności od prędkości przesuwu wiązki w trakcie nadtapiania laserowego. Przed obróbką cieplną potencjał przebicia wynosił 285 mV, podczas gdy po laserowym nadtapianiu i późniejszym polerowaniu powierzchni wyżej wymienionej stali, zaobserwowano znaczący wzrost odporności na korozję wżerową.

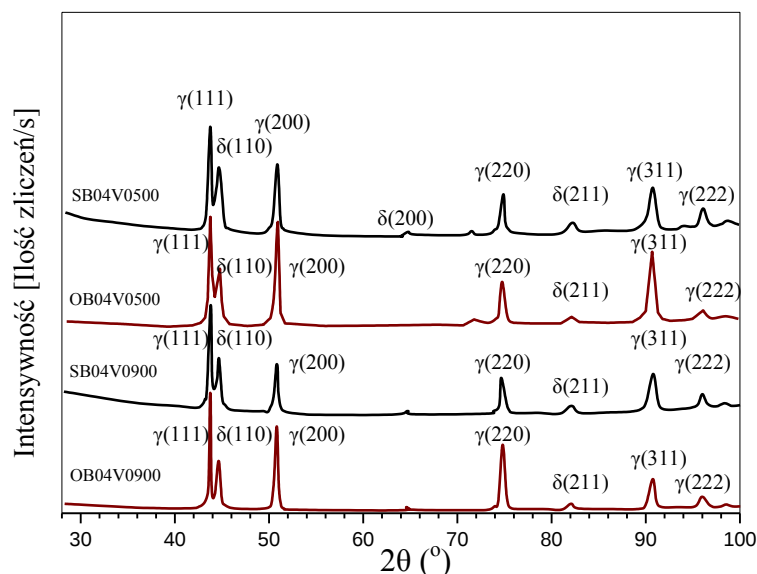
Tabela 11. Parametry korozyjne po laserowym przetapianiu laserem o mocy 3kW [81]

	Materiał rodzimy	Materiał przetopiony laserowo z różną prędkością wiązki			
		500 mm/s	750 mm/s	1000 mm/s	1200 mm/s
Potencjał korozyjny [mV]	-452	-357	-495	-437	-387
Potencjał wżerowy [mV]	285	600	562	543	535

Wzrost potencjału wżerowego po laserowym nadtapianiu przypisano rozpuszczeniu i/lub zmianie rozkładu wtrąceń MnS będących miejscami inicjacji wżerów. Ponadto zaobserwowano obniżenie gęstości prądu pasywacji w strefie przetopu z uwagi na wzrost zawartości chromu w warstwie tlenkowej. Niniejszy skutek można wiązać z utworzeniem w trakcie krystalizacji wtórnej półciągłej sieci ferrytu delta w mikrostrukturze. Wpływ ten był wyraźnie dostrzegalny w badaniach, gdzie występowało obniżenie gęstości prądu pasywacji ze wzrostem ilości fazy ferrytu (δ). Obecność ferrytu delta może mieć także szkodliwy wpływ na korozję wżerową, z powodu różnicy potencjału pomiędzy fazami ferrytu (δ) i austenitu, aczkolwiek w tym przypadku czynnik ten okazał się mieć mniejszy wpływ na korozję wżerową aniżeli pozostałe. Zaobserwowana morfologia wżeru dostarczyła informacji o tym, iż proces korozji mógł być inicjowany przy powierzchni rozdziału wyżej wymienionych faz. Wyższy stopień rozpuszczenia w 3,5 % roztworze NaCl występował w austenicie aniżeli w ferrycie (δ) z powodu mniejszej zawartości Cr. Poza tym nieciągła sieć ferrytu delta ograniczała atak korozji przy powierzchni rozdziału faz ferryt delta/austenit i w konsekwencji wżery miały tendencję do wzrostu, aczkolwiek były płytsze aniżeli w materiale rodzimym. W pracy [85] zasugerowano także, że przyczyną wzrostu odporności korozyjnej po nadtapianiu może być oprócz wyższej zawartości ferrytu delta w mikrostrukturze (zg. z wynikami w pracach [63, 82, 86]), zwiększony udział austenitu o orientacji wzdłuż kierunku [2 0 0] [87].

W pracy [87] nadtapianiu poddano stal AISI 316 przy użyciu lasera CO₂ z zastosowaniem prędkości przesuwu 1500 mm/min i mocy wiązki 2 kW. Oprócz zwiększonej ilości austenitu o orientacji [2 0 0] w przetopie wykazano, iż linie dyfrakcyjne po nadtapianiu laserowym były nieznacznie szersze aniżeli w materiale referencyjnym. Badania wskazały więc na możliwość występowania umocnienia i wielu defektów w warstwie przypowierzchniowej wskutek wysokich szybkości chłodzenia. Rezultaty przeprowadzonych badań mikrotwardości na przekrojach warstw wykazały, iż obróbka nie wpłynęła na zmianę powyższej właściwości, aczkolwiek potwierdzono korzystny efekt związany ze wzrostem odporności korozyjnej stali austenitycznej [87].

W pracy [88] podjęto próbę zbadania mikrostruktury stali 321 przy zastosowaniu odmiennych parametrów obróbki laserowej. Analiza sprowadzała się do oceny zmian budowy fazowej stopu po technologii laserowego nadtapiania. Obróbkę laserową dokonano pojedynczym przejściem wiązki lasera bądź poprzez jej nałożenie w stopniu 50% w stosunku do poprzednio wykonanej ścieżki przetopu. Niniejsze podejście pozwoliło na ocenę wpływu ponownego nadtapiania i podgrzewania części wcześniej utworzonej ścieżki lasera w kontekście zmian mikrostruktury stopu. W pracy wykazano, iż w tych regionach może dochodzić do zmian w budowie fazowej oraz orientacji krystalicznej. Po przetapianiu laserowym powierzchni bez i z nałożeniem ścieżek laserowych zaobserwowano komórkowe oraz dendrytyczne mikrostruktury wytworzone wskutek nagłego procesu krystalizacji. Ponadto badania XRD potwierdziły (zgodnie z wynikami zawartymi w pracy [89]), iż laserowe nadtapianie prowadzi do utworzenia ferrytu (δ) i zwiększenia orientacji austenitu wzdłuż kierunku [2 0 0]. Wyniki ujawniły, iż użycie wiązki lasera Nd:YAG o mocy 3 kW i osobnych ścieżkach, skutkuje wzrostem zawartości ferrytu (δ) i austenitu o wyżej wymienionej orientacji krystalicznej wraz ze spadkiem prędkości przesuwu. Zastosowanie lasera CO₂ o mocy 1,5 kW i osobnych ścieżkach przetopu prowadziło także do uzyskania tej samej tendencji. Na rys. 3.19 zestawiono wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej uzyskane w trakcie nadtapiania stali 321 laserem CO₂ o mocy 1,5 kW z i bez nałożenia poszczególnych ścieżek przetopu. Rezultaty jednoznacznie wskazują, iż nakładanie wiązki lasera na miejsce przetopu, skutkuje zarówno wzrostem zawartości ferrytu delta, jak i orientacją austenitu wzdłuż kierunku [2 0 0].



Rys. 3.19. Dyfraktogram powierzchni z nakładającymi się ścieżkami przetopu w stopniu 50% (próbki: SB04V0500 i SB04V0900) oraz bez nakładających się ścieżek (próbki: OB04V0500 i OB04V0900), wyk. na podst. [88]

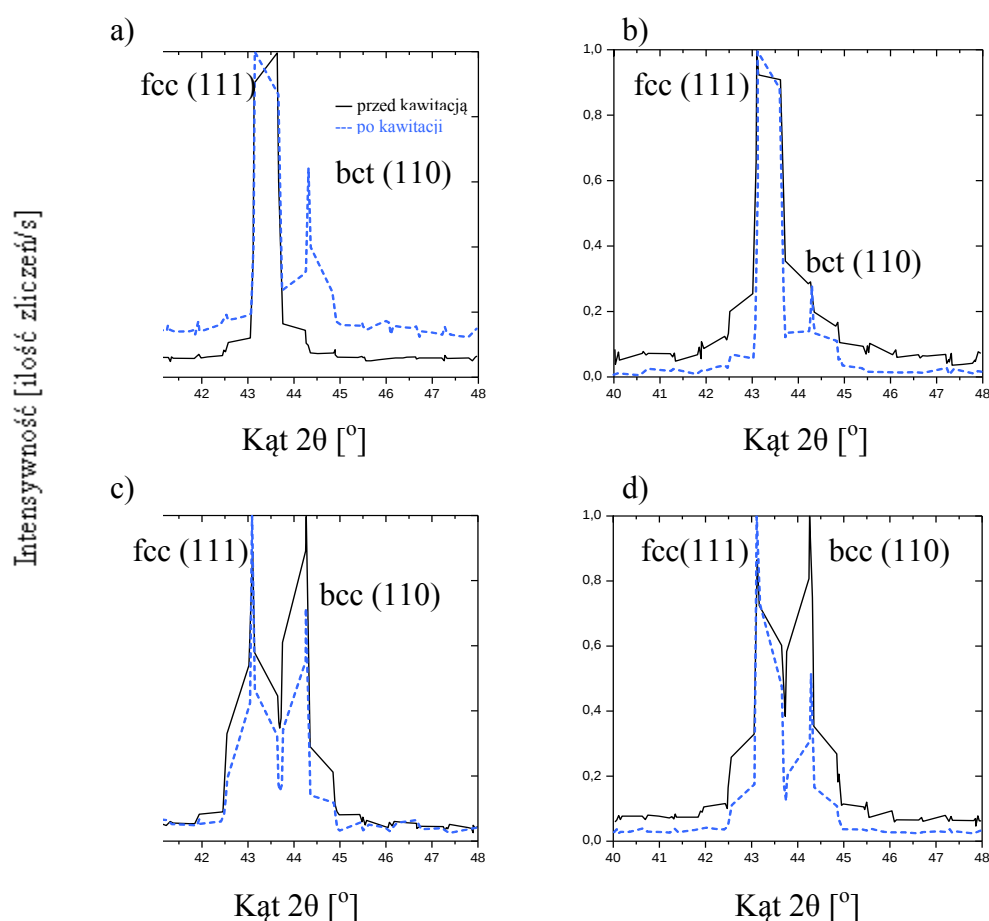
Próbki oznaczone jako SB04V0500 i SB04V0900 z osobnymi ścieżkami, wykazały wyższe zawartości ferrytu (δ) i mniejszy zasięg preferowanej orientacji fazy austenitu wzdłuż kierunku $[2\ 0\ 0]$. Z powyższego wynika, iż technologia nadtapiania z zastosowaniem pewnego stopnia nałożenia wiązki lasera na obszar uprzednio przetopiony skutkuje zmianą budowy fazowej stopu. Przy zastosowaniu takiego wariantu dochodzi więc nie tylko do odwrócenia przemiany, podczas której pewna ilość wcześniej uzyskanego ferrytu (δ) ulega przemianie w austenit, ale również dochodzi do wzrostu preferowanej orientacji austenitu. Analiza wpływu nakładających się na siebie ścieżek lasera wykonanych przy użyciu lasera gazowego CO₂ o mocy 1,5 kW i różnych rozmiarach wiązki wykazała, iż zmiana budowy fazowej stopu jest odmienna. Rezultaty dostarczyły więc informacji, iż ilość wytworzonego austenitu z ferrytu (δ) w trakcie przemiany odwrotnej, będzie zależała od wielu czynników. Wśród czynników tych wyróżnić można między innymi: moc lasera, kształt i wielkość wiązki, prędkość przesuwu wiązki, stopień nałożenia wiązek lasera, jak również dokonane poprzednio zmiany cieplne w elemencie podlegającym ponownemu nadtapianiu [88].

4. Wpływ technologii materiałowych na przebieg erozji stali austenitycznych

4.1. Erozja kawitacyjna stali austenitycznych

Nierdzewne stale austenityczne są szeroko stosowane w przemyśle okrętowym, chemicznym czy spożywczym [89-93]. Elementy wykonane ze stali austenitycznych, takie jak: wirniki pomp, zawory, mieszałki czy śruby okrętowe bardzo często ulegają erozji kawitacyjnej z uwagi na znaczną szybkość przepływu cieczy i występowanie w niej nagłych zmian ciśnienia w obszarze lokalnym. Niniejszy fakt sprawia, iż stale te poddawane są testom erozyjnym w warunkach obciążeń kawitacyjnych.

W pracy [94], poddano badaniu różne gatunki stali nierdzewnych. Wśród analizowanych materiałów zbadano stale austenityczne, duplex oraz super duplex. Na rys. 4.1 zaprezentowano wyniki badań dyfrakcyjnych.



Rys. 4.1. Widma dyfrakcyjne XRD (a) stal 30400, (b) 31600, (c) 32760, (d) S31803 (wykonano na podstawie [94])

Występujące na dyfraktogramie piki bct (110), bcc (110) oraz fcc (111), odpowiadają w kolejności: fazie martenzytycznej, ferrytycznej oraz austenitycznej. Materiały uszeregowano pod względem odporności na erozję kawitacyjną. Kolejność materiałów była następująca: S32760>S30400>S31803>S31603. Wskaźnik odporności (R_e) wyznaczono z poniższych zależności ujętych w równaniu (4.1) i (4.2). Uszkodzenie erozyjne wyrażono przez średnią szybkość wnikania erozji (MDPR), zaś parametr odporności na erozję kawitacyjną (R_e) jako odwrotność niniejszego wskaźnika.

$$\text{MDPR}[\mu\text{m/godz}] = \frac{\Delta W}{10 \rho A \Delta t} \quad (3)$$

$$R_e [\text{godz}/\mu\text{m}] = \frac{1}{\text{MDPR}} \quad (4)$$

gdzie: ΔW - ubytek masy po każdym przedziale czasu w mg, Δt - przedział czasu w godzinach, A - pole powierzchni próbki w cm^2 i ρ - gęstość próbki w g/cm^3

Autorzy w pracy [94] wysunęli wniosek, iż stal S30400 ma wyższą odporność kawitacyjną od stali S31803, ponieważ mikrostruktura bcc jest podatna na kruche pękanie w trakcie silnego umocnienia. W nierdzewnych stalach duplex dochodziło do sytuacji, w której ubytek materiału podczas kawitacji był inicjowany na granicy faz austenit – ferryt (zg. z wynikami w pracy [95]) i rozwijał się bardziej gwałtownie w ziarnach fazy ferrytycznej. Zaobserwowano również, iż pęknięcia inicjowane w fazie ferrytycznej były hamowane przez fazę austenityczną podczas ich propagacji. Podobny mechanizm zanotowano także w przypadku stali super duplex S32760, gdzie na przekroju poprzecznym w obszarze przygranicznym, występuje znacznie mniejszy udział objętościowy ferrytu pozostałego przy powierzchni w stosunku do fazy austenitycznej. Rezultaty uzyskane na stanowisku magnetostrykcyjnym wykazały, iż stal austenityczna S30400 posiada największą zdolność do przemiany austenit (γ) $\rightarrow$ martenzyt (α') powstałej wskutek oddziaływania obciążeń kawitacyjnych. Stwierdzono, iż znacznie wyższa odporność kawitacyjna stali S30400 w stosunku do S31603 jest wynikiem wyżej wymienionej przemiany fazowej. Zdolność do przemiany martenzytycznej uwarunkowana jest niemniej kilkoma czynnikami, m.in.: składem chemicznym stopów, temperaturą czy szybkością odkształcenia. Uważa się, iż to przemiana fazowa adsorbuje energię wytworzoną przez kawitację i w ten sposób redukuje uszkodzenie kawitacyjne

austenitycznych stali nierdzewnych. Znacznie wyższa zdolność stali S30400 do przemiany martenzytycznej została potwierdzona na dyfrakcyjnych widmach rentgenowskich (rys. 4.1). W przypadku stali S32760 i S31803, trudniejsze było określenie pików od fazy martenzytycznej, z uwagi na to, iż nakłada się on z oryginalnym pikiem od fazy ferrytycznej. Zdolność austenitu w stalach nierdzewnych do przemiany martenzytycznej pod wpływem gwałtownych cyklicznych odkształceń wywołanych kawitacją, określono wskaźnikiem M_{d30} . Podatność ta zależy od temperatury, w której 50% przemiany martenzytycznej jest uzyskiwana pod wpływem względnego odkształcenia rzeczywistego 0,3. Temperatura przemiany określona jako M_{d30} jest wskaźnikiem stabilności austenitu. Wyższe wartości M_{d30} oznaczają większą zdolność austenitu do przemiany martenzytycznej. Wpływ składu chemicznego fazy austenitycznej na wartość wskaźnika M_{d30} wyraża poniższe równanie empiryczne [96, 97]:

$$M_{d30}(^{\circ}\text{C}) = 497 - 462([\text{C}] + [\text{N}]) - 9,2[\text{Si}] - 8,1[\text{Mn}] - 20[\text{Ni}] - 13,7[\text{Cr}] - 18,5[\text{Mo}] \quad (5)$$

Z zależności (4.3) wynika, że pierwiastki takie jak: węgiel czy azot w największym stopniu wpływają na obniżenie temperatury M_{d30} . Niniejsze dodatki stopowe, nawet przy niewielkich zawartościach, mogą znacząco wpływać na zmniejszenie zdolności austenitu do przemiany martenzytycznej wskutek odkształcenia plastycznego. Ponadto w opracowaniu ujęto energię błędu ułożenia (EBU) jako dodatkowy czynnik odpowiedzialny za odporność stali na erozję kawitacyjną. Uważa się, iż niska wartość EBU, może opóźnić rozwój lokalnych naprężeń wymaganych do inicjacji pęknięcia i stąd skutkować wzrostem odporności kawitacyjnej. Wartość EBU wyznaczono wykorzystując różne równania empiryczne, które stanowią korelację pomiędzy EBU, a składem chemicznym komercyjnie stosowanych nierdzewnych stali austenitycznych. Poniżej przedstawiono zależności empiryczne opublikowane w pracach [96, 98, 99], które wykorzystano do oceny odporności kawitacyjnej stali nierdzewnych w opracowaniu [89]:

$$\text{EBU (mJ/m}^2\text{)} = 25,7 + 2[\text{Ni}] + 410[\text{C}] - 0,9[\text{Cr}] - 77[\text{N}] - 13[\text{Si}] - 12[\text{Mn}] \quad (6)$$

$$\text{EBU (mJ/m}^2\text{)} = 17,0 + 2,29[\text{Ni}] - 0,9[\text{Cr}], \text{ dla } [\text{Cr}] \leq 20\% \quad (7)$$

$$\text{EBU (mJ/m}^2\text{)} = -26,6 + 0,73[\text{Ni}] + 2,26[\text{Cr}], \text{ dla } [\text{Cr}] \geq 20\% \quad (8)$$

$$\text{EBU (mJ/m}^2\text{)} = 1,2 + 1,4[\text{Ni}] + 0,6[\text{Cr}] + 17,7[\text{Mn}] - 44,7[\text{Si}] \quad (9)$$

O ile w wyżej wymienionej pracy uznano, że parametr M_{d30} może być pewnym wskaźnikiem porównawczym do oceny odporności kawitacyjnej różnych stali nierdzewnych, o tyle wartość EBU okazała się nie mieć istotnego znaczenia. Powyższy wniosek wydaje się być oczywisty, zważywszy iż różne równania prowadziły w efekcie do odmiennych wartości EBU dla tych samych stali nierdzewnych.

Analizując odporność kawitacyjną wszystkich tworzyw metalowych, w tym również stali austenitycznych, należy zwrócić uwagę na czynniki erozyjne (rozdz. 2.2). Dla przykładu w literaturze [100] zaprezentowano wpływ rozdrobienia ziarna i środowiska ciekłego na odporność kawitacyjną stali austenitycznej AISI 304. Badania odporności kawitacyjnej wykonano na stanowisku wibracyjnym zgodnym z normą ASTM G32-85. Częstotliwość i amplituda drgań wynosiły odpowiednio: 20 ± 2 kHz i 40 ± 1 μ m. Próbkę umieszczono w odległości $0,5 \pm 0,005$ mm od końcówki czujnika ultradźwiękowego. Badania przeprowadzono w środowisku ciekłym o temperaturze 20 ± 1 °C, przy różnej wartości pH w zakresie 5÷9. Uszkodzenie erozyjne wyrażone wskaźnikiem (MDPR), zaś parametr odporności na erozję kawitacyjną (R_e) wyznaczono, zgodnie z zależnościami ujętymi w równaniu (4.1) i (4.2). W tab. 12 zestawiono skład chemiczny analizowanego materiału. W tab. 13, ujęto właściwości mechaniczne stali odpowiadające danej wielkości ziarna.

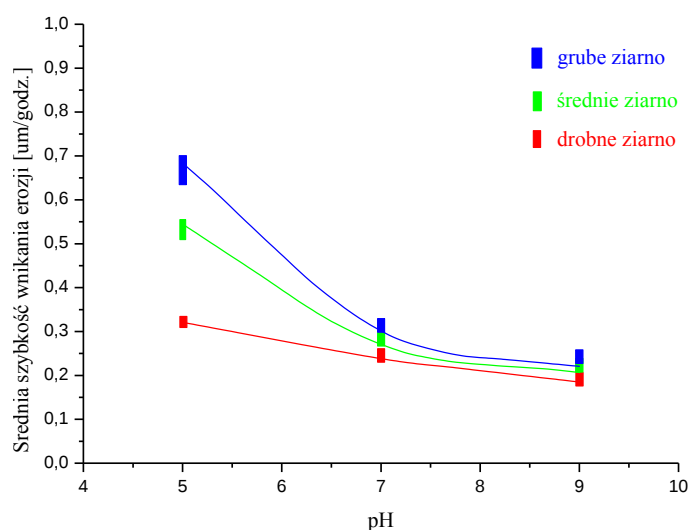
Tabela 12. Skład chemiczny stali 304 [100]

C	Si	Cr	Ni	Mo	N	S	Mn	P
0,037	0,26	17,97	8,55	0,22	0,046	0,003	1,04	0,025

Tabela 13. Wielkości ziarna i właściwości mechaniczne stali 304 [100]

Wielkość ziarna [μ m]	Twardość HV	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Granica plastyczności [MPa]
2,5	242,5	790	480
20	176	672	278
40	163,5	650	240

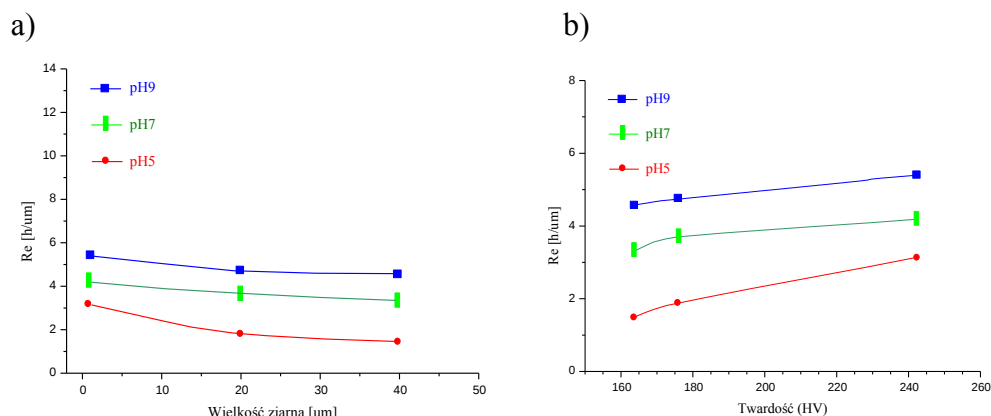
Wyniki przeprowadzonych badań w środowisku ciekłym o różnej wartości pH oraz wielkości ziarna przedstawiono na rys. 4.2.



Rys. 4.2. Średnia szybkość wnikania erozji (MDPR) po 15 godz. badania jako funkcja wielkości ziarna i wartości pH nierdzewnej stali austenitycznej AISI 304, wyk. na podst. [100]

Rezultaty potwierdzają, iż wzrost ubytku kawitacyjnego następuje wraz ze spadkiem wartości pH (rys. 4.2). Obniżenie wartości pH skutkuje tym, iż środowisko wodne oddziałuje na materiał nie tylko poprzez występujące zjawisko kawitacji, ale również elektrochemicznie (rozdz. 1.2) [101]. Wyniki świadczą niemniej o tym, iż rozdrobnienie mikrostruktury w stali AISI 304 prowadzi do obniżenia wpływu oddziaływania korozyjnego. Zgodnie z pracami [102, 103] potwierdza to, iż zmniejszenie wielkości ziarna w stali austenitycznej sprzyja wytworzeniu bardziej stabilnej warstwy pasywnej. Dla wartości pH = 7 i 9, oddziaływanie procesów korozji było pomijalne niezależnie od wielkości ziarna. Mniejszy stopień uszkodzenia w drobnym ziarnie jest więc wynikiem wyższych właściwości mechanicznych materiału (tab. 13), jak i jego mniejszą podatnością na korozję w środowisku kwasowym (rys. 4.2).

W pracy [100] odporność na erozję kawitacyjną zdefiniowano jako odwrotność średniej szybkości wnikania erozji (MDPR) i wyznaczono z zależności (2). Na rys. 4.3 ukazano zależność wartości (R_e) od wielkości ziarna i twardości stali AISI 304.



Rys. 4.3. Zależność odporności na erozję kawitacyjną R_e jako funkcji wielkości ziarna (a) i twardości (b) dla nierdzewnej stali austenitycznej AISI 304 dla różnych wartości pH i twardości po 15 godz. testu kawitacyjnego, wyk. na podst. [100]

W odniesieniu do parametru odporności kawitacyjnej wykazano, iż rozdrobnienie mikrostruktury nierdzewnej stali austenitycznej (wielkość ziarna – 2,5 μm) prowadzi do podwyższenia wartości (R_e). W przypadku silnie rozdrobnionej mikrostruktury zaobserwowano jedynie nieznaczny wpływ wartości pH roztworu na odporność kawitacyjną stali AISI 304. Duże i średnie wielkości ziarna odpowiednio: 20 i 40 μm, wykazały silniejszą zależność charakterystyk od właściwości ośrodka (rys. 4.3a). Ponadto rozdrobnienie mikrostruktury wpłynęło na wzrost twardości, która skutkowała podwyższeniem odporności kawitacyjnej analizowanej stali austenitycznej (rys. 4.3b).

W pracy [100] wykazano także, iż w drobnym ziarnie dochodzi jedynie do powstania małych przypowierzchniowych wżerów kawitacyjnych, zaś w przypadku średniego i dużego ziarna, utworzone zostają zarówno znaczne pęknięcia jak i ubytki kawitacyjne. Ponadto zaobserwowano mikropęknięcia śródkrystaliczne rozwijające się prostopadle i równoległe do powierzchni prowadząc do wzrostu wżerów kawitacyjnych. Analizując mechanizm degradacji nierdzewnych stali austenitycznych w trakcie oddziaływania obciążeń kawitacyjnych, w pierwszej kolejności dochodzi na ich powierzchni do lokalnych odkształceń plastycznych w postaci falistości powierzchni wraz z pojawiającymi się defektami, takimi jak granice ziaren czy linie poślizgu. Pęknięcia są inicjowane na tych defektach i w konsekwencji prowadzą do ubytku erozyjnego. Zmniejszenie wielkości ziarna, skutkuje zwiększeniem udziału objętościowego granic ziaren, które działają jak bariery poślizgu i wpływają na ograniczenie ruchu dyslokacji.

Niniejsze prowadzi do wzrostu odporności kawitacyjnej nierdzewnej stali austenitycznej.

W pracy [104] dokonano analizy mechanizmów degradacji stali austenitycznej przy zmiennym natężeniu kawitacji. Badaniu kawitacyjnemu na stanowisku z tunelem kawitacyjnym poddano stal 1H18N9T. Wykazano wiele istotnych szczegółów dotyczących mechanizmów degradacji stali austenitycznej w zmiennym polu obciążeń oddziałujących na powierzchnię. Po pierwszej godzinie kawitacji w przypadku najmniejszej wartości natężenia $J = 0,026 \text{ mW/m}^2$ dostrzeżono w niektórych ziarnach selektywne odkształcenia plastyczne w postaci linii poślizgu o różnej orientacji. Ponadto dostrzeżono niewielkie pofałdowanie powierzchni i delikatnie uwypuklone granice ziaren. Wzrost natężenia kawitacji do $J = 5,11 \text{ mW/m}^2$ skutkował licznymi pasmami poślizgu oraz wyraźnym uwypukleniem granic ziaren. Powierzchnia była nieznacznie odkształcona, ale dostrzeżono mikropęknięcia o długości ok. $15 \text{ }\mu\text{m}$. Przy jeszcze większej wartości natężenia $J = 10,56 \text{ mW/m}^2$ widoczne były znaczne powierzchniowe odkształcenia plastyczne, wyraźne granice ziaren oraz mikropęknięcia w zakresie $10\text{-}15 \text{ }\mu\text{m}$. Ponadto, występowały bliźniaki pokryte gęstymi pasmami poślizgu. Po 16 godz. kawitacji przy natężeniu równym $J = 9,56 \text{ mW/m}^2$ dostrzeżono ubytki kawitacyjne o głębokości $0,02 \text{ mm}$ występujące głównie w ferrycie δ i brak uszkodzeń w austenicie. Z kolei przy natężeniu $J = 25,89 \text{ mW/m}^2$ były dostrzegalne zarówno znaczne większe głębokości uszkodzeń, jak i deformacje powierzchni. Zaobserwowano także pęknięcia w ferrycie δ rozchodzące się wzdłuż granic ziaren oraz linie poślizgu w ziarnach austenitu przy pęknięciach. Stwierdzono, iż erozja stali austenitycznej inicjowana jest na granicy faz austenit-ferryt (zg. z wynikami zawartymi w pracy [95]), z tym że pierwsza eroduje faza ferrytyczna. Przy większych natężeniach kawitacji selektywne oddziaływanie erozji było trudniej dostrzegalne z uwagi na usuwanie austenitu w wyniku pęknięć transkrystalicznych. Poza tym wykazano znaczny wzrost szybkości erozji ze wzrostem natężenia kawitacji. Ponadto w trakcie badań mikrotwardości zaobserwowano, iż wzrost twardości następuje kosztem głębokości umocnienia w płaszczyźnie prostopadłej od powierzchni ekspozowanej. Przyrost twardości był najwyższy przy natężeniu $J = 5,11 \text{ mW/m}^2$ (nie zaś przy największej wartości), co wiązano z największą ilością martenzytu odkształceniowego [104].

4.2. Wpływ azotu na odporność kawitacyjną stali austenitycznych

W niniejszym rozdziale dokonano przeglądu literatury dotyczącej wpływu azotu w stalach nierdzewnych, ze szczególnym uwzględnieniem stali austenitycznych na ich odporność kawitacyjną.

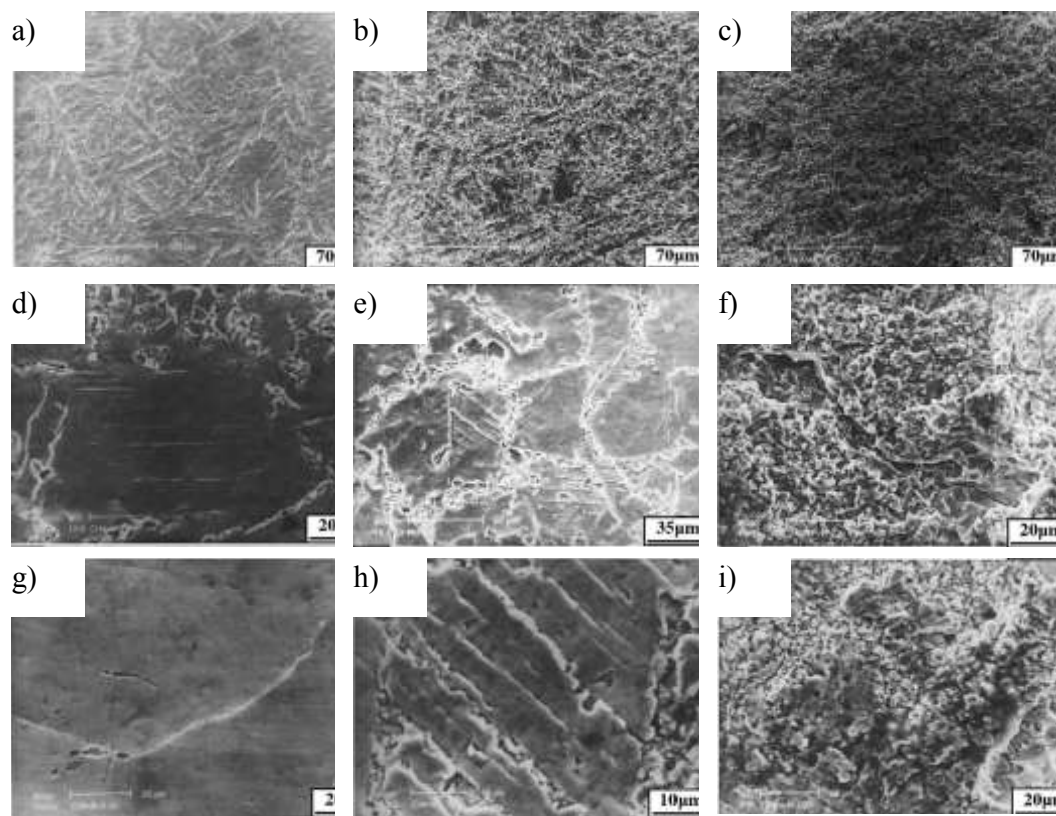
W opracowaniu [105] porównano odporność kawitacyjną dwóch gatunków stali nierdzewnej Cr-Mn-N ze stalą powszechnie stosowaną na turbiny wodne 0Cr13Ni5Mo. Analizowane stale posiadały odmienną mikrostrukturę, kolejno: martenzytyczną (stal nr 1), austenityczno – ferrytyczną (stal nr 2) oraz austenityczną (stal nr 3). Skład chemiczny oraz twardości wyodrębniono w tab. 14.

Tabela 14. Skład chemiczny i twardość badanych stali [105]

Stal	Skład chemiczny [% mas.] i twardości poszczególnych stali										Twardość (HB)
	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Fe	
Nr 1	0,05	0,01	0,03	0,31	0,58	5,6	12,6	0,72	-	reszta	298
Nr 2	0,09	0,02	0,02	0,66	13,9	0,21	17,3	2,0	0,30	reszta	240
Nr 3	0,25	-	-	1,0	13	1,9	17	1,5	0,33	reszta	211

Badania odporności kawitacyjnej przeprowadzono na stanowisku magnetostrykcyjnym przy częstotliwości 20 kHz i amplitudzie 60 μm w środowisku wody destylowanej. Odporność kawitacyjną określono z przebiegu krzywej erozji (rozdz. 2.1). Mechanizmy degradacji poszczególnych stali zaprezentowano na rys. 4.4. Wśród analizowanych stali najniższą odpornością kawitacyjną charakteryzowała się stal martenzytyczna, mimo iż posiadała najwyższą twardość. W przypadku stali martenzytycznej w początkowym etapie (po 0,5 godz.) dochodziło do umiarkowanej deformacji w listwach martenzytu. Dalsze oddziaływanie procesu skutkowało uszkodzeniem i zmianą typowej morfologii mikrostruktury martenzytycznej. Kształt płytek martenzytu ulegał zmianie w miarę oddziaływania obciążeń kawitacyjnych (po 1 godz.) i w ostatnim stadium (po 3 godz.) stały się one niemożliwe do odróżnienia (rys. 4.4c). Odmienny mechanizm degradacji występował w pozostałych stalach. W stali ferrytyczno-austenitycznej widoczne było uszkodzenie kawitacyjne już po początkowym okresie oddziaływania (0,5 godz.). Uszkodzenie rozwijało się głównie

na granicach ziaren austenit-ferryt (rys. 4.4d). Dalsze oddziaływania obciążeń kawitacyjnych skutkowały pojawieniem się linii poślizgu w ziarnach austenitu (rys. 4.4e). Po końcowym etapie na powierzchni widoczne były głębokie szczeliny będące konsekwencją usuwania materiału na granicach faz austenit –ferryt (rys. 4.4f). Inny mechanizm erozji kawitacyjnej występował w stali austenitycznej. W początkowym etapie nie zaobserwowano zerodowanego obszaru, widoczne były jedynie odkształcenia plastyczne na granicach ziaren austenitu. Po kolejnym etapie oddziaływania (po 1 godz.) zaobserwowano liczne linie poślizgu w ziarnach austenitu (rys. 4.4g). W ostatniej fazie morfologia uszkodzonej powierzchni była podobna do tej zaobserwowanej w stali martenzytycznej (rys. 4.4i).



Rys. 4.4. Morfologia powierzchni po różnych czasach oddziaływania obciążeń kawitacyjnych dla poszczególnych stali: a) 0,5 godz., b) 1 godz., c) 3 godz. (stal nr 1); d) 0,5 godz., e) 1 godz., f) 3 godz. (stal nr 2); g) 0,5 godz., h) 1 godz., i) 3 godz. (stal nr 3) [105]

Ponadto badania dyfrakcyjne (XRD) ujawniły, iż w trakcie oddziaływania obciążeń kawitacyjnych nie dochodziło do przemian fazowych w analizowanych interwałach czasu (po 3 i 9 godz.), zarówno w sali nr 2, jak i 3. Zaobserwowano niemniej znaczący spadek udziału objętościowego fazy ferrytycznej w początkowym

etapie badań (do 3 godz.) i ustabilizowanie się jego zawartości na stałym poziomie po wyżej wymienionym czasie.

Wyniki zawarte w pracy [105] dostarczyły dodatkowych informacji o stopniu umocnienia stopów na skutek oddziaływania kawitacji. W stali nr 1, zaobserwowano po 3 godz. oddziaływania obciążeń spadek mikrotwardości bezpośrednio przy powierzchni oraz wzrost tegoż parametru jedynie w głębszych warstwach przypowierzchniowych. Na tym etapie twardość stali nr 1 była nadal wyższa aniżeli w pozostałych materiałach. W stalach nr 2 i 3 po 9 godz. kawitacji, otrzymano bardzo wysokie wartości mikrotwardości w głębszych warstwach materiału (ok. 500 μm) w przeciwieństwie do stali martenzytycznej. Poza tym w stali nr 3 po czasie 9 godz. testu kawitacyjnego mikrotwardość była wyższa aniżeli w stali nr 2. Rezultaty zmian właściwości mechanicznych w stalach na skutek oddziaływania obciążeń kawitacyjnych wskazują na różne mechanizmy degradacji analizowanych materiałów. W stalach Cr-Mn-N rezultaty badań ujawniły, iż podczas oddziaływania procesu na materiał nie następuje przemiana fazowa austenitu w wyniku silnych uderzeń mikrostug kawitacyjnych. Dodatki stabilizujące austenit, takie jak N i Mn wstrzymały bezdyfuzyjną przemianę fazową, a także wpłynęły na inny mechanizm absorpcji i dyssypacji energii. Wysoka odporność kawitacyjna stali nr 3, była spowodowana zdolnością stabilnej mikrostruktury austenitycznej do adsorpcji energii uderzenia kawitacyjnego, a w dalszym etapie oddziaływania procesu do jej przenoszenia do głębszych warstw materiału. W końcowym etapie, gdy dochodzi do propagacji pęknięć na powierzchni stali, w głębszych warstwach materiału występuje wyższa twardość aniżeli w warstwie przypowierzchniowej. Umocniona mikrostruktura austenityczna jest zlokalizowana przed wierzchołkami pęknięcia. Sytuacja prowadzi do tego, iż stal charakteryzuje się podwyższoną odpornością do propagacji pęknięć prostopadłych. Obrazy mikrostruktury na przekroju poprzecznym potwierdziły w pracy [105], iż pęknięcia propagują przeważnie w kierunku równoległym do erodującej powierzchni. Niniejszy mechanizm degradacji sprzyja wzrostowi odporności kawitacyjnej.

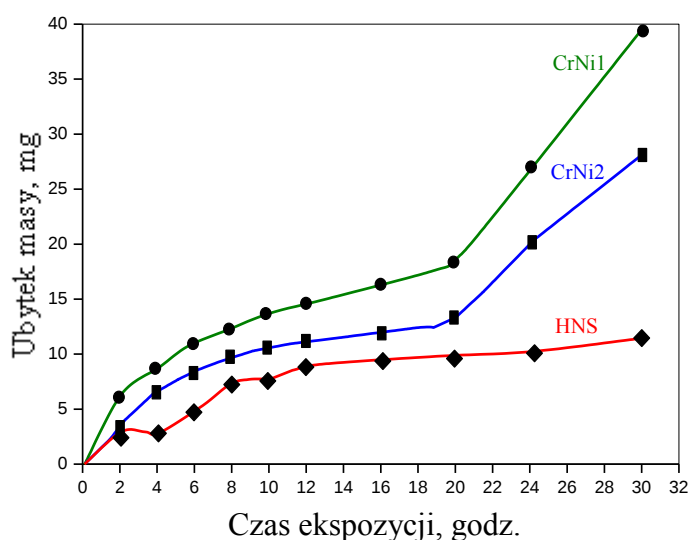
W literaturze można odnaleźć również opracowanie [106], w którym porównano odporność kawitacyjną wysokoazotowej stali austenitycznej 18Mn18Cr0,5N (HNS) ze stalami powszechnie używanymi na wirniki turbin wodnych: 0Cr13Ni6Mo (CrNi1)

i 0Cr16Ni5Mo (CrNi2). Badania odporności kawitacyjnej przeprowadzono na stanowisku z wirującą tarczą. Po obróbce cieplnej budowa fazowa tych stali składała się kolejno: z martenzytu i austenitu szczątkowego (CrNi1) oraz z martenzytu i ferrytu (CrNi2). Skład chemiczny poszczególnych stali zestawiono w tab. 15.

Tabela 15. Składy chemiczne stali użytych w badaniach kawitacyjnych [106]

Stal	C	Cr	Mn	N	Ni	Mo	S	P
HNS	0,09	18,51	18,71	0,52	-	-	0,005	0,025
CrNi1	0,034	11,90	0,36	-	6,10	0,64	0,002	0,018
CrNi2	0,050	15,00	0,45	-	5,00	0,59	0,004	0,019

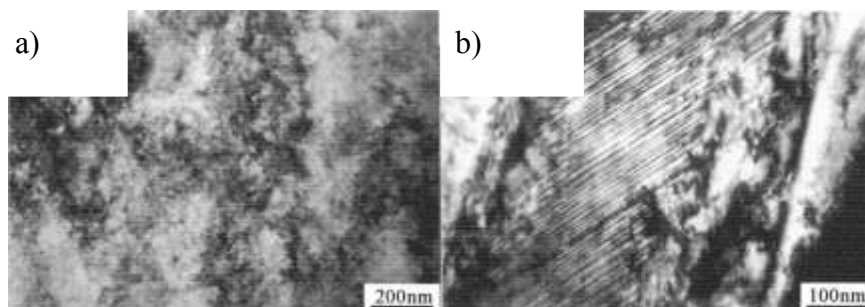
Na rys. 4.5, zaprezentowano wyniki badań uzyskane na stanowisku kawitacyjnym z wirującą tarczą.



Rys. 4.5. Krzywe erozji kawitacyjnej analizowanych stali uzyskane na stanowisku z wirującą tarczą, wyk. na podstawie [106]

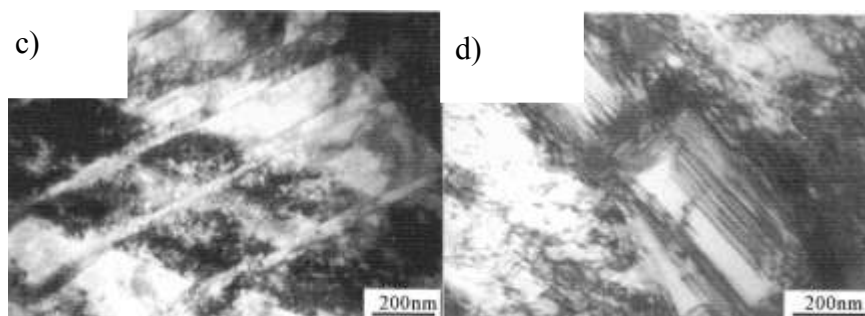
Rezultaty wykazały, iż obie stale CrNi1 i CrNi2 po czasie 20 godz. eksperymentu charakteryzowały się gwałtownym wzrostem ubytku erozyjnego w stosunku do stali HNS (zg. z pracą [107]) Po czasie 30 godz. wysokoazotowa stal austenityczna charakteryzowała się kolejno: ponad dwu i trzykrotnie mniejszym ubytkiem erozyjnym w stosunku do stali CrNi2 i CrNi1. Silne obciążenia udarowe oddziałujące podczas kawitacji na materiał, skutkowały powstaniem odkształcenia plastycznego w warstwie wierzchniej. W miejscu uderzenia kawitacyjnego wraz ze wzrostem odległości w głąb, zarówno odkształcenie, jak i szybkość umocnienia obniżały się gwałtownie w strefie odkształcenia plastycznego. Niniejsze zachowanie prowadziło do uzyskania różnych podstruktur w strefach oddziaływania erozji kawitacyjnej. Na rys. 4.6 ujawniono

mikrostruktury otrzymane po 6 godzinach oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na powierzchnię stali HNS. Przedstawione mikrostruktury (w odległości $< 0,2 \mu\text{m}$ od powierzchni), uzyskano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Po 6 godz. oddziaływania kawitacji na materiał nie zaobserwowano dużej gęstości dyslokacji (rys. 4.6a), sieć dyslokacyjna nie została utworzona. Z kolei na rys. 4.6b, ujawniono występowanie bliźniaków, wywołanych oddziaływaniem obciążeń kawitacyjnych.



Rys. 4.6. Dyslokacje (a) i bliźniaki (b) w warstwie wierzchniej stali HNS po czasie ekspozycji 6 godzin (TEM) [106]

Dalsze oddziaływanie procesu kawitacji na powierzchnię stali HNS prowadziło do uzyskania w warstwie wierzchniej większej gęstości dyslokacji i liczby bliźniaków, których podstruktura składała się z dyslokacji (rys. 4.7c) i błędów ułożenia pojawiających się w tym samym czasie (rys. 4.7d).



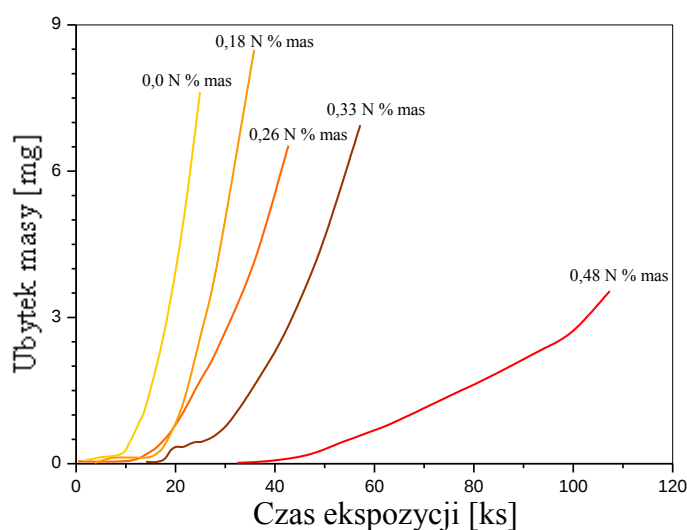
Rys. 4.7. Bliźniaki (c) i błędy ułożenia (d) w warstwie wierzchniej stali HNS po czasie ekspozycji 18 godzin (TEM) [106]

Na podstawie uzyskanych rezultatów, autorzy pracy [106] upatrywali wyższą odporność kawitacyjną stali HNS, rozważając możliwość wpływu kilku czynników: stabilność mikrostruktury, lepsze właściwości mechaniczne czy niższą wartość energii błędu ułożenia (EBU). W przypadku obniżenia EBU stwierdzono, iż dochodzi do ograniczenia poślizgu poprzecznego dyslokacji i wzrostu znaczenia przeszkód dyslokacji typu Lomera-Cottrella. W pracy [108] wykazano, iż konsekwencją

powyższego jest wzrost zdolności wysokoazotowych stali austenitycznych CrMn do umocnienia przez zgniot.

W warunkach obciążeń kawitacyjnych pod wpływem znacznych szybkości odkształcenia plastycznego dochodzi do utworzenia bliźniaków oraz błędów ułożenia. Generowanie bliźniaków i błędów ułożenia sprawia, iż dochodzi nie tylko do pochłaniania energii uderzenia kawitacyjnego i redukcji energii odkształcenia wokół nich, ale również obniża niejednorodność rozkładu naprężeń w materiale. W dodatku występowanie ultradrobnych bliźniaków w osnowie austenitycznej w pewnym stopniu jest równoznaczne z rozdrobnieniem ziaren austenitu. W ten sposób zwiększa się zdolność osnowy do powstrzymywania inicjacji i propagacji pęknięć kawitacyjnych [106].

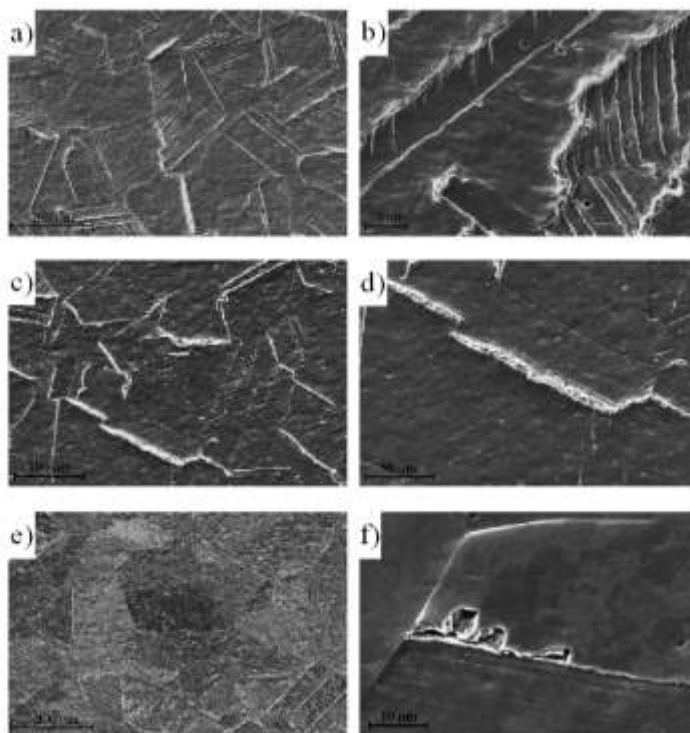
W pracy [109], potwierdzono korzystny wpływ azotu na odporność kawitacyjną stali AISI 304, a także przeanalizowano zmiany mechanizmów degradacji stali austenitycznej, wywołane różną zawartością azotu w warstwach dyfuzyjnych. Badania kawitacyjne przeprowadzono na stanowisku magnetostrykcyjnym zgodnie z normą ASTM G32-92, z zastosowaniem amplitudy $40\text{ }\mu\text{m}$ i częstotliwości 20 kHz. Rezultaty potwierdziły, iż wzrost zawartości azotu w austenicie przekłada się na wzrost odporności kawitacyjnej stali AISI 304 (rys. 4.8). Z przedstawionych krzywych erozji wynika, iż przebieg ich może być podzielony na dwa etapy: okres inkubacji, podczas którego ubytek materiału jest bardzo niewielki oraz okres, w którym ubytek erozyjny wzrasta wraz z czasem ekspozycji. Zachowanie jest zgodne z wynikami uzyskanymi dla nierdzewnych stali austenitycznych zawartych w opracowaniu [107].



Rys. 4.8. Ubytek masy w funkcji czasu ekspozycji dla stali AISI 304 o różnej zawartości azotu, wykonano na podstawie [109]

Analiza krzywych kawitacyjnych ujawniła, iż wzrost zawartości azotu w austenicie znacząco wpływa na czas inkubacji i szybkość erozji. Podwyższenie zawartości azotu w austenicie do 0,48 % mas. spowodowało wydłużenie czasu inkubacji oraz obniżyło szybkość ubytku masy odpowiednio: 4 i 8-krotnie.

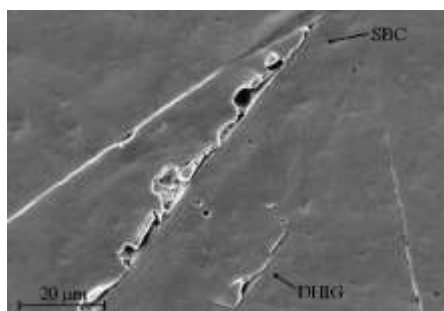
Na rys. 4.9 zobrazowano uszkodzenia powierzchni stali AISI 304 we wstępnym okresie oddziaływania obciążeń kawitacyjnych.



Rys. 4.9. Powierzchnie w początkowych stadiach: a) i b) stal AISI 304 w stanie przesyconym po 5,4 ks oddziaływania kawitacji; c) i d) powierzchnia warstwy dyfuzyjnej z zawartością azotu 0,33 % mas. po 14,4 ks oddziaływania procesu; e) i f) powierzchnia warstwy dyfuzyjnej z zawartością 0,48 % mas. azotu przy powierzchni po 14,4 ks oddziaływania kawitacji [109]

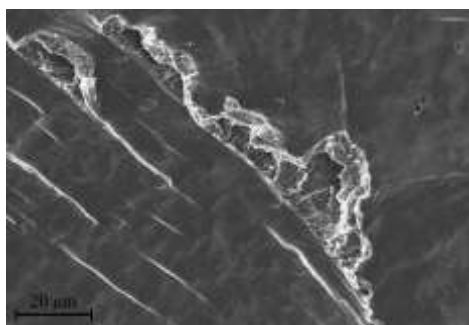
Przedstawione badania mikroskopowe ujawniły występowanie odkształceń plastycznych i linii poślizgu wewnątrz pojedynczych ziaren. W każdym ziarnie niejednorodne deformacje były konsekwencją zlokalizowanych uderzeń mikrostrug, co prowadziło do uzyskania mikroreliefu. Wyższe zawartości azotu przyczyniały się do występowania mniejszej liczby linii poślizgu. Stopień deformacji plastycznych w każdym ziarnie był inny z powodu różnic w orientacji przestrzennej ich sieci krystalicznych, prowadząc do uwypukleń przy granicach ziaren. Ponadto stwierdzono, iż szczególnie duże uwypuklenia mogą być utworzone, kiedy jedno ziano doznaje

intensywnego odkształcenia plastycznego, podczas gdy sąsiednie odkształca się nieznacznie. Wykazano, iż wyższa zawartość azotu obniżyła zarówno stopień deformacji ziaren, jak i poziom uwypuklenia przy granicach ziaren. Przy niższych zawartościach azotu do 0,26 % mas. uszkodzenie kawitacyjne rozpoczęło się przy uwypukleniach granic ziaren i przy liniach poślizgu. Wyższe zawartości azotu skutkowały tym, iż początek uszkodzenia rozpoczynał się głównie przy uwypuklonych granicach ziaren. Jednakże pęknięcie rozdzielcze i wżery kawitacyjne zaobserwowano przy niejednorodnych deformacjach wewnątrz ziaren (DHIG) i przy ostrych narożach granic ziaren (SBC) mogących zapoczątkować uszkodzenie (rys. 4.10).

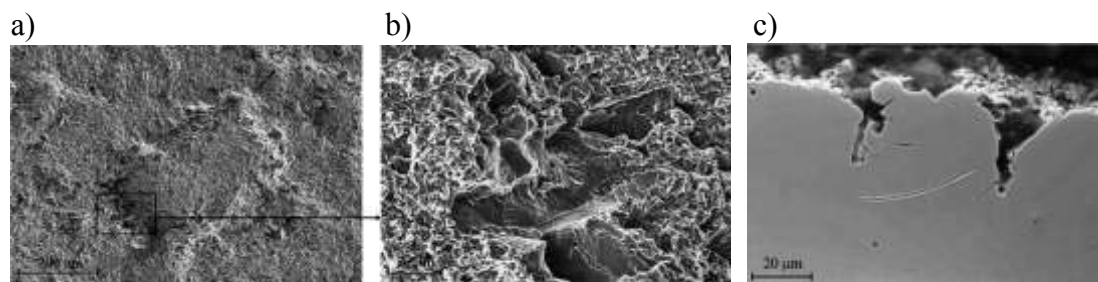


Rys. 4.10. Zapoczątkowane uszkodzenie kawitacyjne przy niejednorodnych odkształceniach wewnątrz ziaren (DHIG) i przy ostrych narożach granic (SBC) w warstwach dyfuzyjnych zawierających 0,48 % mas. azotu przy powierzchni [109]

Na rys. 4.11 i 4.12 zobrazowano uszkodzenia kawitacyjne stali AISI 304 po przesycaniu na powierzchni oraz na przekroju poprzecznym po różnych czasach ekspozycji. Wyróżniono trzy mechanizmy usuwania materiału: a) odlupywanie z linii poślizgu lub granic ziaren (rys. 4.11), b) tworzenie głębokich mikrojam na skutek oddziaływania cyklicznych mikrostruzek kumulacyjnych i zachodzącego mechanizmu zmęczenia materiału (rys. 4.12), c) pękanie wżerów średnicy około 5-20 μm przez połączenie wpływu mikrozmęczenia i tworzenia mikropęknięć (rys. 4.12).

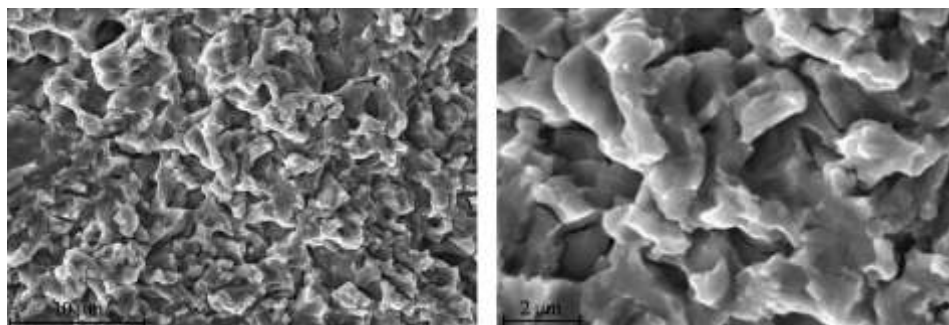


Rys. 4.11. Odlupywanie materiału podczas erozji kawitacyjnej po 5,4 ks na powierzchni próbek po przesycaniu bez dodatkowej zawartości azotu [109]



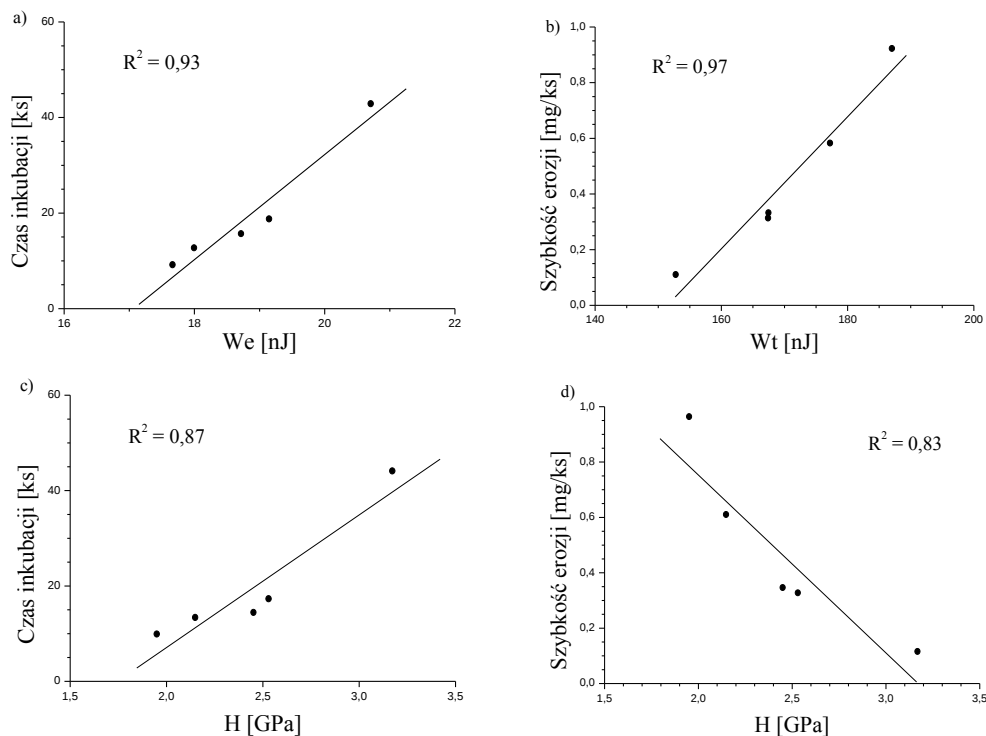
Rys. 4.12. Obrazy uszkodzonej kawitacyjnie powierzchni (a) i (b) oraz ubytków erozyjnych na przekroju poprzecznym (c) stali AISI 304 po przesycaniu (bez dodatku azotu) zaobserwowane po czasie 50,4 ks [109]

Przy wyższych zawartościach azotu 0,48 % mas. zaobserwowano, iż mechanizmy związane z odłupywaniem warstwy, jak również tworzeniem się głębokich mikrojam są nieistotne i w przeważającej mierze ubytek masy zachodził w wyniku pęknięcia wżerów (rys. 4.13).



Rys. 4.13. Powierzchnia po 108 ks oddziaływania obciążeń kawitacyjnych w próbce z zawartością azotu 0,48 % mas. przy powierzchni [109]

Wykazano także, iż azot wpływa na zmianę wielu właściwości materiałowych, takich jak: W_t , W_e , W_{ir} , H (rozdz. 3.1). W opracowaniu [109] podczas badania twardości metodą Oliviera i Pharra określono wpływ tych właściwości mechanicznych na odporność kawitacyjną stali austenitycznej. Na rys. 4.14 przedstawiono zależności między wyżej wymienionymi właściwościami a wskaźnikami odporności kawitacyjnej.



Rys. 4.14. Czas inkubacji i maksymalna szybkość erozji jako funkcja pracy wgnębnika i twardości, wyk. na podstawie [109]

Z przedstawionych rezultatów wynika, iż zarówno wzrost odwracalnej pracy (W_e) i twardości (H) stali AISI 304L wpływa na wydłużenie czasu inkubacji i spadek szybkości erozji. Podwyższenie wartości całkowitej pracy (W_t) w trakcie pomiarów twardości skutkowało wzrostem szybkości erozji. Wyniki potwierdzają więc, iż wzrost zawartości azotu w austenicie przyczynia się do podwyższenia odporności kawitacyjnej stali austenitycznej AISI 304L. Wzrost ilości azotu przekłada się na wzrost energii sprężystej przekazywanej do środowiska i obniżenia ilości energii plastycznej adsorbowanej przez stop w miejscach uderzenia kawitacyjnego. Mniejszy jest więc obszar obciążeń w zakresie plastycznym i obserwowana jest większa odporność stali na odkształcenia trwałe.

Poza przytoczonymi pracami interesujące jest także opracowanie [110], w którym dokonano oceny odporności kawitacyjnej stali nierdzewnych UNS S31803 i UNS S30403 po przeprowadzonych różnych operacjach obróbek cieplno-chemicznych. Stal UNS S31803 poddano wysokotemperaturowemu azotowaniu gazowemu (HTGN) oraz połączeniu tej technologii z późniejszym niskotemperaturowym azotowaniem plazmowym (HTGN + LTPN). Stal UNS S30403 poddano zaś technologii (LTPN).

Przebieg erozji kawitacyjnej uzyskanych warstw dyfuzyjnych skonfrontowano z materiałami w stanie przesyconym. Parametry obróbek zestawiono w tab. 16.

Tabela 16. Parametry operacji obróbek cieplno-chemicznych [110]

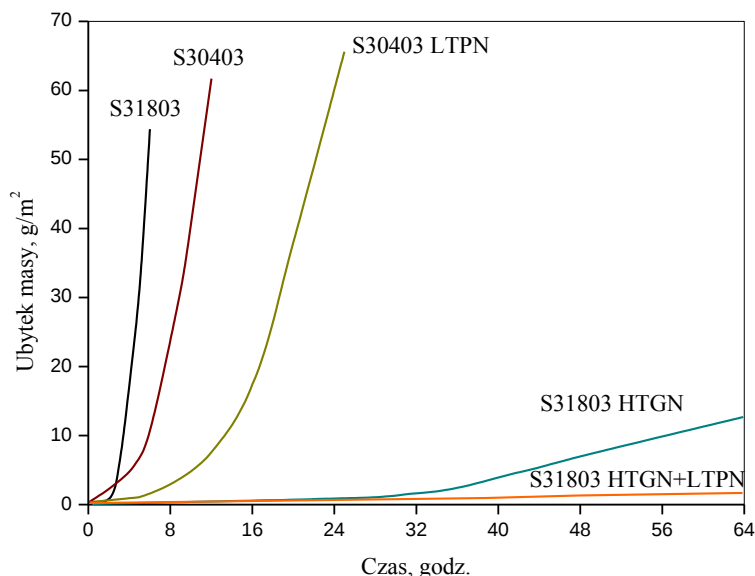
Rodzaj obróbki	Temperatura [°C]	Ciśnienie[kPa]	Atmosfera	Czas [godz.]
HTGN	1200	100	100%N ₂	3
LTPN	400	0,25	75%N ₂ +25%H ₂	12

Zmiana parametrów azotowania podczas poszczególnych obróbek wpłynęła na uzyskanie warstw charakteryzujących się odmiennym składem chemicznym, mikrostrukturą i właściwościami. W tab. 17 zestawiono charakterystyki uzyskanych warstw.

Tabela 17. Charakterystyki strukturalne analizowanych warstw dyfuzyjnych [110]

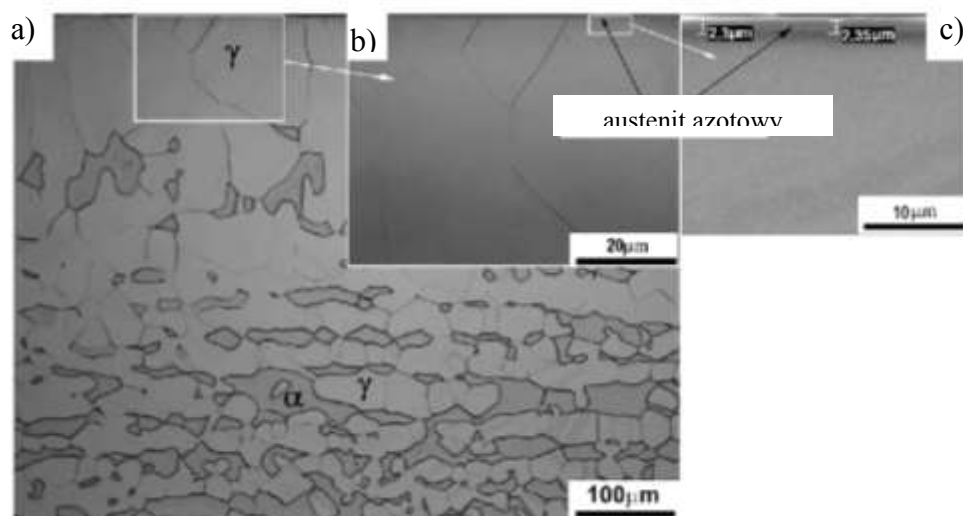
Stop	Rodzaj obróbki	Ilość azotu (% at.)	Budowa fazowa	Wielkość ziarna (μm)	Tekstura	Grubość warstwy (μm)	Twardość
S31803	Przesycanie	0,16	50%α / 50%γ	-	-	-	240HV0,1
	HTGN	0,9	γ	100	{101}	100	330HV0,1
	HTGN+LTPN	19,9	γ _N	2,3	{101}	2,3	1500HV0,025
S30403	Przesycanie	0,02	γ	-	losowa	-	190HV0,1
	LTPN	20,9	γ _N	4,0	losowa	4,0	1500HV0,025

Badania kawitacyjne przeprowadzone na stanowisku magnetostrykcyjnym wykazały, iż w obu przypadkach zarówno w stali S31803, jak również S30403 azotowanie wpłynęło korzystnie na ich odporność kawitacyjną. Na rys. 4.15 zestawiono wyniki badań kawitacyjnych.



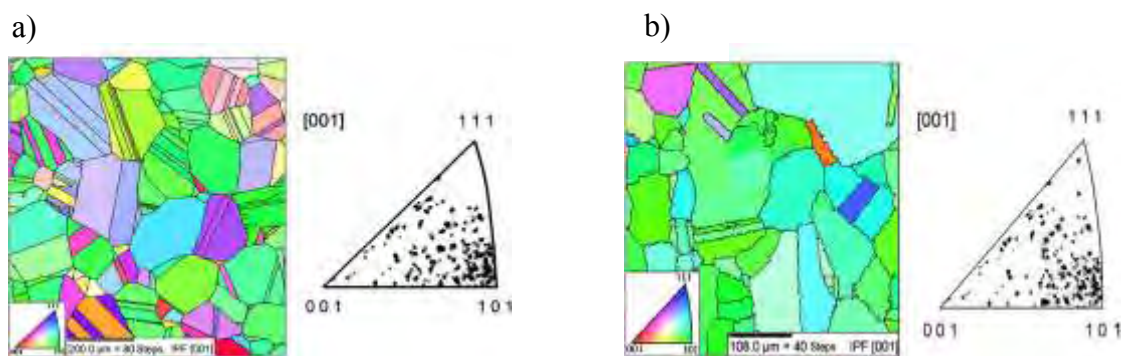
Rys. 4.15. Krzywe erozji kawitacyjnej uzyskane dla poszczególnych stali [110]

Zaprezentowane wyniki badań wykazały, iż stal duplex S31803, mimo wyższej zawartości pierwiastków stopowych: Cr, Mo i N charakteryzuje się niższą odpornością kawitacyjną aniżeli stal austenityczna S30403. Niższa odporność kawitacyjna stali S31803 jest wynikiem obecności ferrytu oraz powierzchni międzyfazowej α/γ . Po obróbce cieplno-chemicznej stali S30403 zaobserwowano wzrost jej odporności kawitacyjnej na skutek wytworzenia warstwy dyfuzyjnej składającej się z fazy austenitu azotowego (γ_N) o zawartości azotu 20,9 % at. Taki sam efekt obserwowano po wysokotemperaturowym azotowaniu gazowym nierdzewnej stali S31803 wskutek wytworzenia austenitu o zawartości azotu 0,9 % at. Połączenie technologii (HTGN) z późniejszym niskotemperaturowym azotowaniem plazmowym (LTPN), skutkowało dalszym wzrostem odporności kawitacyjnej stali S31803 w wyniku wytworzenia austenitu rozszerzonego w warstwie przypowierzchniowej o zawartości azotu 19,9 % at. Mikrostrukturę stali duplex po obu obróbkach cieplno-chemicznych zobrazowano na rys. 4.16.



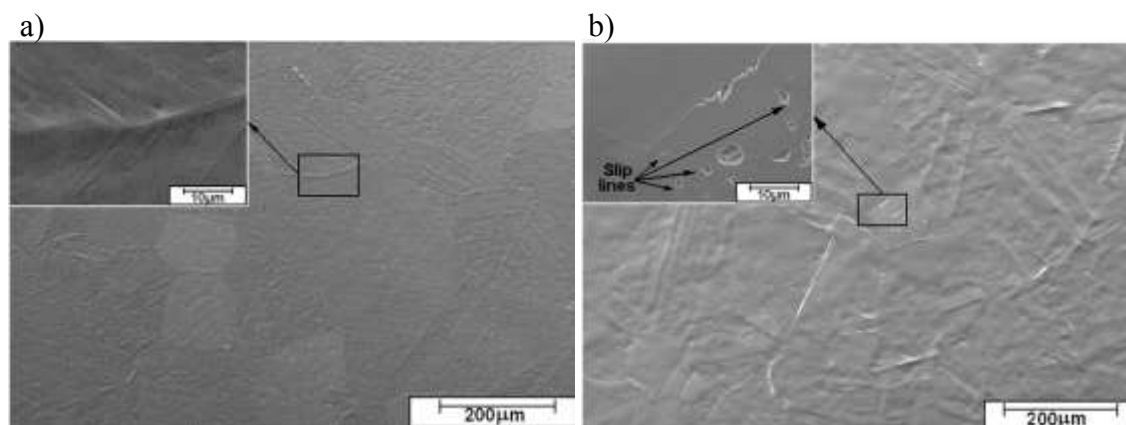
Rys. 4.16. Mikrostruktura na przekroju poprzecznym stali duplex po HTGN + LTPN:
 a) rdzeń materiału wraz z obszarem przypowierzchniowym o grubości 100 μm o mikrostrukturze austenitycznej; b) obszar przypowierzchniowy po HTGN;
 c) warstwa austenitu rozszerzonego [110]

Zbadana zawartość azotu w austenicie rozszerzonym w stali S31803 wynosiła 19,9 % at. i była zbliżona do zawartości azotu uzyskanego w stali S30403 (po LTPN) (tab. 17). Ponadto twardości przypowierzchniowe w obu stalach po LTPN były takie same, zaś grubości warstw zbliżone. W związku z niniejszym autorzy pracy [110] wnioskowali, iż jedną z przyczyn podwyższonej odporności kawitacyjnej stali S31803 (po HTGN) było wytworzenie silnej tekstury powierzchni o uprzywilejowanej orientacji {101}. Wyniki zawarte w pracy [111] potwierdziły korzystny wpływ technologii HTGN na odporność kawitacyjną stali S31803 i wytworzenie tekstury o wyżej wymienionej orientacji. Na rys. 4.17 przedstawiono wpływ poszczególnych zabiegów cieplno-chemicznych na orientację krystalograficzną powierzchni naazotowanych. Wyniki potwierdziły wpływ wyżej wymienionej obróbki na udział płaszczyzn krystalograficznych o orientacji {101} obserwowanych na powierzchni. W pracach [111, 112] potwierdzono także znaczną odporność kawitacyjną wysokoazotowych nierdzewnych stali austenitycznych o powyższej orientacji.



Rys. 4.17. Obrazy orientacji krystalograficznych powierzchni i odwrotne figury biegunowe: a) powierzchnia stali duplex po HTGN; b) powierzchnia stali S31803 po obróbkach cieplnych (HTGN + LTPN) [110]

W opracowaniu [110] zwrócono uwagę, iż mechanizm degradacji nie zależał od grubości warstw. W początkowym stadium uszkodzenie kawitacyjne stali duplex po multipleksowej obróbce następowało przy granicach ziaren (rys. 4.18a), zaś w przypadku stali S30403 przy liniach poślizgu i przy granicach ziaren (rys. 4.18b).

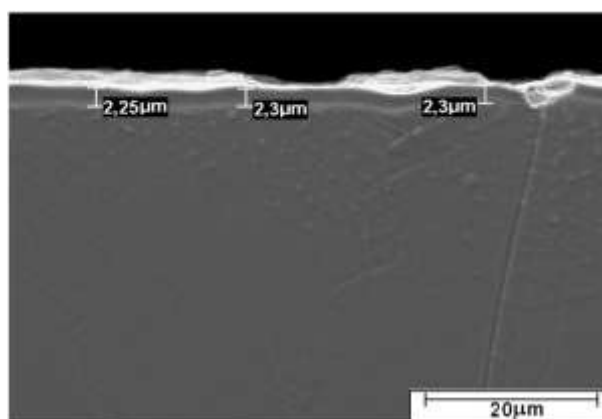


Rys. 4.18. Powierzchnie stali po czasie 4 godz. ekspozycji: a) stal duplex po (HTGN + LTPN); b) stal austenityczna S30403 [110]

Po 12 godz. ekspozycji stali S30403 (po LTPN) zaobserwowano poważne uszkodzenia granic ziaren i w następstwie tego usuwanie warstwy austenitu rozszerzonego odsłaniające nienaazotowane podłoże.

W przypadku stali duplex (po HTGN + LTPN) zaobserwowano znaczący wzrost odporności kawitacyjnej tej stali. Po 64 godz. oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na materiał zaobserwowano, iż warstwa austenitu rozszerzonego była nadal ciągła. Nieciągłości występowały jedynie przy granicach ziaren (rys. 4.19). Za prawdopodobną przyczynę nieciągłości uznano pęknięcia granic ziaren podczas początkowego stadium uszkodzenia kawitacyjnego, w których

następstwie dochodzi do powstania większych ubytków erozyjnych w tym mikroobszarze. Z uwagi na powyższe zachowanie warstw dyfuzyjnych za podstawową przyczynę wysokiej odporności kawitacyjnej stali duplex (po HTGN i LTPN) w stosunku do stali S30403 po LTPN uznano zawartość azotu i grubość warstw. Stwierdzono, iż cienkie i twarde warstwy austenitu azotowego mogą przyczyniać się do ich zapadania z uwagi na sprężyste i plastyczne odkształcenia podłoża. Skutkiem powyższego zachowania jest przedwczesne uszkodzenie warstwy. Zdaniem autorów wydajność warstwy składającej się z twardego austenitu azotowego jest ograniczona właściwościami mechanicznymi podłoża [110].



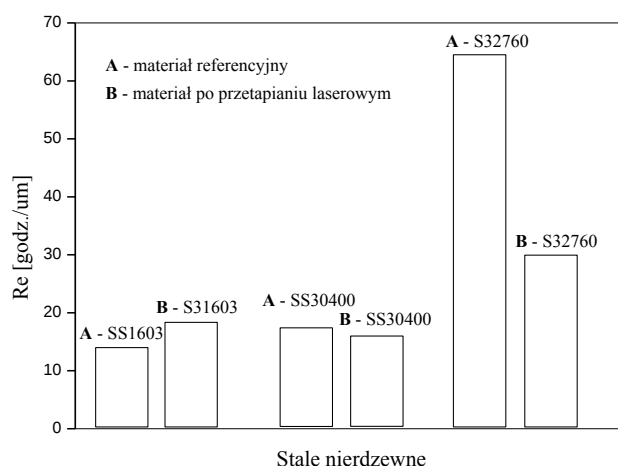
Rys. 4.19. Przekrój poprzeczny warstwy multipleksowej stali S31803 po 64 godz. oddziaływania obciążeń kawitacyjnych [110]

W pracy [113] potwierdzono korzystny wpływ azotu podczas HTGN na odporność kawitacyjną stali duplex S31803, aczkolwiek uwagę skupiono na analizie właściwości mechanicznych wyznaczonych w trakcie pomiarów twardości. Pomiary wykonano z zastosowaniem metody Olivera i Pharra. Otrzymane rezultaty potwierdziły, iż warstwy naazotowane charakteryzują się podwyższoną odpornością kawitacyjną. Dodatkowo zaobserwowano, iż wzrost ten był tym większy, im większa była zawartość azotu w warstwach dyfuzyjnych. Stwierdzono, iż wzrost azotu z 0,65 % do 1,15 % mas. zwiększa czas inkubacji o 1,4 razy i obniża szybkość ubytku masy 3-krotnie. Przyczynę upatrywano we wzroście odporności na odkształcenie plastyczne. Autorzy potwierdzili ponadto korzystny wpływ rozdrobnienia ziarna na odporność kawitacyjną stali nierdzewnych, co jest zgodne z wcześniejszymi pracami [114, 115]. Czynnikiem zasadniczym uznano jednocześnie zwiększenie zakresu obciążenia plastycznego podczas uderzeń mikrostrug kumulacyjnych oraz podwyższenie odporności do odkształcenia trwałego. Efektem rozdrobnienia mikrostruktury było obniżenie szybkości ubytku masy.

4.3. Erozja kawitacyjna nadtapianych laserowo stali austenitycznych

Technologia nadtapiania laserowego rozpatrywana jest w kontekście podwyższania odporności kawitacyjnej różnych tworzyw metalowych. Wiele prac potwierdza korzystny wpływ technologii laserowej przy użyciu laserów CO₂ na erozję kawitacyjną szerokiej gamy materiałów [116]. Pozytywny skutek technologii na odporność kawitacyjną tworzyw metalowych jest przypisany, przede wszystkim rozdrobnieniem ziarna, ujednorodnieniu roztworu stałego czy pożądaną przemianą fazową. Obecnie stosunkowo niewiele uwagi poświęcono wpływowi obróbki laserowej na erozję kawitacyjną nierdzewnych stali o mikrostrukturze austenitycznej. W pracy [117] zaobserwowano, iż nadtapianie laserowe stali S30300 nie prowadzi do wzrostu jej odporności kawitacyjnej. Niniejsze zachowanie po nadtapianiu przypisano chropowatości powierzchni oraz występowaniu szczątkowego naprężenia rozciągającego.

W pracy [118] podjęto próbę analizy niniejszego zagadnienia na trzech grupach stali nierdzewnych gatunku S31603, S30400 i S32760. Odporność kawitacyjną (R_e), wyznaczono (rozdz. 4.1) po 4 godz. ekspozycji materiałów na stanowisku magnetostrykcyjnym. Badanie kawitacyjne przeprowadzono w środowisku wodnego roztworu zawierającego 3,5 % NaCl w temperaturze 23 °C i pH = 6. Badania kawitacyjne wykonano na stanowisku magnetostrykcyjnym zgodnie z normą ASTM G32-92 [119]. Częstotliwość oraz amplituda wynosiły odpowiednio 20 kHz i 30 μ m. Na rys. 4.20 zestawiono wartość R_e dla analizowanych stali nierdzewnych przed oraz po obróbce laserowej.



Rys. 4.20. Odporność kawitacyjna stali nierdzewnych przed i po obróbce laserowej nierdzewnych stali austenitycznych [116]

Wyniki badań przedstawione na rys. 4.20 wykazały, iż przed laserowym nadtapianiem ranking odporności kawitacyjnej stali nierdzewnych był następujący: S32760>S30400>S31603. Po obróbce laserowej uszeregowanie uległo zmianie i było następujące: S32760>S31603>S30400. Nadtapianie laserowe stali S31603 spowodowało wzrost odporności kawitacyjnej (R_e) o 22% i było bliskie stali S30400 przed obróbką. Z drugiej strony laserowe nadtapianie stali S30400 nie miało znacznego wpływu na odporność kawitacyjną, podczas gdy znacznie ją obniżyło w przypadku stali S22760.

Badania metalograficzne po 10 i 240 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych ujawniły, iż w początkowym stadium oddziaływania zauważalna jest falistość, drobne wgłębienia i linie bliźniaków w stali S31603, zarówno przed jak i po nadtapianiu laserowym. Zaobserwowano, iż uszkodzenie spowodowane erozją kawitacyjną było wprawdzie inicjowane przy liniach bliźniaków aniżeli przy granicach ziaren. Stopień falistości był wyższy, zaś gęstość bliźniaków niższa na powierzchni przetopionej. Po czterech godzinach testu na próbce bez warstwy przetopionej, zaobserwowano propagację mikropęknięć międzykrystalicznych prostopadłych do powierzchni i prowadzących do powstawania wżerów kawitacyjnych. Dodatkowo w stali 31603 nie poddanej obróbce uzyskano zarówno wyższy stopień odkształceń plastycznych, jak i większy ubytek masy spowodowany oddziaływaniem kawitacji. Podwyższenie odporności kawitacyjnej stali 31603 po nadtapianiu przypisuje się rozciągającemu naprężeniu szczątkowemu, które redukuje naprężenie ściskające spowodowane przez ciśnienie wytworzone w trakcie kawitacyjnego uderzenia i obniża płynięcie plastyczne powierzchni metalu [120].

W pracy [121] wskazano, iż nieznaczne obniżenie odporności kawitacyjnej stali S30400 po laserowym nadtapianiu jest spowodowane zarówno chropowatością powierzchni, jak i naprężeniem rozciągającym. Uwzględniając badania zawarte w pracy [116], istotnym na wzrost erozji kawitacyjnej stali S31603, wydaje się fakt wyeliminowania chropowatości powierzchni przy zachowaniu określonego stanu naprężeń, a także wzrost twardości w strefie przetopu.

W przypadku stali S30400 i S32760 zagadnienia związane ze stanem naprężeń w strefie przetopionej są bardziej skomplikowane z uwagi na fakt, iż wzrost w objętości komórek elementarnych połączony jest z utworzeniem ferrytu (δ), co w konsekwencji generuje naprężenia ściskające. W dodatku ferryt charakteryzuje się większą

podatnością na erozję kawitacyjną niż austenit z powodu większej wrażliwości na szybkość odkształcenia i kruche pękanie [122]. W pracy [116] wykazano, iż znaczny udział ferrytu delta po nadtapianiu laserowym jest konsekwencją istotnego spadku w odporność kawitacyjnej stali nierdzewnej S32760.

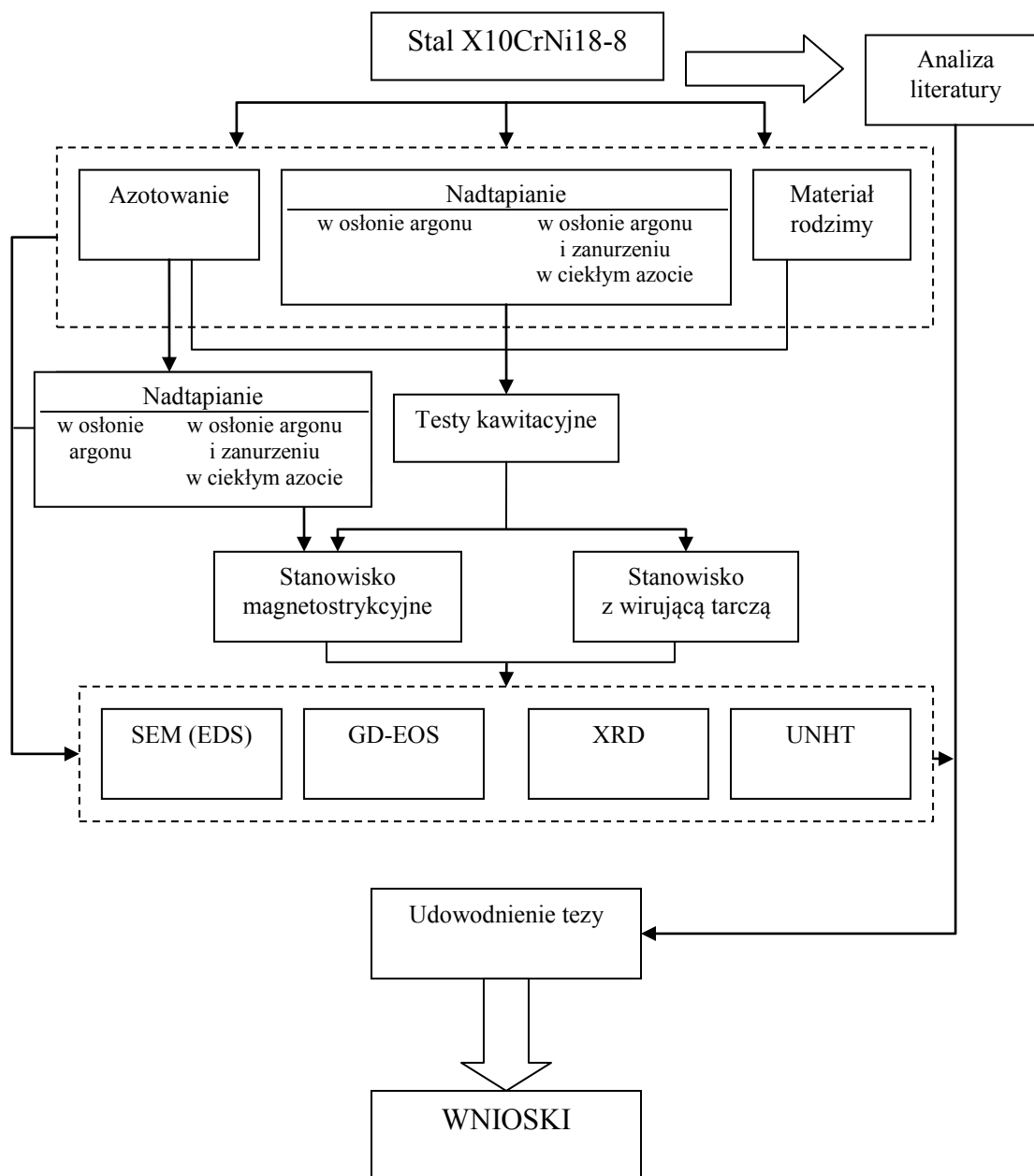
W pracy [123] badaniu odporności kawitacyjnej poddano między innymi stal 1H18N9T. Warstwę przetopioną uzyskano skanując powierzchnię stali w osłonie argonu wiązką o mocy 1,5 kW i z prędkością przesuwu materiału względem wiązki 1 m/min. Średnica wiązki wynosiła 3 mm, stopień nałożenia ścieżek 30 %. Badania wykonano na stanowisku strumieniowo-uderzeniowym. Przebieg degradacji warstwy przetopionej laserowo w stosunku do materiału referencyjnego, wykazał spadek odporności kawitacyjnej laserowo wytworzonej warstwy przetopu. Okres inkubacji warstwy wyniósł 600 min., zaś w przypadku materiału referencyjnego 760 min. Podetapie inkubacji zaobserwowano okres, charakteryzujący się przyspieszonym ubytkiem masy. Autorzy wysunęli wniosek o braku celowości stosowania tego rodzaju procesu technologicznego w odniesieniu do tego tworzywa metalowego. Stwierdzono, iż rozdrobnieniu ziarna towarzyszy eliminacja umocnienia odkształceniowego stali, co ułatwia tworzenie się ognisk niszczenia kawitacyjnego.

5. Teza i cel pracy

Dokonany przegląd literatury nie pozwala na jednoznaczne stwierdzenie jaki będzie wpływ azotowania jarzeniowego i laserowego nadtapiania stali austenitycznej X5CrNi18-10 na jej odporność kawitacyjną. Z jednej strony można odnaleźć doniesienia, że azotowanie może zwiększyć odporność kawitacyjną stali austenitycznej, jednak z drugiej strony spotyka się opinie o możliwym obniżeniu tej odporności poprzez laserowe przetapianie warstwy wierzchniej. Celem niniejszej pracy jest określenie odporności kawitacyjnej fazy S oraz warstwy przetopionej wiązką lasera, przy dużej i małej intensywności działania obciążeń kawitacyjnych. Zbadanie odporności na erozję kawitacyjną fazy S wynika z faktu, iż nie znaleziono w literaturze informacji na ten temat. Spotyka się jedynie doniesienia o korzystnym wpływie azotu do zawartości 0,48 % mas. w stopie.

Dodatkowym celem w pracy było zbadanie wpływu multipleksowej obróbki warstwy wierzchniej, polegającej na odmiennym sposobie połączenia azotowania z późniejszym przetapianiem warstwy wiązką lasera CO₂ oraz udowodnienie tezy, że multipleksowa obróbka daje większy wzrost odporności kawitacyjnej niż same azotowanie stali austenitycznej. Przyjęta teza wynika z założenia, że laserowe przetapianie uprzednio naazotowanych warstw powinno doprowadzić do powstania bardziej jednorodnej pod względem składu chemicznego mikrostruktury, przy jednoczesnej większej grubości obrobionych warstw.

Wyznaczenie celów pracy pozwoliło na sformułowanie programu badań tak, aby można było te cele osiągnąć. Program przyjętych badań przedstawiono na rys. 5.1.



Rys. 5.1. Schemat blokowy przyjętego programu badań

6. Azotowanie jarzeniowe

Technologia niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego została opracowana w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. Proces ten polega na nasyceniu azotem warstwy tworzywa metalowego z wykorzystaniem zjawiska wyładowania impulsowego w rozrzedzonych gazach. Technologia ta jest nowoczesną odmianą azotowania gazowego, w której amoniak zastąpiono azotem i wodorem, nie stwarzającą zagrożenia dla środowiska naturalnego. Proces ten prowadzi się w niskich temperaturach począwszy od 400 °C oraz przy obniżonym ciśnieniu. Azotowanie jarzeniowe przeprowadza się w zakresie 400 – 600 °C umożliwiając tym samym sterowanie procesem i optymalizacją jego parametrów w zależności od oczekiwanych celów. Azotowanie prowadzi się w komorze próżniowej w zakresie niskiej próżni ($1\div 10$ hPa). W trakcie obróbki cieplno – chemicznej wsad stanowi biegun ujemny wyładowania (katodę), zaś ściany zbiornika – biegun dodatni (anodę). W wyniku przyłożonego napięcia prądu stałego (400÷700 V) powierzchnia katody emituje elektrony, które w polu elektrycznym nabierają energii niezbędnej do jonizacji cząsteczek gazu. Wskutek zderzeń zjonizowane atomy oraz cząsteczki są przyspieszane i uderzają w powierzchnię wsadu. Bombardujące powierzchnię katody jony powodują wybijanie atomów żelaza, pierwiastków stopowych, węgla, azotu oraz elektronów niezbędnych do podtrzymywania wyładowania jarzeniowego. W konsekwencji w procesie tym uzyskiwane są warstwy jako rezultat łączenia się atomów żelaza z aktywnymi atomami azotu i osadzania na powierzchni w postaci azotków i/lub nasycania warstwy przypowierzchniowej azotem w procesie dyfuzji. W procesie tym możliwe jest precyzyjne sterowanie strukturą warstwy, co pozwala na efektywną obróbkę dużych elementów o wysokich wymaganiach wymiarowych oraz zapewnia uzyskanie dużej trwałości eksploatacyjnej. Od kilku lat powyższa technologia azotowania jarzeniowego stosowana jest na coraz to szerszym asortymencie materiałów. Do tej pory wykazano, iż technologia ta może efektywnie wpływać na podwyższenie wielu właściwości mechanicznych, takich jak: twardość, odporność na ścieranie, zatarcie i zużycie [124]. Poza tym w opracowaniu [125] wykazano, iż oprócz korzystnego wpływu na wyżej wymienione właściwości mechaniczne, technologia azotowania może również podwyższać odporność korozyjną nierdzewnych stali austenitycznych.

W niniejszej pracy doktorskiej zastosowano technologię niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego stali austenitycznej opracowaną przez Instytut Mechaniki Precyzyjnej (IMP) w Warszawie. W tab. 18 zestawiono parametry niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego.

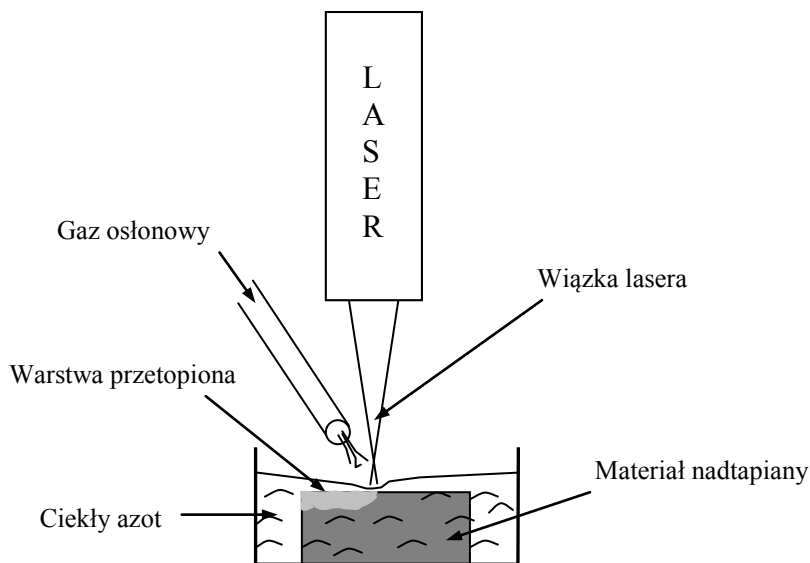
Tabela. 18. Parametry technologiczne procesu azotowania jarzeniowego stali austenitycznej

Nr procesu	Czas [h]	Ciśnienie próżni [hPa]	Temperatura [°C]	Skład mieszaniny gazowej	
				N ₂	H ₂
				[% mas.]	
1	6	4,0	450	10	90
2	6	4,0	450	30	70
3	6	4,0	450	50	50
4	6	4,0	450	70	30

Niskotemperaturowe azotowanie jarzeniowe przeprowadzono każdorazowo w temperaturze 450 °C i w czasie 6 godz. Podczas azotowania zastosowano różny skład atmosfery azotującej, co pozwoliło na zbadanie wpływu tego czynnika na wytworzone warstwy dyfuzyjne.

7. Nadtapianie laserowe

Technologia laserowego nadtapiania tworzyw metalowych polega na przetopieniu warstwy tworzywa metalowego, a następnie jej wtórnej krystalizacji. Znaczna szybkość chłodzenia w trakcie powyższej technologii, prowadzi do uzyskania nowych mikrostruktur. Na rys. 7.1 zaprezentowano schematycznie metodę nadtapiania materiału w osłonie argonu w warunkach kriogenicznych.



Rys. 7.1. Schemat procesu nadtapiania laserowego tworzyw metalowych w warunkach kriogenicznych

W niniejszej pracy doktorskiej nadtapianie laserowe stali X10CrNi18-8 wykonano na powierzchniach wyszlifowanych uprzednio próbek papierem ściernym o numerze ziarna, odpowiednio: 200, 400, 600, 800, 1000, 1200. Wymiary próbek wynosiły: średnica – $\varnothing$ 20, wysokość - 6 mm. Proces nadtapiania laserowego przeprowadzono za pomocą lasera molekularnego CO₂ TRUMPF TLF 6000 TURBO o długości fali 10,6 μ m. W trakcie przetopu jako gazu osłonowego użyto argonu. Celem zwiększenia adsorpcji promieniowania elektromagnetycznego powierzchnie próbek zostały pokryte absorberem. W trakcie eksperymentu zastosowano wiązkę prostokątną 1x20 mm z zachowaniem odległości głowicy lasera od powierzchni próbki około 10 mm. Parametry obróbki cieplnej zestawiono w tab. 19.

Tabela. 19. Parametry nadtapiania laserowego stali X10CrNi18-8

Nr procesu	Moc [kW]	Prędkość przesuwu [m/min]	Średnica [mm]	Ośrodek chłodzący	Gaz osłonowy
a (+)	2	0,25 m/min	1x20	Ciekły azot	Argon
b (+)	3	0,25 m/min	1x20	Ciekły azot	Argon
c (+)	4	0,25 m/min	1x20	Ciekły azot	Argon
d (+)	5	0,25 m/min	1x20	Ciekły azot	Argon
A (-)	2	0,75 m/min	1x20	Ciekły azot	Argon
B (-,+)	3	0,75 m/min	1x20	Ciekły azot	Argon
C (-,+)	4	0,75 m/min	1x20	Ciekły azot	Argon
D (-,+)	5	0,75 m/min	1x20	Ciekły azot	Argon
e (+)	2	0,25 m/min	1x20	-	Argon
f (+)	3	0,25 m/min	1x20	-	Argon
g (+)	4	0,25 m/min	1x20	-	Argon
h (+)	5	0,25 m/min	1x20	-	Argon
E (-,+)	2	0,75 m/min	1x20	-	Argon
F (+)	3	0,75 m/min	1x20	-	Argon
G (-,+)	4	0,75 m/min	1x20	-	Argon
H (+)	5	0,75 m/min	1x20	-	Argon

Oznaczenia: (+) ciągła warstwa, (+,-) brak ciągłości, (-) brak warstwy

Przedstawione parametry zastosowanej obróbki laserowej dowodzą, iż prędkość przesuwu wiązki lasera w zakresie 0,75 m/min nie prowadzi do uzyskania w analizowanej stali austenitycznej ciągłej warstwy przetopionej o odpowiedniej grubości. Badania na przekrojach poprzecznych wykazały, iż szlifowanie powierzchni przetopu celem usunięcia absorbera prowadziło do całkowitego bądź częściowego usunięcia warstwy przetopionej. Szlifowanie powierzchni po laserowej obróbce wykonano papierem ściernym o numerze ziarna, odpowiednio: 800, 1000, 1200. Z uwagi na cel naukowy pracy prędkość przesuwu wiązki lasera 0,75 m/min nie była uwzględniana w dalszych badaniach.

8. Badania składu chemicznego

8.1. Badanie składu chemicznego materiału referencyjnego

Badania składu chemicznego obejmowały: materiał referencyjny (stal austenityczną w stanie przesyconym w temperaturze 1050 °C i oziębianej w wodzie), warstwy dyfuzyjne, przetopione oraz multipleksowe.

Analizę chemiczną materiału referencyjnego wykonano przy użyciu spektrometru typu SPECTROMAXx z oprogramowaniem Spark Analyser MX. W trakcie poszczególnych prób spektrometr był zasilany argonem z butli o ciśnieniu wejściowym do spektrometru wynoszącym 7 barów. Średnią zawartość pierwiastków stopowych z pięciu wyładowań o charakterze iskrowym zestawiono w tab. 20. Skład chemiczny najbardziej zbliżony był do stali austenitycznej gatunku X5CrNi18-10

Tabela 20. Skład chemiczny badanej stali austenitycznej metodą spektrometrii emisyjnej

Nr próby	x_i	Zawartość pierwiastków stopowych [%]							
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S
1	x_1	0,028	0,67	1,98	18,47	8,03	0,37	0,031	0,020
2	x_2	0,033	0,67	1,97	18,48	8,01	0,37	0,030	0,019
3	x_3	0,031	0,67	1,98	18,50	8,00	0,37	0,030	0,020
4	x_4	0,030	0,66	1,99	18,50	8,02	0,36	0,030	0,019
5	x_5	0,032	0,66	2,00	18,52	8,02	0,37	0,030	0,020
	$\bar{x}_{1-5}$	0,031	0,67	1,98	18,49	8,01	0,37	0,030	0,020

gdzie: i - numer próby (1...5); x_i - zawartość pierwiastka stopowego dla i -tej próby;

$$\bar{x}_{1-5} = \frac{\sum x_{1-5}}{5} - \text{średnia zawartość pierwiastka stopowego z pięciu pomiarów}$$

Badanie składu chemicznego wykonano również przy użyciu optycznego spektrometru emisyjnego z wyładowaniem jarzeniowym (RF DG-OES: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometer*). Urządzenie RF DG-OES łączy wyładowanie jarzeniowe (GD) zasilane źródłem radiowym (RF) oraz optyczny

spektrometr emisyjny (OE), co pozwala na wykonanie analizy objętościowej próbki. Badania wykonano w komorze próżniowej w atmosferze argonu. Rozdzielczość analizy profilowej wynosiła 5 nm. Wszystkie analizy profilowe przeprowadzono metodą RF DG-OES.

Badanie składu chemicznego wykazało odmienną zawartość pierwiastków w materiale referencyjnym. Zgodnie z rezultatami analizy stal austenityczna najbardziej zbliżona była do gatunku X10CrNi18-8 (tab. 21). Analizę przeprowadzono każdorazowo w trzech miejscach pręta o średnicy Ø20 oznaczonych kolejno: (x_1), (x_2), (x_3). Każdy rezultat uśredniono z dwunastu pomiarów ($\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3$). Średnia arytmetyczna z wszystkich uśrednionych pomiarów stanowi wartość danego pierwiastka w materiale referencyjnym ($\bar{x}_{1-3}$).

Tabela 21. Skład chemiczny badanej stali austenitycznej metodą optycznej spektrometrii emisyjnej

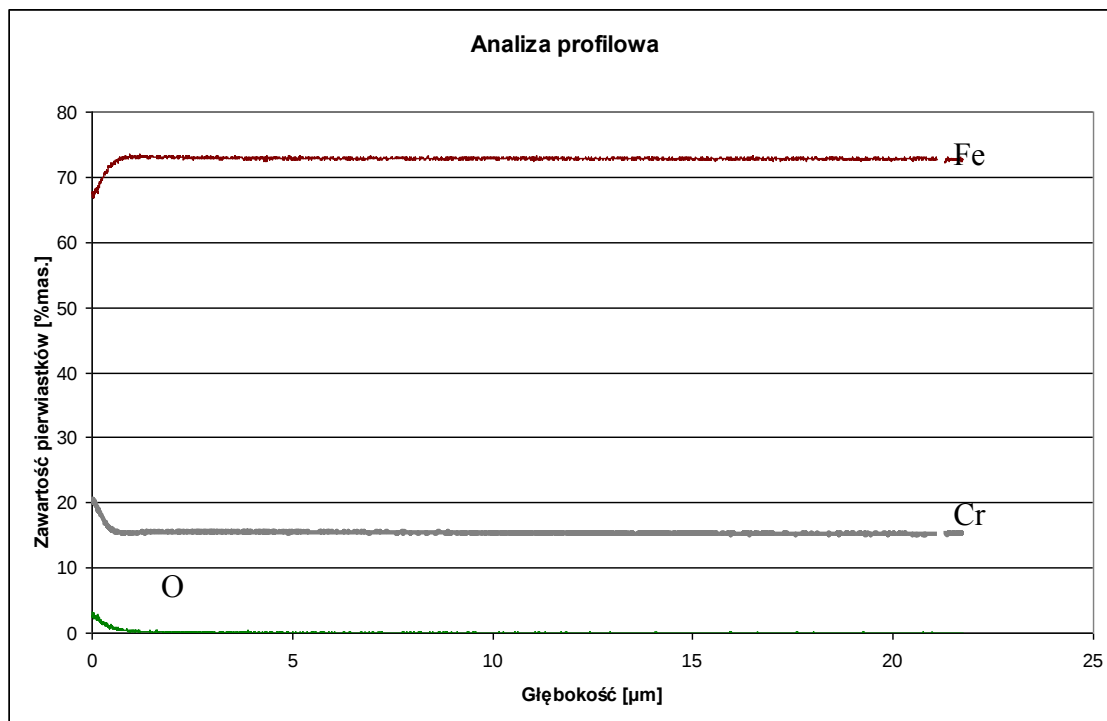
Nr próby	$\bar{x}_i$	Zawartość pierwiastków stopowych [%]							
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S
1	$\bar{x}_1$	0,066	0,66	1,99	15,23	7,58	0,37	0,023	0,023
2	$\bar{x}_2$	0,064	0,66	1,99	15,25	7,45	0,36	0,022	0,021
3	$\bar{x}_3$	0,064	0,65	1,97	15,23	7,35	0,37	0,022	0,022
4	$\bar{x}_{1-3}$	0,064	0,66	1,98	15,24	7,46	0,37	0,022	0,022

$$\text{gdzie: } \bar{x}_{1-3} = \frac{\sum \bar{x}_{1-3}}{3} - \text{średnia zawartość pierwiastka stopowego w materiale odniesienia}$$

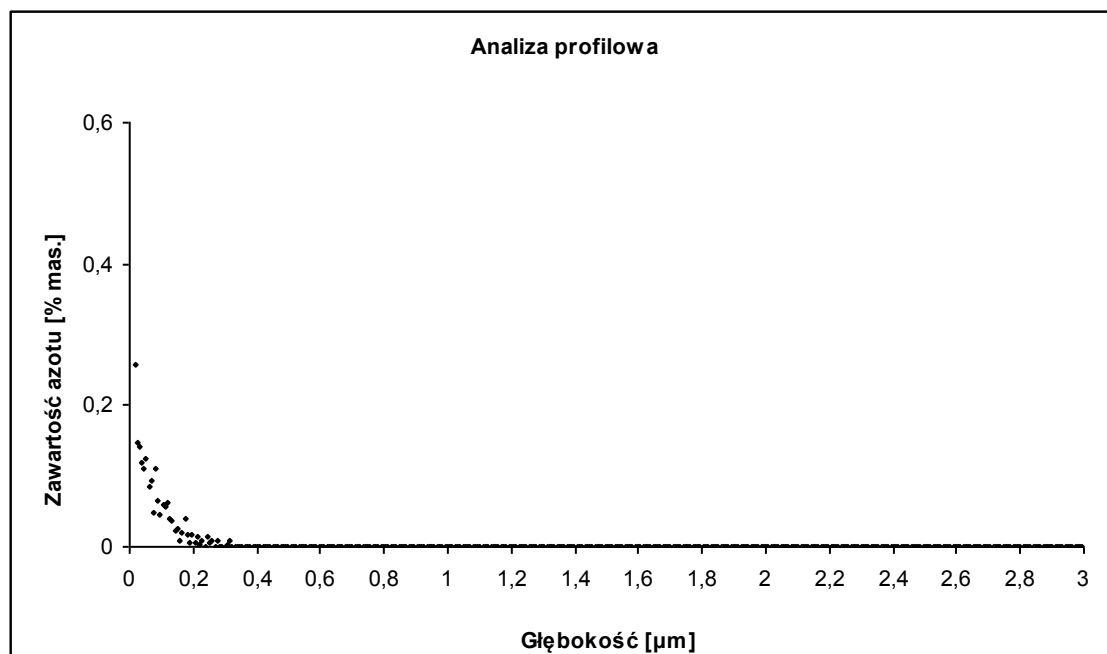
Jak wykazały badania oboma metodami skład chemiczny różnił się. Szczególnie zawartość węgla w badanej stali była odmienna w zależności od zastosowanej metody. Z uwagi, że metoda optycznej spektrometrii emisyjnej jest bardziej dokładna przyjęto, iż materiał referencyjny jest stalą gatunku X10CrNi 18-8.

Rezultaty badań materiału referencyjnego metodą RF DG-OES zaprezentowano również w postaci analizy profilowej na rys. 8.1. Rezultaty badań składu chemicznego wykazały, iż na powierzchni granicznej stali austenitycznej występowała cienka warstwa tlenków. Wyładowania jarzeniowe w głębszych partiach materiału nie wykazały zmian w ilości żelaza i chromu w analizowanej stali.

Badania optycznym spektrometrem emisyjnym z wyładowaniem jarzeniowym obejmowały ponadto ilościową ocenę zawartości azotu w materiale referencyjnym (rys. 8.2).



Rys. 8.1. Analiza profilowa materiału referencyjnego w stanie przesyconym

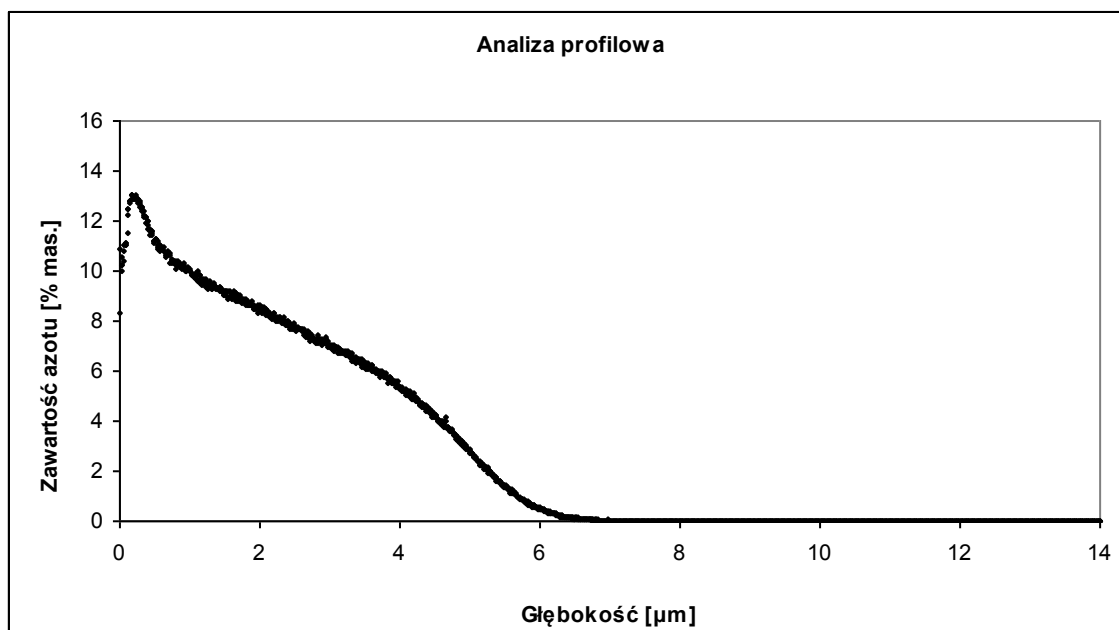


Rys. 8.2. Zmiana zawartości azotu w funkcji głębokości dla materiału referencyjnego

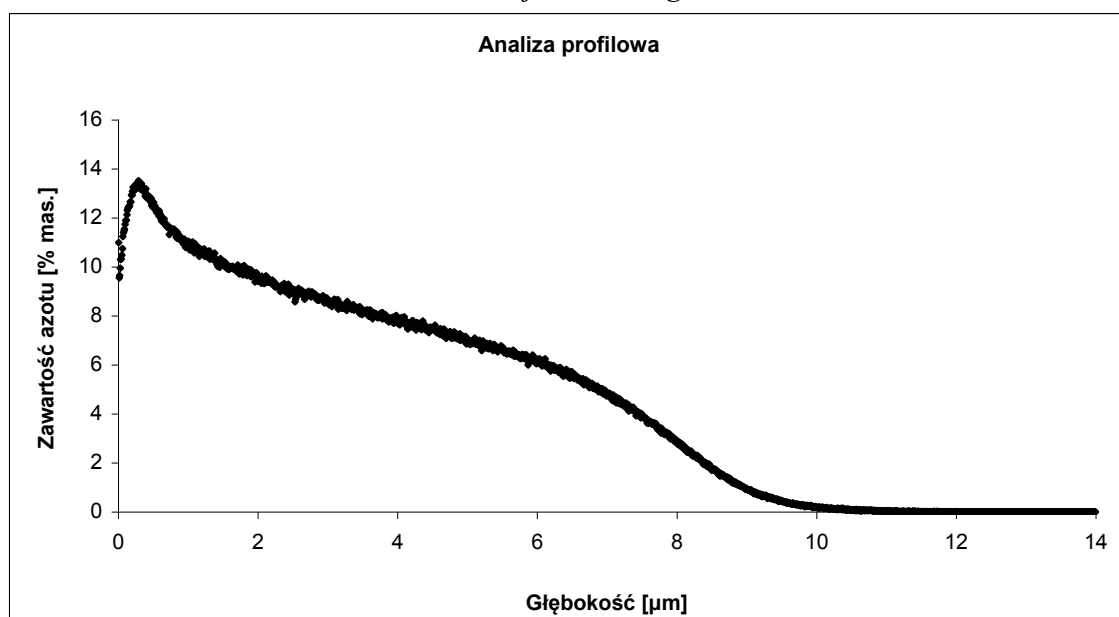
8.2. Badanie składu chemicznego warstw naazotowanych

Badania metodą RF GD-OES obejmowały również ilościową ocenę zawartości azotu w warstwach dyfuzyjnych, a także analizę składu chemicznego powyższych warstw po późniejszym procesie przesycania.

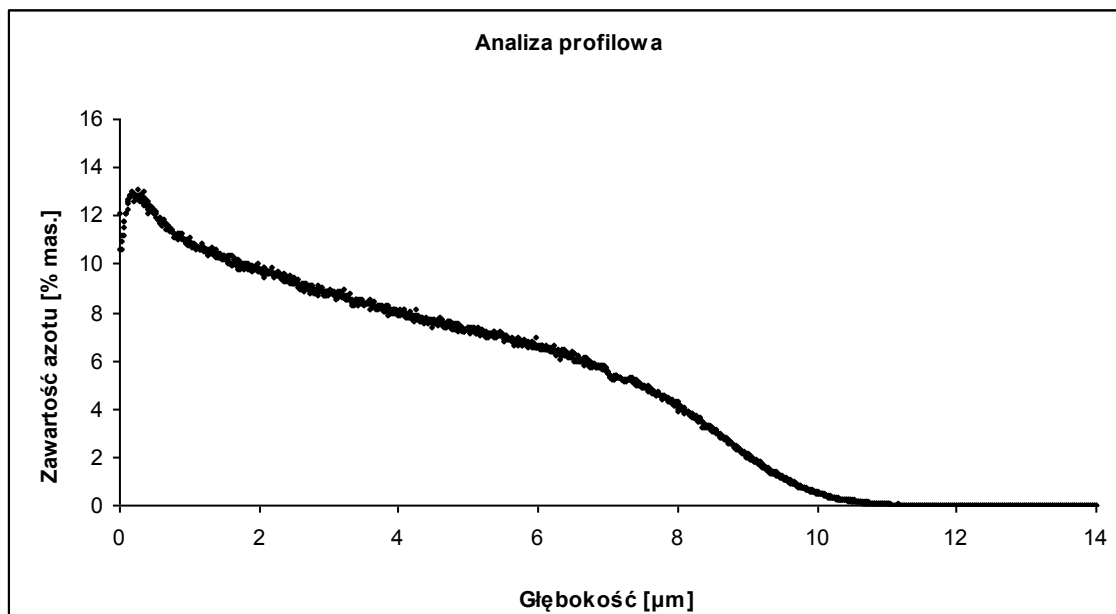
Na rys. 8.3-8.6 zaprezentowano zmianę gradientu azotu od powierzchni granicznej w głąb materiału w zależności od składu mieszaniny gazowej podczas azotowania.



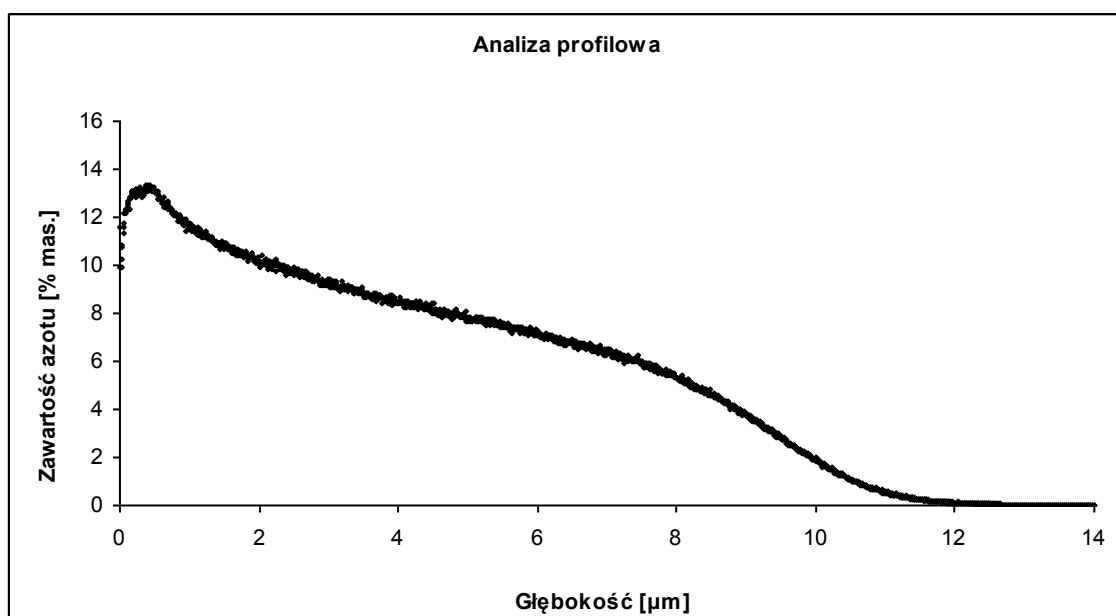
Rys. 8.3. Zmiana zawartości azotu w funkcji głębokości warstwy dyfuzyjnej po procesie azotowania jarzeniowego nr 1



Rys. 8.4. Zmiana zawartości azotu w funkcji głębokości warstwy dyfuzyjnej po procesie azotowania jarzeniowego nr 2



Rys. 8.5. Zmiana zawartości azotu w funkcji głębokości warstwy dyfuzyjnej po procesie azotowania jarzeniowego nr 3



Rys. 8.6. Zmiana zawartości azotu w funkcji głębokości warstwy dyfuzyjnej po procesie azotowania jarzeniowego nr 4

Na podstawie analiz profilowych określono grubości warstw naazotowanych. Celem wyznaczenia grubości warstw dyfuzyjnych przyjęto graniczną zawartość azotu wynoszącą 0,11 % mas. w stali X10CrNi18-8 zgodnie z normą PN-EN 10088-1 [126].

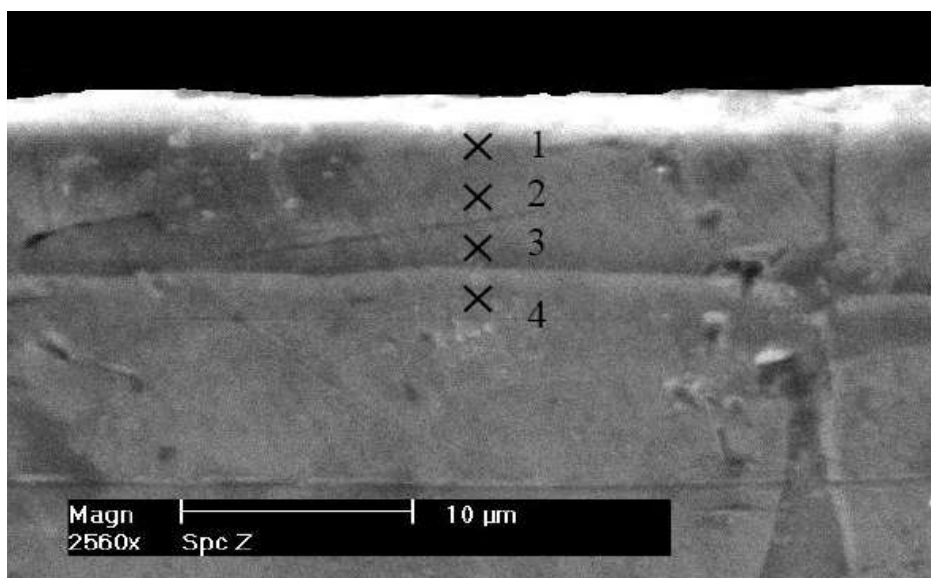
W tab. 22 zestawiono otrzymane grubości warstw dyfuzyjnych uzyskane po niskotemperaturowym azotowaniu jarzeniowym.

Tabela. 22. Grubości warstw dyfuzyjnych uzyskane po procesie azotowania przy różnych parametrach technologicznych

Nr procesu	Grubość warstwy [μm]
1	6,54
2	10,38
3	10,73
4	11,92

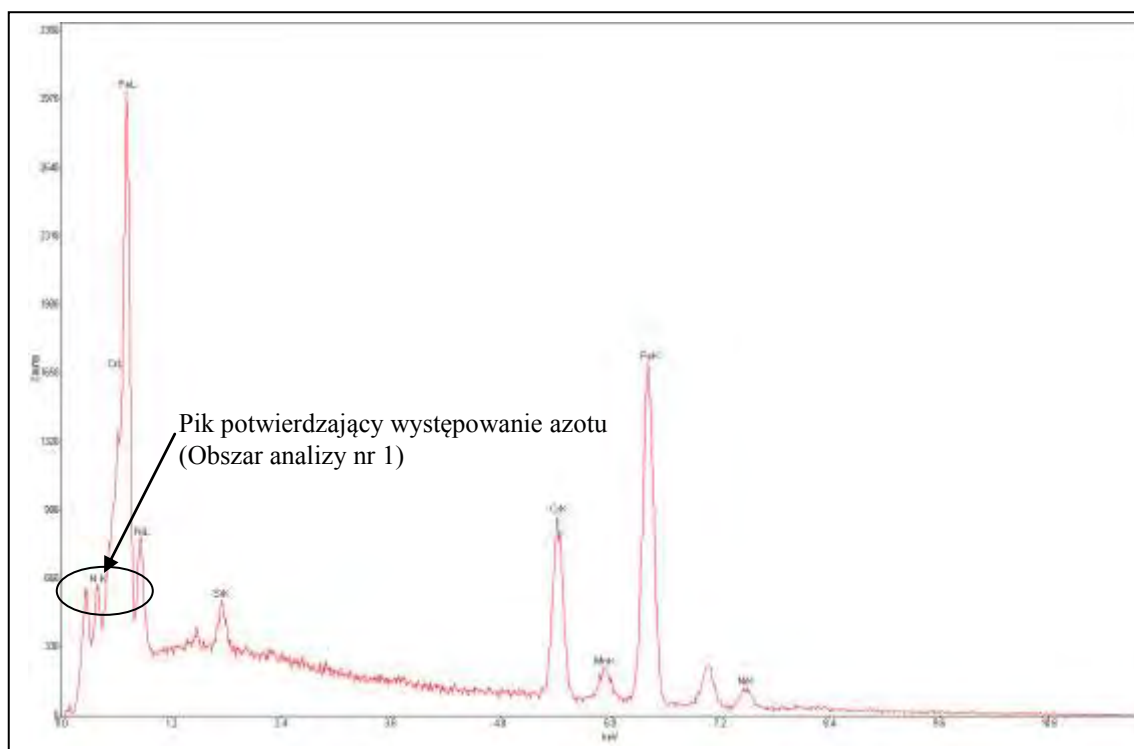
Jak wynika z przedstawionych profili rozkładu azotu wraz ze wzrostem zawartości tegoż pierwiastka w mieszaninie gazowej następował wzrost grubości warstw naazotowanych. Najmniejsza grubość warstwy wynosiła 6,54 μm dla zawartości azotu w atmosferze gazowej wynoszącej 10 % mas. Największą grubość warstwy wynoszącą w przybliżeniu 12 μm osiągnięto dla mieszaniny gazowej, w której występowało 70 % mas. azotu. Nie odnotowano natomiast wpływu zawartości azotu w mieszaninie na maksymalną zawartość tegoż pierwiastka w uzyskanych warstwach. We wszystkich przypadkach zawartość ta wynosiła około 13 % mas.

Ponadto skład chemiczny warstw dyfuzyjnych określano jakościowo metodą mikroanalizy rentgenowskiej, za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego PHILIPS XL-30, wyposażonego w detektor EDX. Analizę „punktową” sporządzono na przekrojach poprzecznych warstw naazotowanych (rys. 8.7). Z uwagi na jakościową ocenę metody na rys. 8.8-8.11 zaprezentowano jedynie reprezentatywne widma uzyskane po procesie azotowania nr 1.

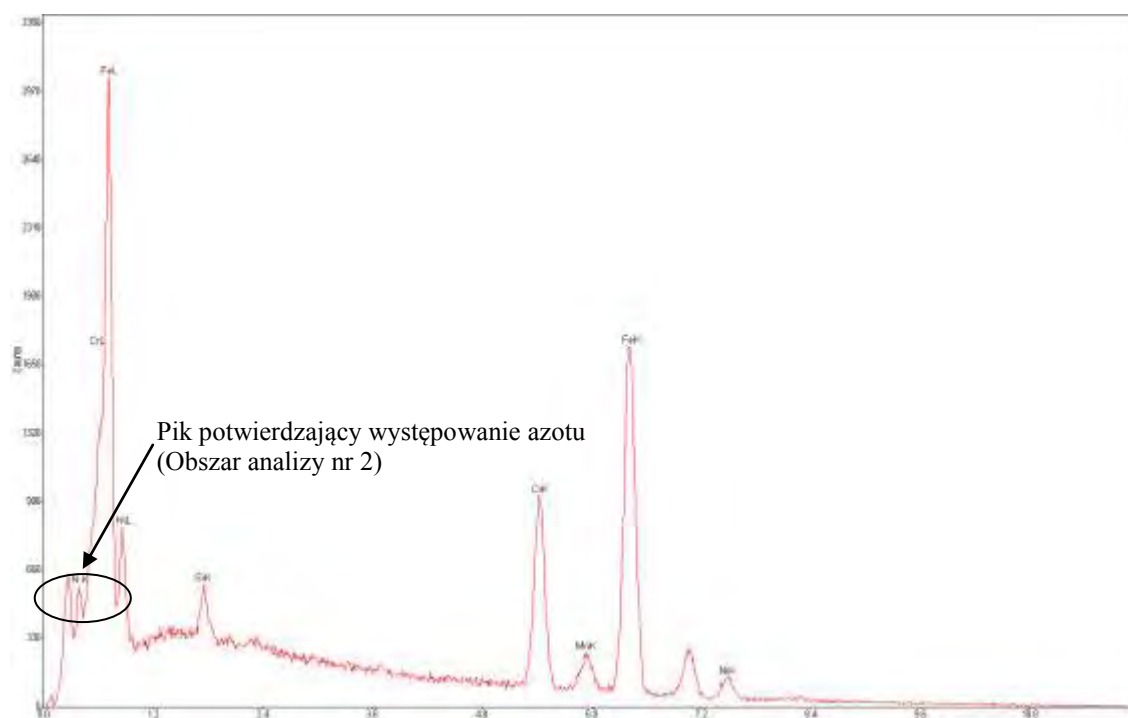


Rys. 8.7. Reprezentatywny przekrój poprzeczny warstw naazotowanej z zaznaczonymi punktami analizy chemicznej

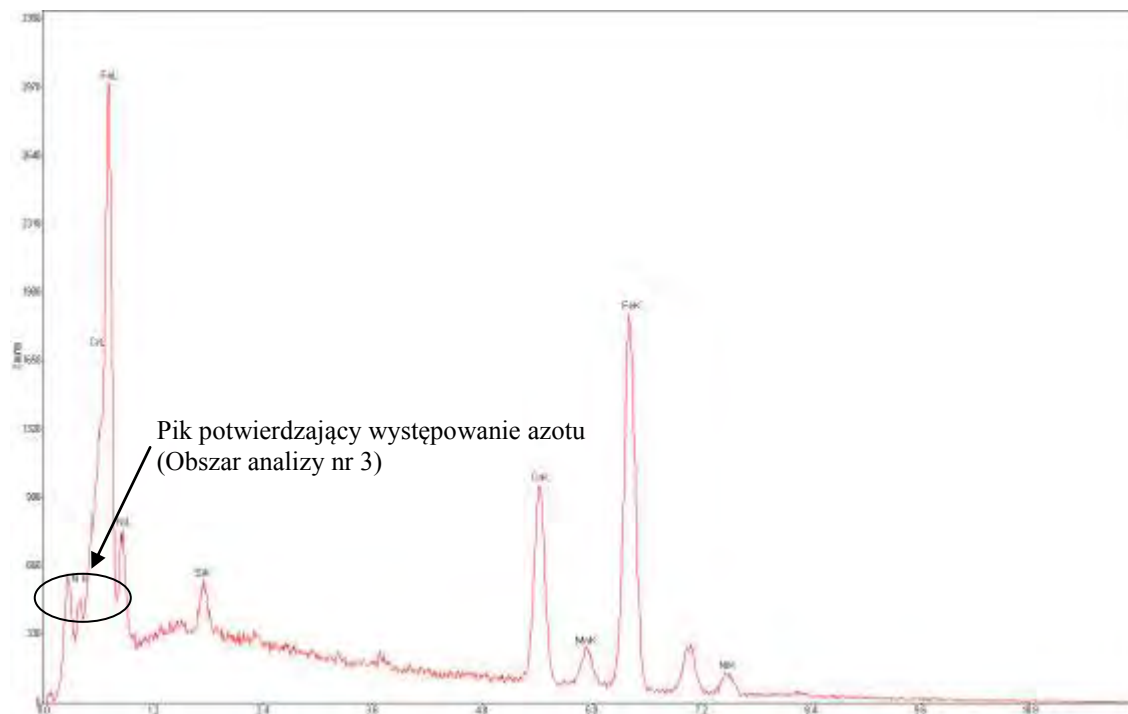
Widma EDS wykazały, iż zawartość azotu w warstwie dyfuzyjnej zmniejsza się w miarę odległości od powierzchni granicznej (rys. 8.8-8.11). Badanie wykonano przy napięciu wynoszącym 12 kV.



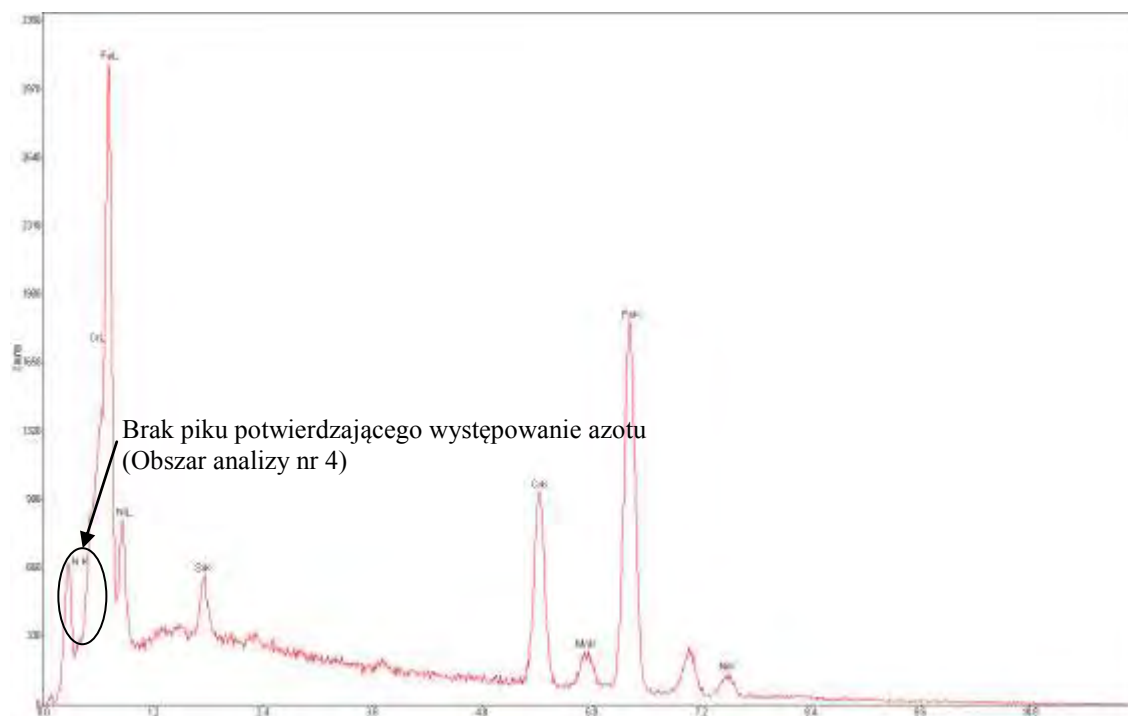
Rys. 8.8. Widmo EDS uzyskane w obszarze nr 1 analizowanej warstwy dyfuzyjnej



Rys. 8.9. Widmo EDS uzyskane w obszarze nr 2 analizowanej warstwy dyfuzyjnej

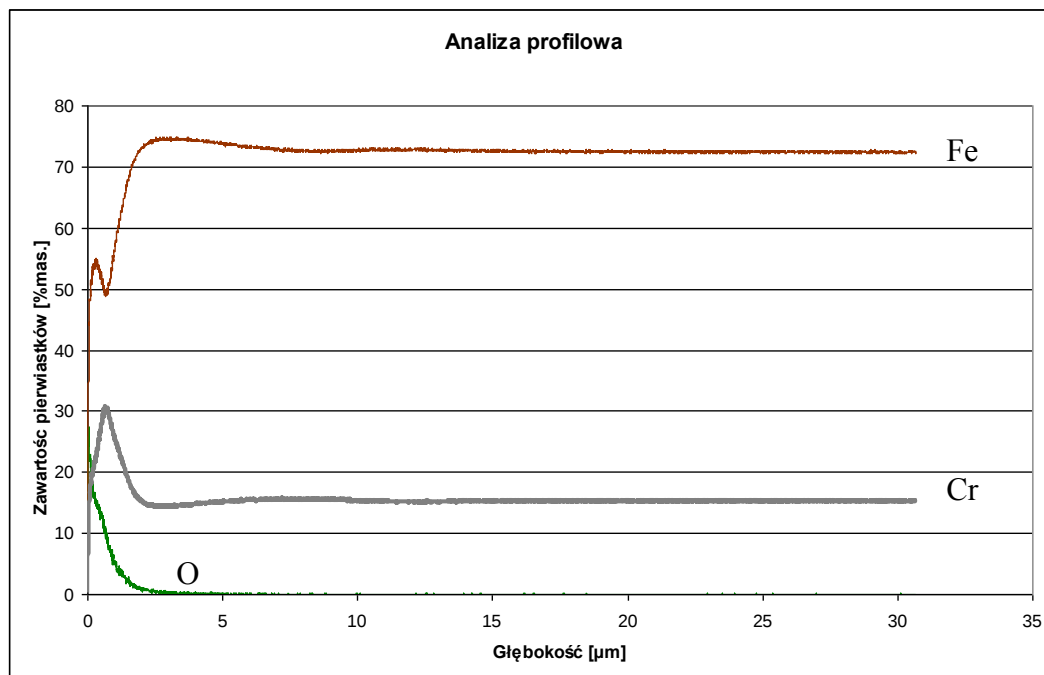


Rys. 8.10. Widmo EDS uzyskane w obszarze nr 3 analizowanej warstwy dyfuzyjnej

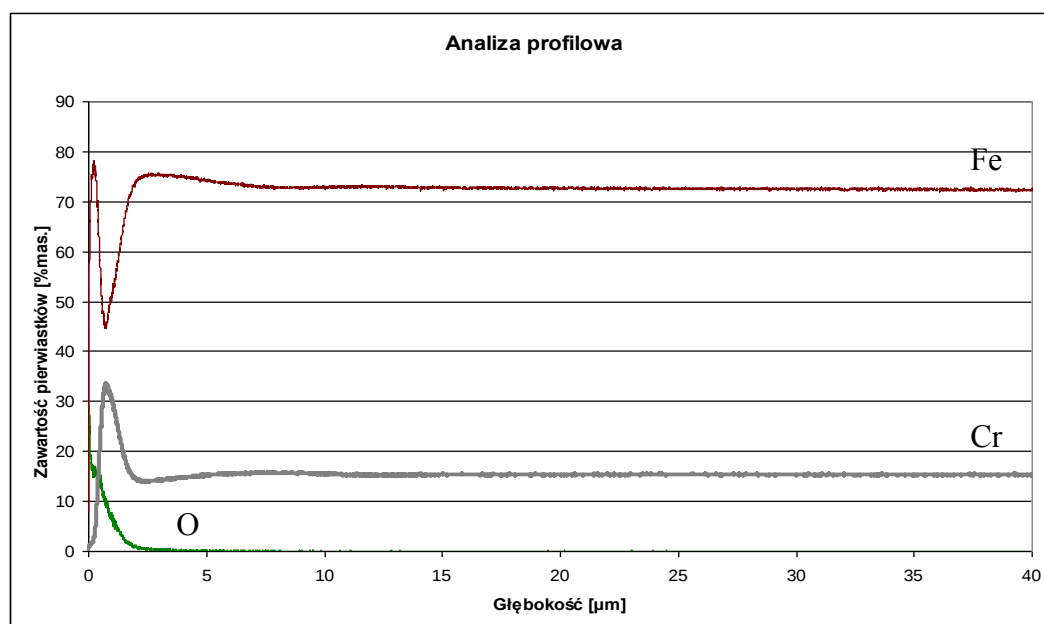


Rys. 8.11. Widmo EDS uzyskane w obszarze nr 4 analizowanej warstwy dyfuzyjnej

Na rys. 8.12 i 8.13 przedstawiono profile zawartości chromu, żelaza oraz tlenu w materiale referencyjnym po niskotemperaturowym azotowaniu jarzeniowym i późniejszym przesycaniu. Oba profile potwierdziły występowanie zwiększonej zawartości tlenu i chromu w warstwie przypowierzchniowej po wyżej wymienionej obróbce cieplnej. Badania chemiczne wykonane optycznym spektrometrem emisyjnym wykazały podwyższoną zawartość chromu i tlenu w warstwie przypowierzchniowej. Efekt ten spowodowany jest prawdopodobnie utworzeniem na powierzchni badanego materiału warstwy zewnętrznej składającej się z tlenków Fe_2O_3 oraz warstwy wewnętrznej Cr_2O_3 . Poza tym nie zaobserwowano występowania azotu po przesycaniu, co potwierdza, iż temperatura obróbki wynosząca $1050\text{ }^\circ\text{C}$ prowadzi do rozpuszczenia azotków w warstwie przypowierzchniowej (rozdz. 10), ale również przyczynia się do usunięcia całej zawartości azotu z warstw dyfuzyjnych.



Rys. 8.12. Rozkład pierwiastków po przesycaniu stali X10CrNi18-8 uprzednio naazotowanej po procesie nr 2

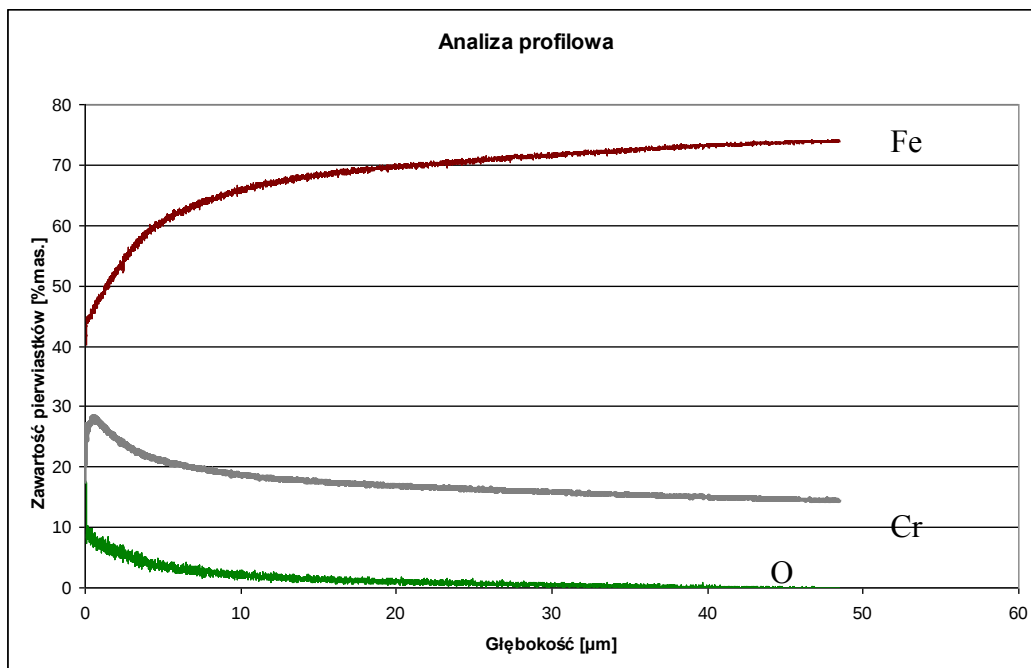


Rys. 8.13. Rozkład pierwiastków po przesycaniu stali X10CrNi18-8 uprzednio naazotowanej po procesie nr 4

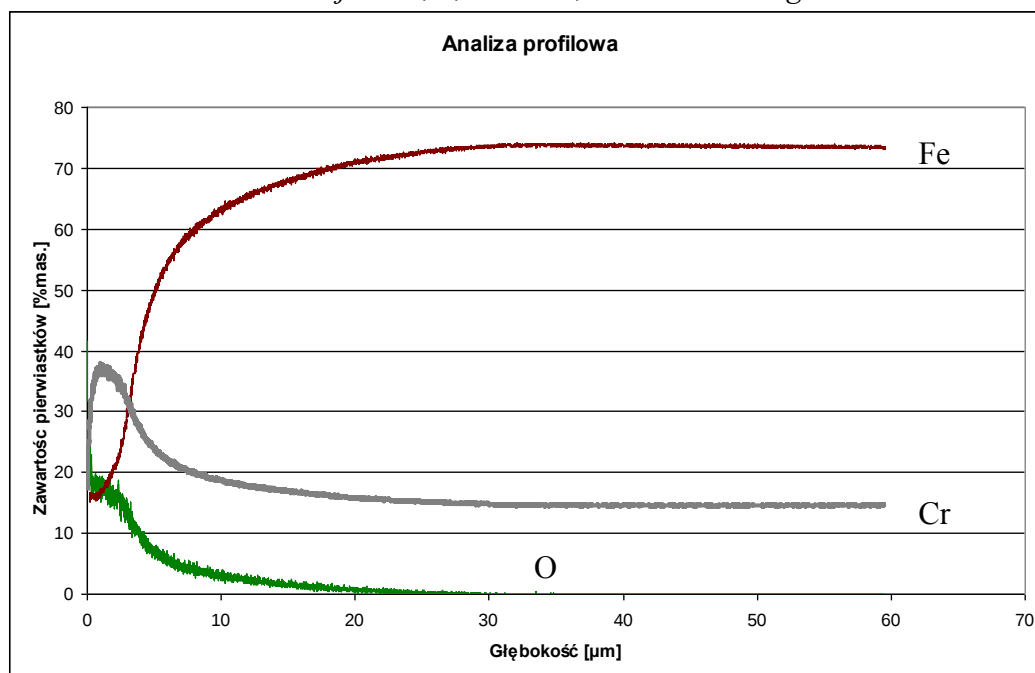
8.3. Badania składu chemicznego warstw przetopionych

Badanie składu chemicznego metodą RF DG-OES przeprowadzono dla warstw przetopionych wiązką lasera CO₂. Na rys. 8.18-8.21 przedstawiono analizę profilową pierwiastków: chromu, żelaza oraz tlenu w warstwach przetopionych bez uprzedniego azotowania. Przetopy

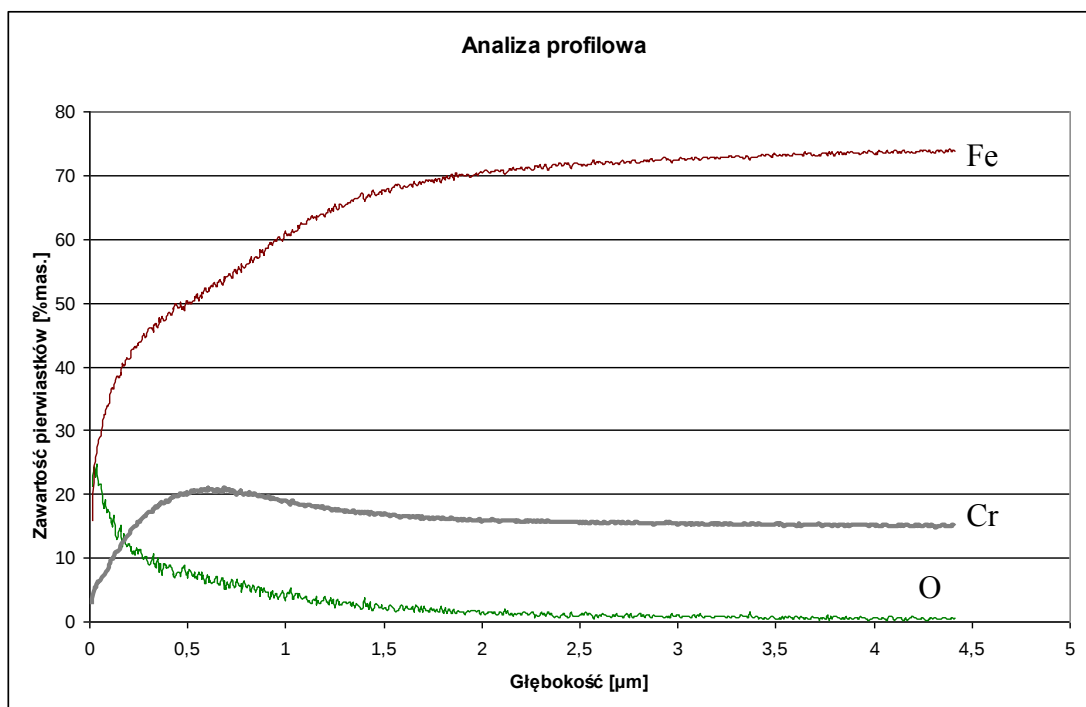
uzyskano dla różnej mocy i prędkości przesuw wiązki lasera w osłonie argonu. Jak wynika z zamieszczonych rysunków rozkład Fe, Cr i O w warstwach jedynie przetopionych wiązką lasera charakteryzuje się dużym gradientem w porównaniu z warstwami po multipleksowej obróbce. Można wobec tego wnioskować, że warstwy te mają znaczną różnicę właściwości mechanicznych na przekroju poprzecznym, a co za tym idzie różne właściwości kawitacyjne.



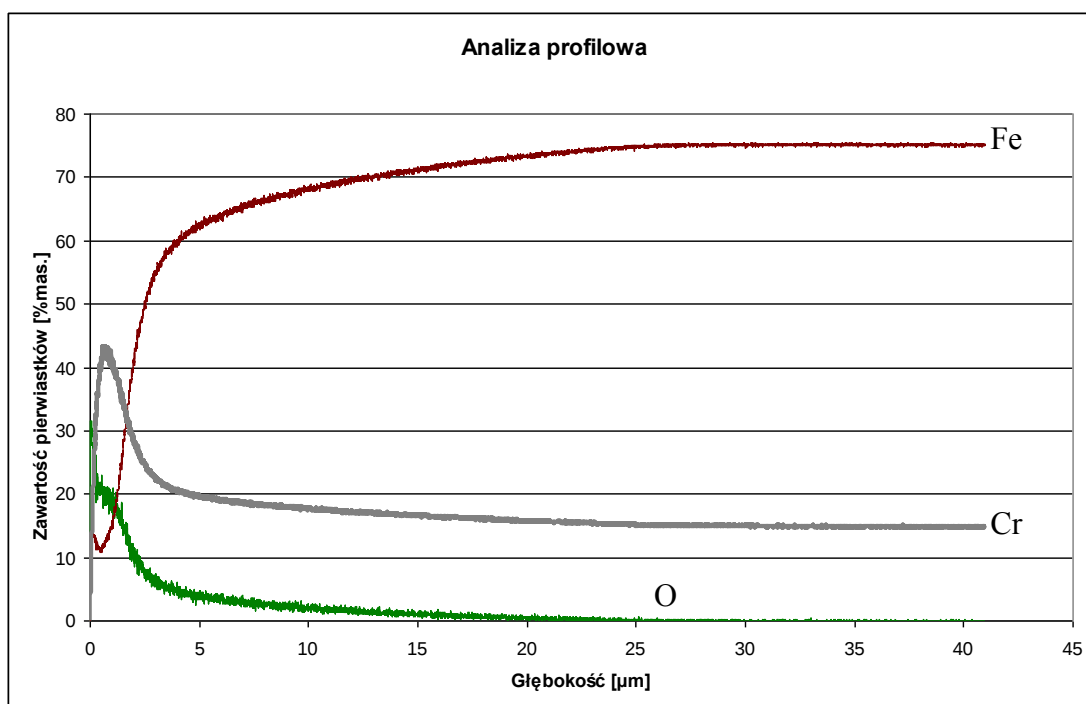
Rys. 8.18. Analiza profilowa warstwy przetopionej, przy parametrach obróbki laserowej: 2kW, 0,25m/min; środowisko: argon



Rys. 8.19. Analiza profilowa warstwy przetopionej, przy parametrach obróbki laserowej: 5kW, 0,25m/min; środowisko: argon

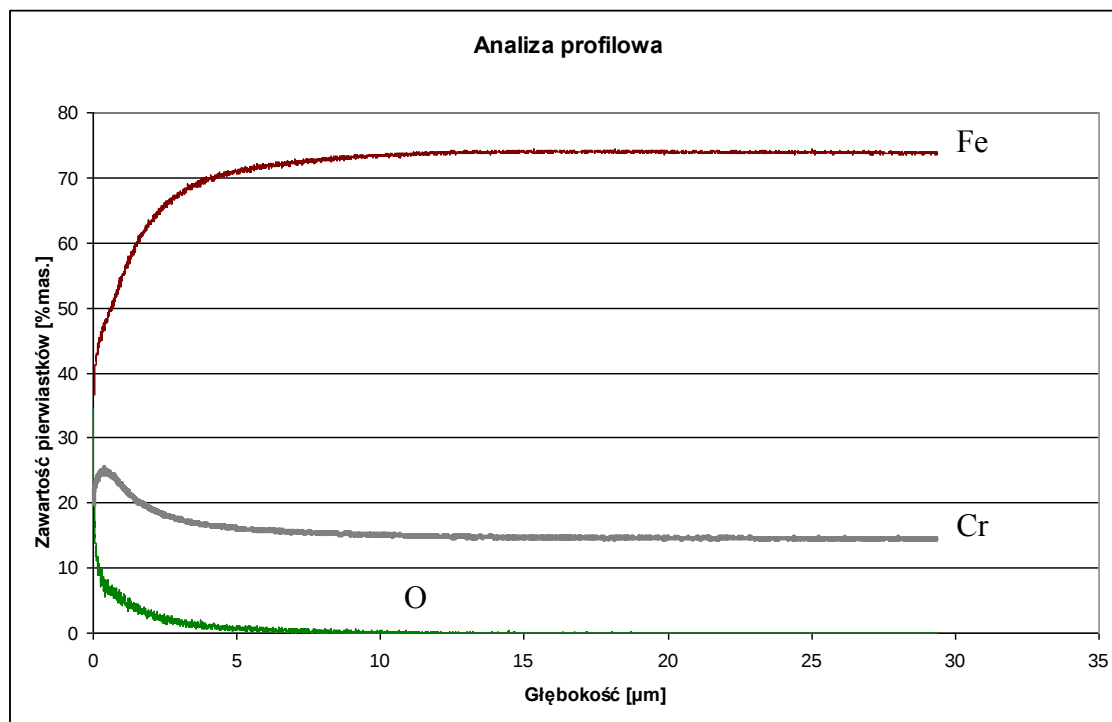


Rys. 8.20. Analiza profilowa warstwy przetopionej, przy parametrach obróbki laserowej: 2kW, 0,5m/min; środowisko: argon

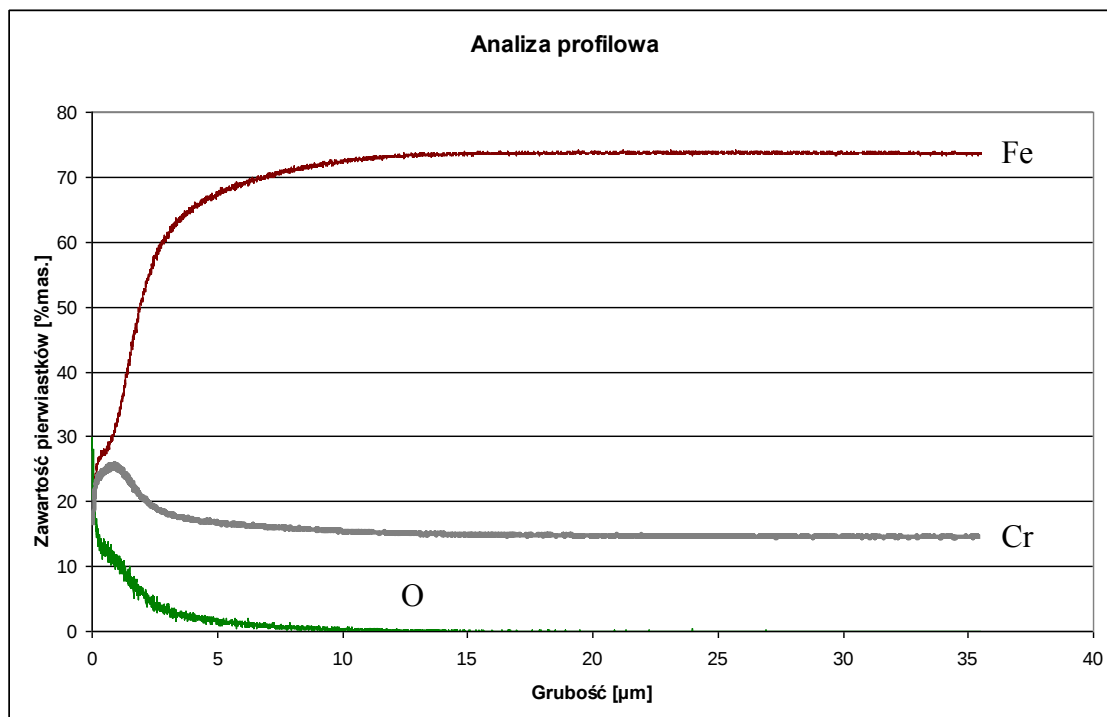


Rys. 8.21. Analiza profilowa warstwy przetopionej, przy parametrach obróbki laserowej: 5kW, 0,5m/min; środowisko: argon

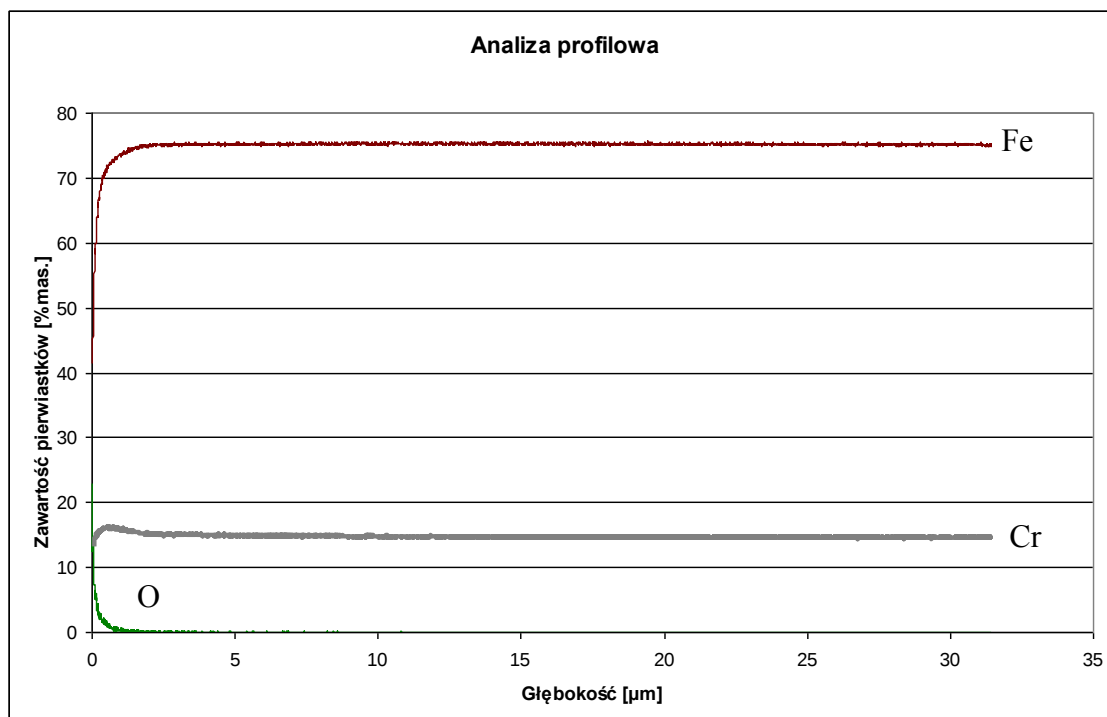
Na rys. 8.22-8.25 przedstawiono analizy profilowe warstw przetopionych, uzyskane z takimi samymi parametrami obróbki laserowej, przy czym nadtapianie wykonano w osłonie argonu, przy jednoczesnym zanurzeniu próbki w ciekłym azocie. Badania składu chemicznego nie wykazały występowania azotu w warstwach. Taki sposób obróbki laserowej mógłby spowodować przedostanie się azotu z ośrodka chłodzącego do tworzącej się warstwy wierzchniej. Jednak badania składu chemicznego nie wykazały występowania azotu w warstwach. Zaobserwowano, że zwiększenie szybkości chłodzenia poprzez zanurzenie obrabianego materiału w ciekłym azocie powoduje zmniejszenie gradientu rozkładu Fe, Cr i O, przy czym efekt ten jest wyraźniejszy dla większych prędkości przesuwu i mniejszej mocy lasera.



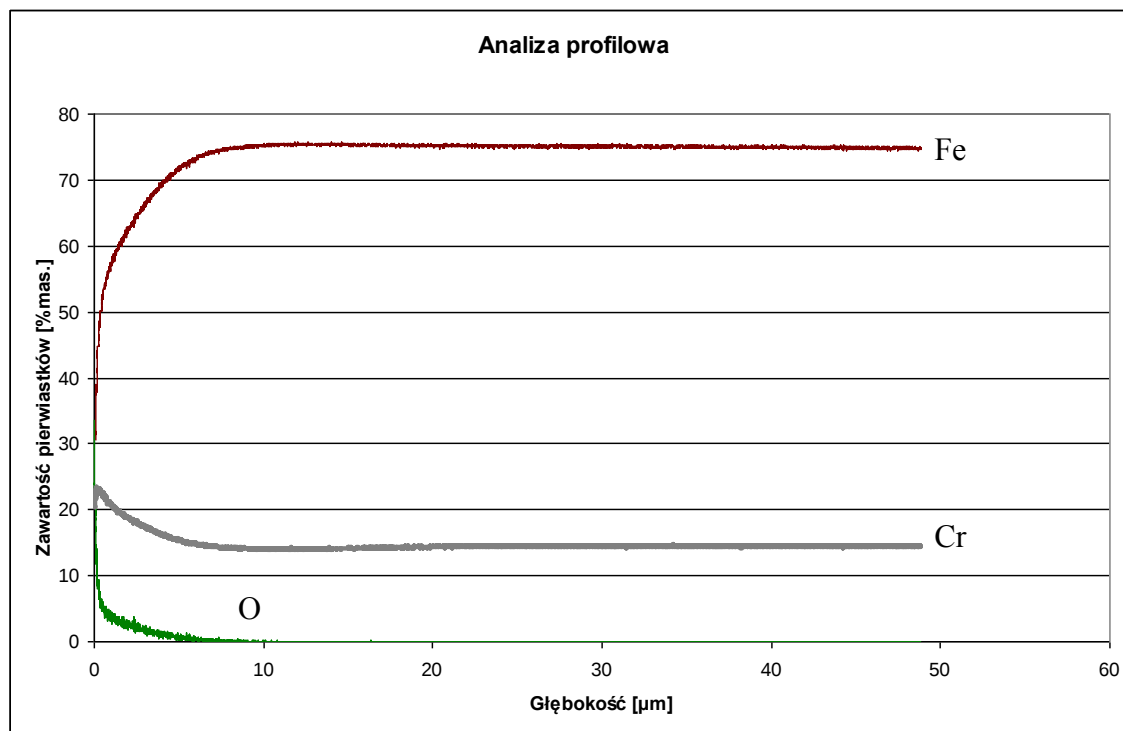
Rys. 8.22. Analiza profilowa warstwy przetopionej, przy parametrach obróbki laserowej: 2kW, 0,25 m/min; środowisko: ciekły azot + argon



Rys. 8.23. Analiza profilowa warstwy przetopionej, przy parametrach obróbki laserowej: 5kW, 0,25m/min; środowisko: ciekły azot + argon



Rys. 8.24. Analiza profilowa warstwy przetopionej, przy parametrach obróbki laserowej: 2kW, 0,5m/min; środowisko: ciekły azot + argon



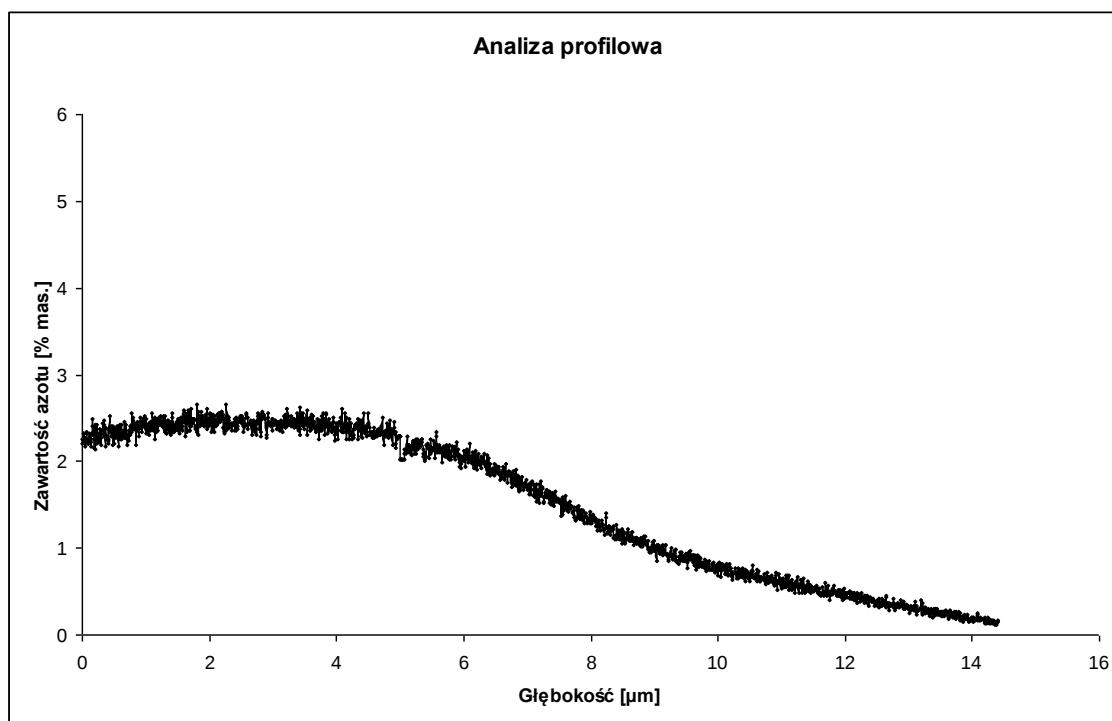
Rys. 8.25. Analiza profilowa warstwy przetopionej, przy parametrach obróbki laserowej: 5kW, 0,5m/min; środowisko: ciekły azot+ argon

Porównując profile rozkładu Fe, Cr, O w warstwach multipleksowych i przetapianych można zauważyć taką samą zależność jak w trakcie azotowania i laserowego przetapiania warstwy wierzchniej w atmosferze argonu w stosunku do samego azotowania. Rozkład tych pierwiastków w laserowo przetapianych warstwach charakteryzuje się znacznym gradientem, szczególnie wtedy, gdy proces nadtapiania prowadzony był w osłonie argonu bez dodatkowego chłodzenia ciekłym azotem.

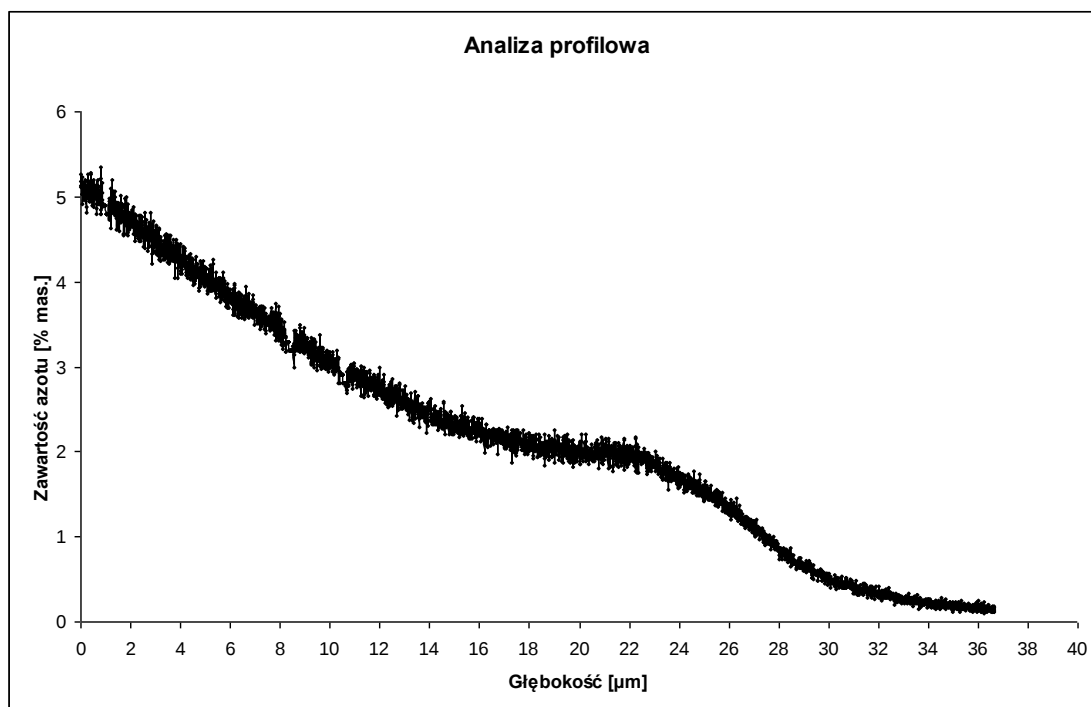
Rezultaty badań warstw przetopionych wskazują na kilka istotnych kwestii. Po pierwsze zaobserwowano, iż warstwa przypowierzchniowa w trakcie laserowego przetapiania uległa utlenieniu. Stopień utlenienia zależał od mocy wiązki lasera: im wyższa moc, tym wyższy stopień utlenienia warstwy przypowierzchniowej. Niniejszy efekt w zasadzie występuje w każdym przypadku. To samo dotyczy grubości warstwy utlenionej, która zwiększa się wraz z mocą wiązki lasera. Środowisko w trakcie nadtapiania nie pozostawało bez znaczenia. Przetop dokonany z doprowadzeniem w miejscu oddziaływania wiązki gazu osłonowego (argonu) a użycie tegoż gazu w trakcie obróbki laserowej, przy jednoczesnym zanurzeniu całej próbki w ciekłym azocie, wpływało zarówno na stopień, jak i głębokość, na jaką zaobserwowano występowanie tlenu. Zarówno stopień utlenienia, jak i głębokość, na jakiej zaobserwowano występowanie tegoż gazu, zmniejszał się wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia.

8.4. Badanie składu chemicznego warstw multipleksowych

Na rys. 8.14 i 8.15 zaprezentowano zawartości azotu występujące w warstwach multipleksowych uzyskane przez połączenie obu obróbek. Nadtapianie wykonano w osłonie argonu, aczkolwiek przy zanurzeniu próbki w środowisku ciekłego azotu. Wyniki rozkładu azotu w warstwach multipleksowych świadczą o możliwości uzyskania nowych warstw. Otrzymane warstwy charakteryzują się występowaniem tegoż pierwiastka na większych głębokościach. Przyjmując maksymalną zawartość azotu wynoszącą 0,11 % mas. stopu grubości warstw multipleksowych po procesie azotowania nr 2 i 4, a następnie laserowym nadtapianiu z zastosowaniem mocy wiązki 2 kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min wynosiły odpowiednio: 14,4 i 36,7 μm . Niewątpliwie niemniej wzrost grubości warstw multipleksowych i redukcja ilości azotu w stosunku do warstw dyfuzyjnych, przyczynia się do uzyskania mniejszego gradientu azotu w funkcji głębokości. Warstwy multipleksowe charakteryzują się więc bardziej równomiernym rozkładem azotu i większymi grubościami w stosunku do warstw dyfuzyjnych. Prawdopodobnie wynika to z faktu, iż podczas przetapiania naazotowanych uprzednio warstw następuje konwekcyjne wymieszanie stopionego materiału, co prowadzi do wyżej opisanych efektów.

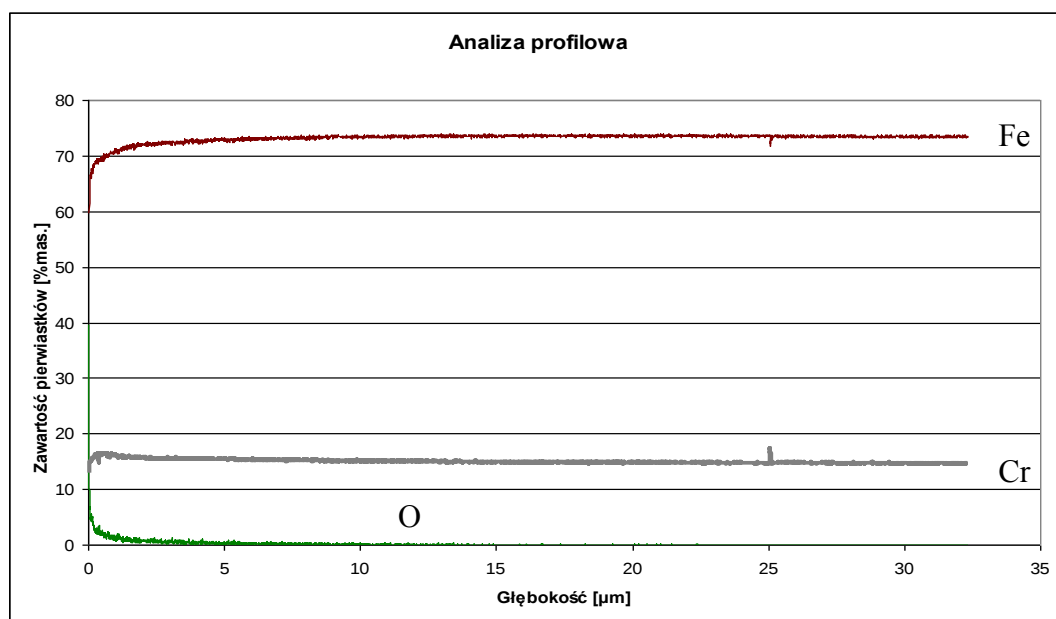


Rys. 8.14. Analiza profilowa warstwy multipleksowej po procesie azotowania nr 2 i laserowym nadtapianiu, przy parametrach obróbki laserowej: 2kW, 0,25m/min; środowisko: ciekły azot +argon

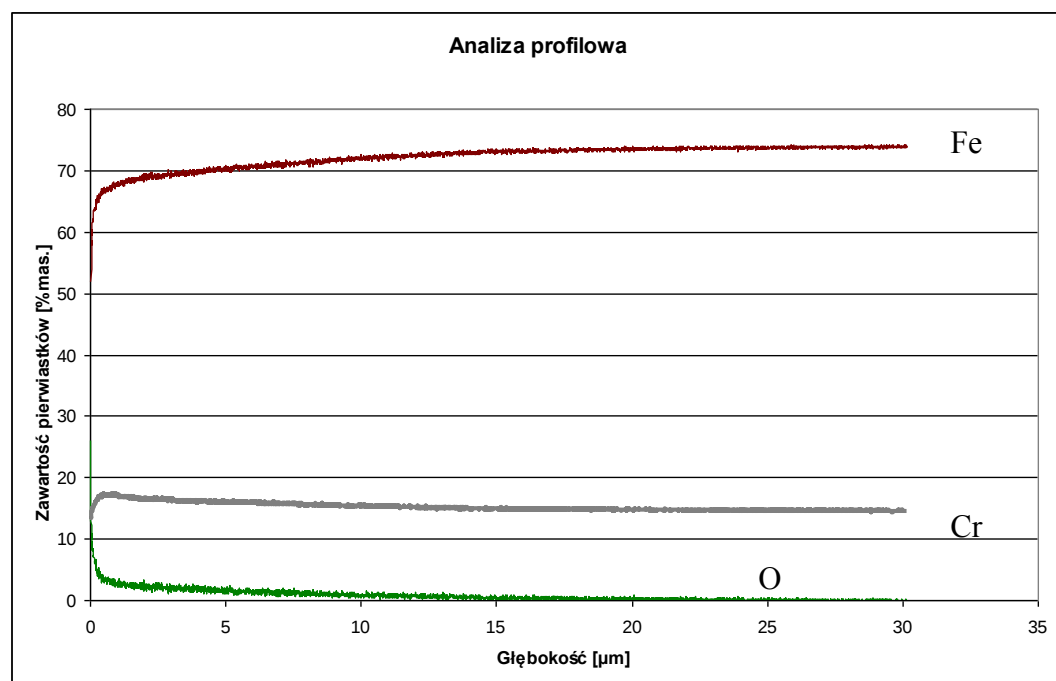


Rys. 8.15. Analiza profilowa warstwy multipleksowej po procesie azotowania nr 4 i laserowym nadtapianiu, przy parametrach obróbki laserowej: 2kW, 0,25m/min; środowisko: ciekły azot + argon

Na rys. 8.16 i 8.17 zaprezentowano profile chromu, żelaza i tlenu w uzyskanych warstwach po azotowaniu jarzeniowym i późniejszym nadtapianiu laserowym w osłonie argonu. Rezultaty przetapiania laserowego warstw dyfuzyjnych wykazały niewielki stopień utlenienia warstw przypowierzchniowych. Jak wynika z rys. 8.16 i 8.17 warstwy wierzchnie uzyskane po azotowaniu jarzeniowym i następnie laserowym przetapianiu odznaczają się znacznie większą jednorodnością pod względem składu chemicznego niż warstwy po samym azotowaniu i są porównywalne z jednorodnością składu chemicznego materiału wyjściowego. Szczególnie rozkład chromu jest prawie na stałym poziomie, co w powiązaniu z mniejszym gradientem rozkładu azotu powinno prowadzić tym samym do uzyskania bardziej jednorodnych właściwości mechanicznych uzyskanych warstw. Ponadto wykazano, iż połączenie obróbki cieplno-chemicznej z późniejszą obróbką laserową, prowadziło do usunięcia azotu zawartego we wcześniej uzyskanych warstwach dyfuzyjnych, przy zastosowaniu argonu bez zanurzenia próbki w ciekłym azocie.



Rys. 8.16. Analiza profilowa warstwy po azotowaniu nr 2 i laserowym nadtapianiu, przy parametrach obróbki laserowej: 2 kW, 0,25m/min; środowisko: ciekły azot + argon

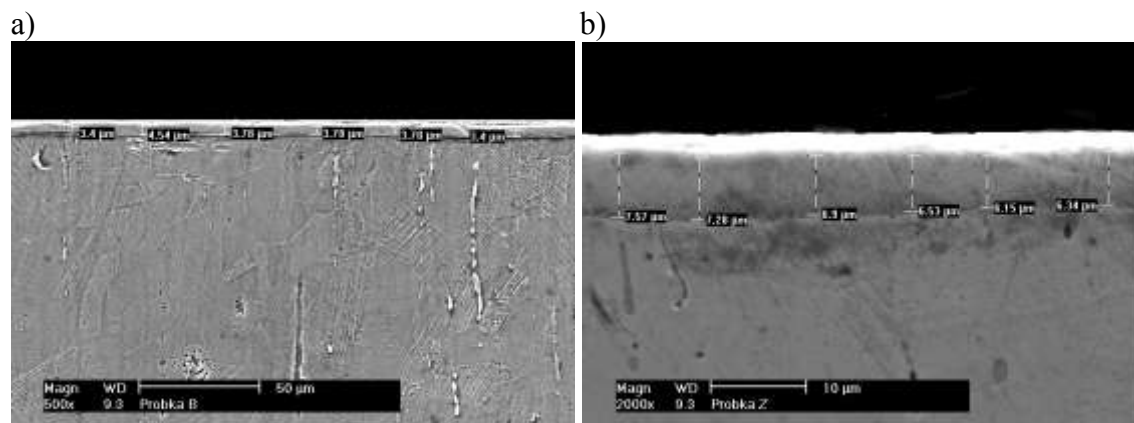


Rys. 8.17. Analiza profilowa warstwy po azotowaniu nr 4 i laserowym nadtapianiu, przy parametrach obróbki laserowej: 2 kW, 0,25 m/min; środowisko: ciekły azot + argon

9. Badania metalograficzne

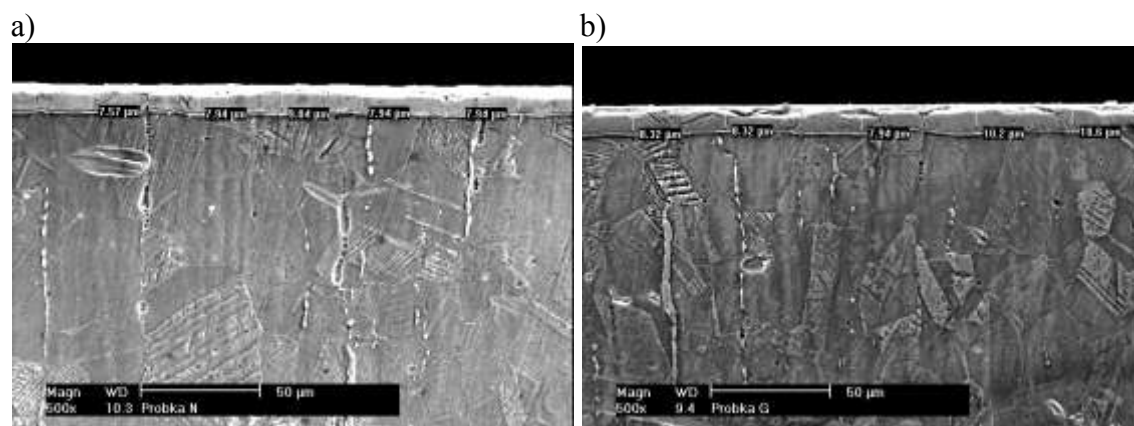
9.1. Badania metalograficzne warstw naazotowanych

Na rys. 9.1 zaprezentowano przekroje poprzeczne warstw naazotowanych po procesie 1 i 2. Warstwy charakteryzowały się wysoką odpornością korozyjną, co zostało wykazane podczas trawienia ich odczynnikami chemicznymi. Warstwy były ciągłe i brak było w nich widocznych mikropęknięć.

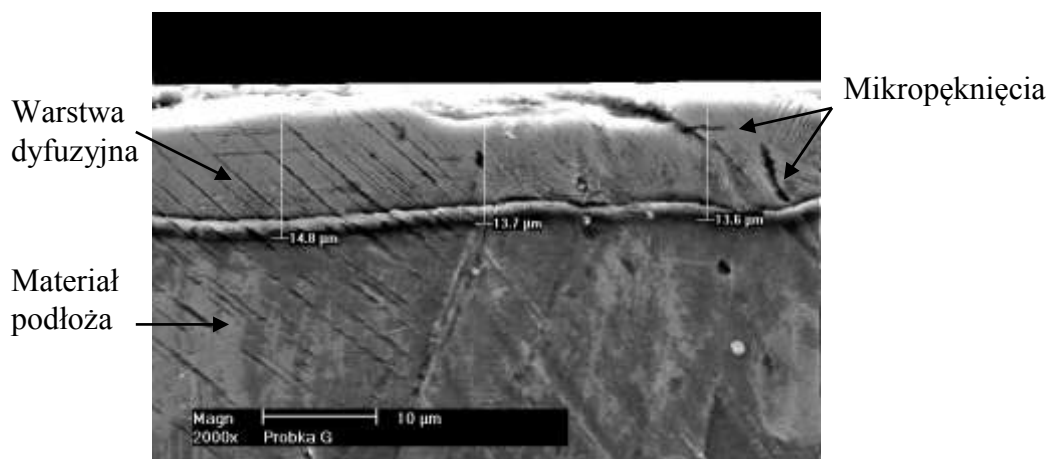


Rys. 9.1. Przekroje poprzeczne warstw dyfuzyjnych po procesie azotowania jarzeniowego: a) 1 i b) 2

Na rys. 9.2 zaprezentowano przekroje poprzeczne warstw naazotowanych po procesie 3 i 4. Podobnie jak warstwy po procesie 1 i 2 charakteryzują się one wysoką odpornością korozyjną. W warstwie widoczne były nieciągłości w postaci mikropęknięć (rys. 9.2a i 9.2b). Mikropęknięcia w warstwie naazotowanej są prawdopodobnie wynikiem relaksacji naprężeń. Widoczne są również pasma poślizgu świadczące o odkształceniach plastycznych (rys. 9.3).



Rys. 9.2. Przekroje poprzeczne warstw dyfuzyjnych po procesie azotowania jarzeniowego: a) 3 i b) 4

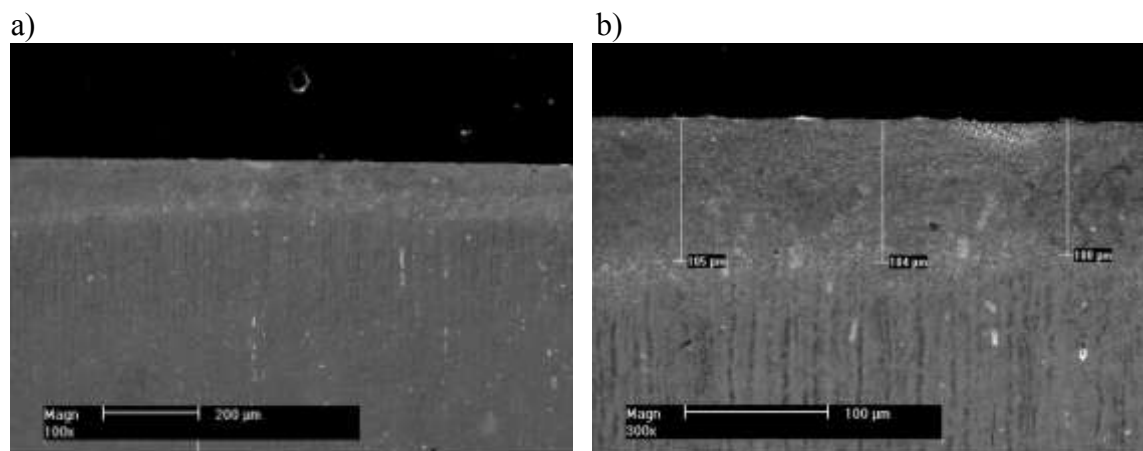


Rys. 9.3. Przekrój poprzeczny warstwy dyfuzyjnej po procesie azotowania jarzeniowego nr 4

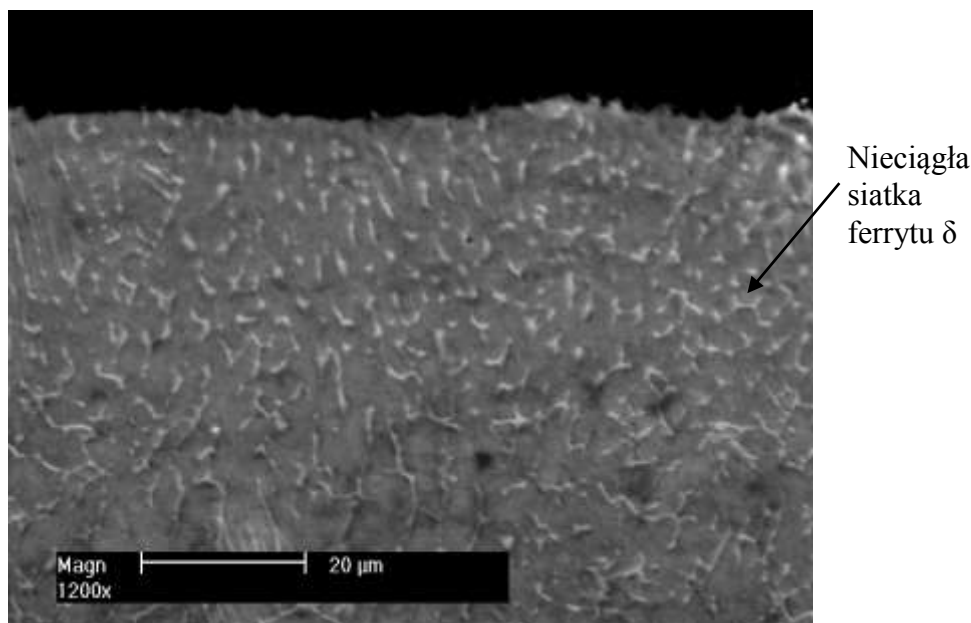
Badania metalograficzne ujawniły, iż warstwy dyfuzyjne posiadają odmienną budowę fazową w stosunku do materiału rodzimego. Różnica w obserwowanej budowie fazowej polegała na braku ferrytu delta w warstwach naazotowanych niezależnie od składu mieszaniny gazowej.

9.2. Badania metalograficzne warstw przetopionych

Na rys. 9.4 zaprezentowano przekroje poprzeczne warstw przetopionych. Obróbkę laserową przeprowadzono w środowisku ciekłego azotu z doprowadzeniem argonu jako gazu osłonowego. Parametry obróbki cieplnej były następujące: mocy wiązki lasera 2 kW, prędkość przesuwu 0,25 m/min. Na rys. 9.5 zaprezentowano tą samą warstwę przetopioną, przy większym powiększeniu celem dokładnego zobrazowania mikrostruktury przetopionej warstwy.

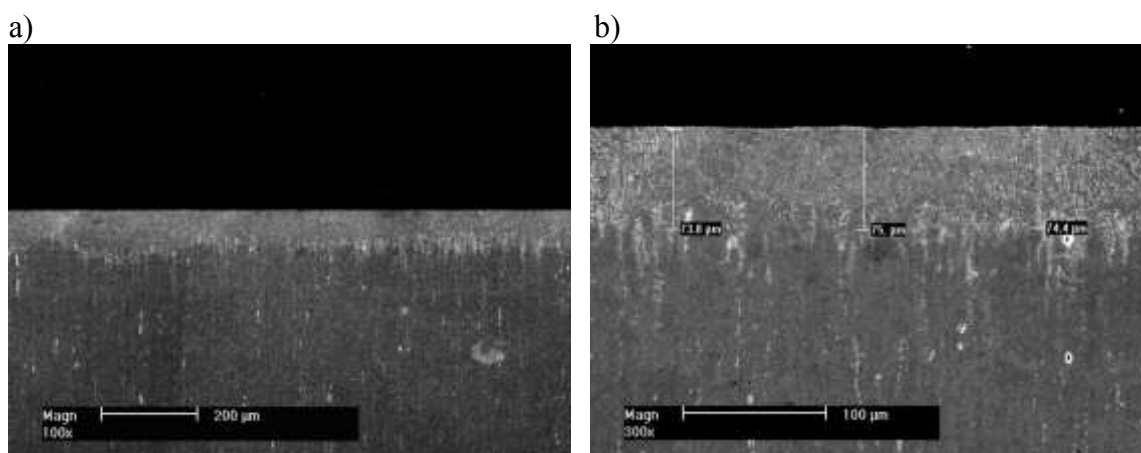


Rys. 9.4. Warstwa przetopiona laserowo przy mocy wiązki lasera 2 kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min; ośrodek chłodzący: ciekły azot, gaz osłonowy: argon; przy powiększeniach: a) 100x i b) 300x

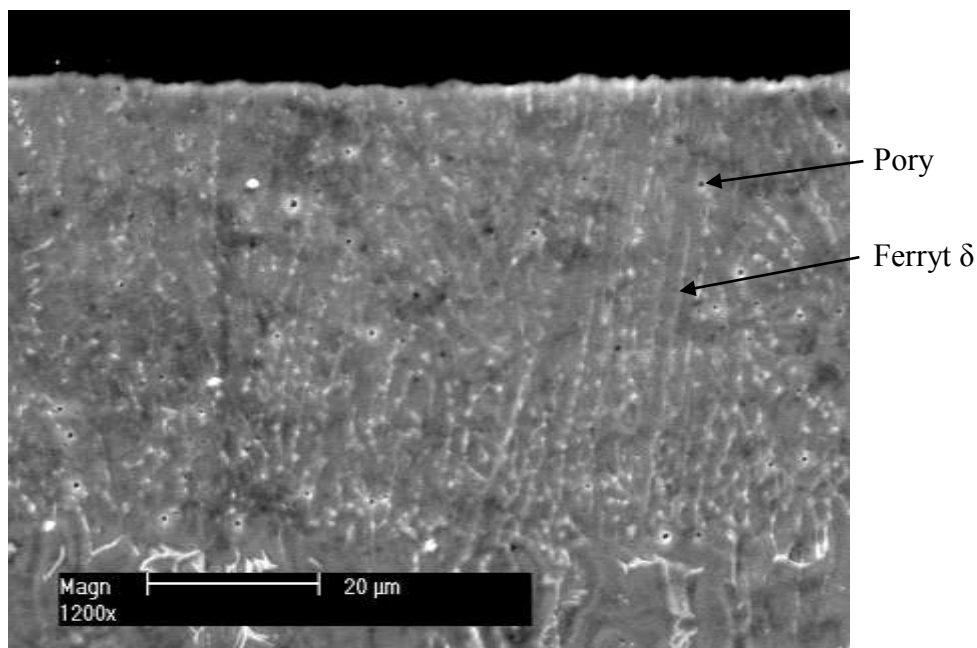


Rys. 9.5. Obraz (SEM) mikrostruktury przekroju poprzecznego warstwy przetopionej wiązką lasera o mocy 2kW i prędkości 0,25 m/min, przy powiększeniu 1200x

Na rys. 9.6 zaprezentowano przekroje poprzeczne warstw przetopionych. Obróbkę laserową przeprowadzono w środowisku ciekłego azotu z doprowadzeniem argonu jako gazu osłonowego. Parametry obróbki cieplnej były następujące: mocy wiązki lasera 5 kW, prędkości przesuwu 0,25 m/min. Na rys. 9.7, zaprezentowano tą samą warstwę przetopioną przy powiększeniu 1200x celem dokładnego zobrazowania mikrostruktury przetopionej warstwy.



Rys. 9.6. Warstwa przetopiona laserowo przy mocy wiązki lasera 2 kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min; ośrodek chłodzący: ciekły azot, gaz osłonowy: argon; przy powiększeniach: a) 100x i b) 300x

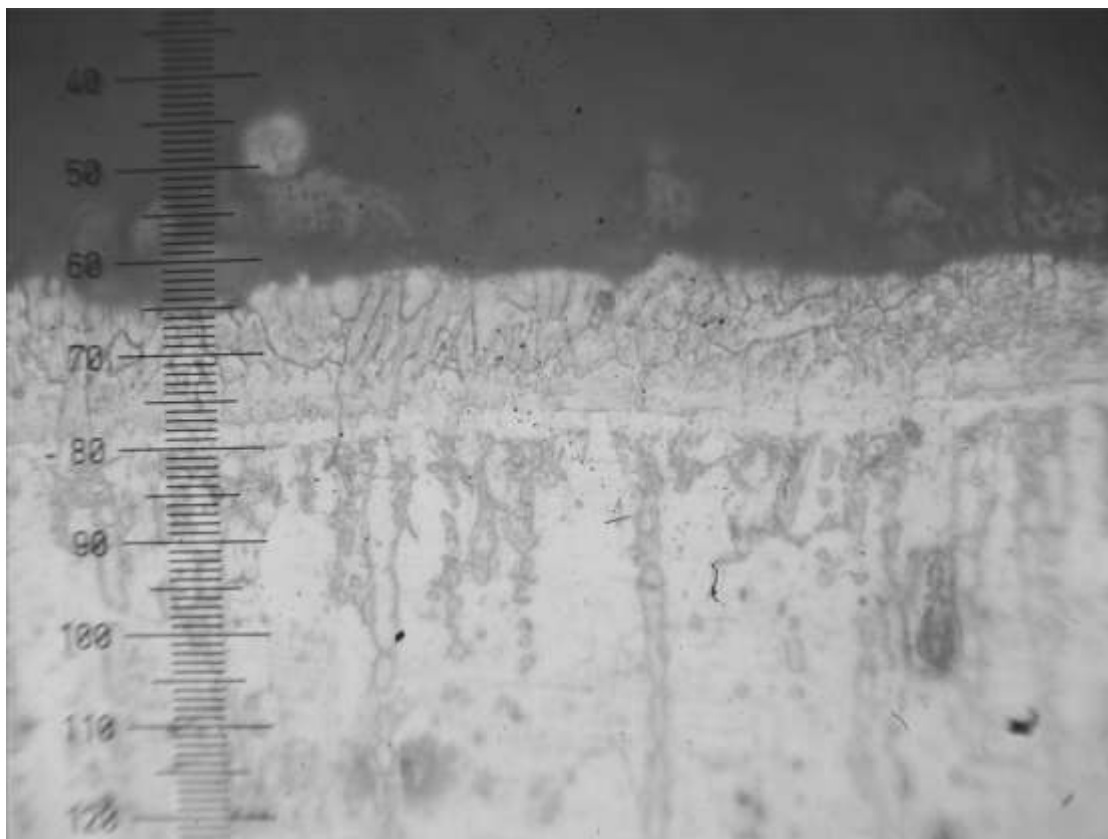


Rys. 9.7. Obraz (SEM) mikrostruktury przekroju poprzecznego warstwy przetopionej wiązką lasera o mocy 2kW i prędkości 0,25 m/min, przy powiększeniu: 1200x

Badania metalograficzne wykazały, iż nadtapianie laserowe stali austenitycznej nie powoduje mikropęknięć w warstwie przetopu niezależnie od zastosowanych parametrów laserowego nadtapiania. Porównując wpływ parametrów obróbki na uzyskiwaną mikrostrukturę w przetopie zaobserwowano występowanie ferrytu delta w warstwach. W sytuacji zastosowania mocy rzędu 2 kW mikrostruktura przetopu składała się głównie z austenitu oraz nieciągłej siatki ferrytu delta, dając w efekcie obraz mikrostruktury komórkowej. Odmienna budowa mikrostruktury przetopu obserwowana jest przy zastosowaniu mocy wiązki lasera wynoszącej 5 kW. Wzrost szybkości chłodzenia przyczynił się do epitaksjalnego wzrostu warstwy, w której obserwowany jest płaski front krystalizacji na granicy materiału rodzimego i przetopu, a następnie wzrost kryształów kolumnowych. Ferryt delta występował wzdłuż ramion dendrytów kolumnowych. Poza tym dostrzeżono wzrost porowatości warstwy przetopionej wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia stopu.

9.3. Badania metalograficzne warstw multipleksowych

Na rys. 9.8 zaprezentowano przekrój poprzeczny warstwy multipleksowej uzyskanej po azotowaniu jarzeniowym i laserowym nadtapianiu, przy zastosowaniu mocy wiązki lasera 2 kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min.



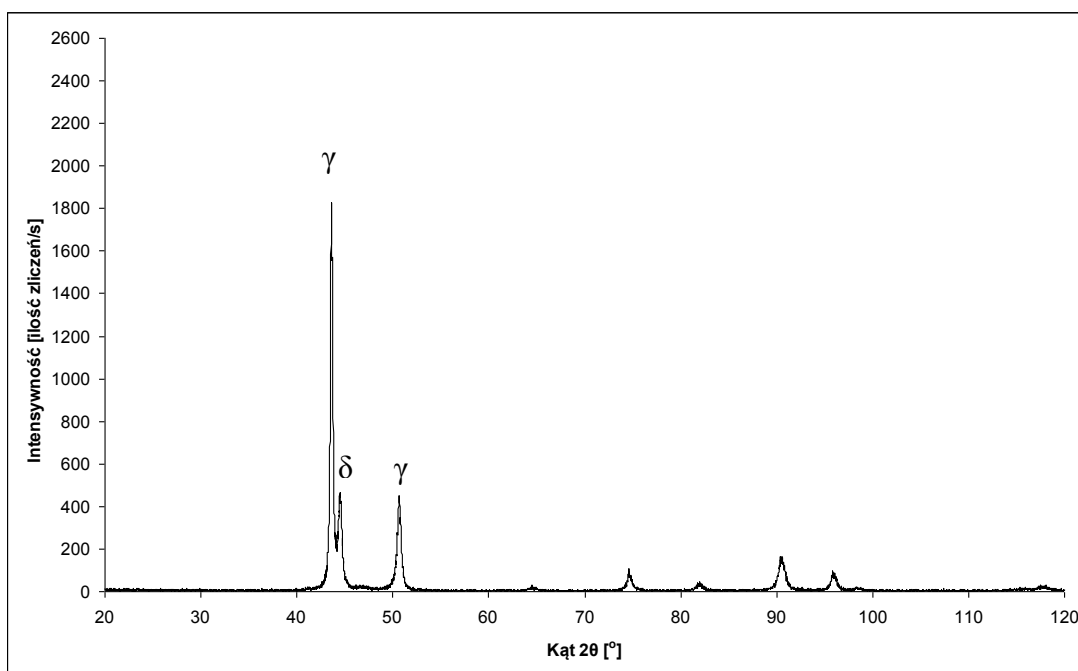
Rys. 9.8. Obraz mikrostruktury warstwy multipleksowej uzyskanej po azotowaniu jarzeniowym i późniejszym laserowym przetapianiu przy mocy wiązki lasera 2 kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min

Badania metalograficzne warstw multipleksowych wykazały, że jej grubość zależna jest od parametrów wiązki lasera. Nie zauważono azotu w warstwach przetopionych w osłonie argonu i niezanurzonych w ciekłym azocie. Ponadto stwierdzono, że budowa fazowa zbliżona jest do komórkowej. Na granicach komórek występuje dodatkowa faza prawdopodobnie ferrytu δ . Na granicy warstwy multipleksowej i podłoża widoczna jest strefa przejściowa złożona prawdopodobnie z ferrytu δ .

10. Badania dyfrakcyjne

10.1. Badania dyfrakcyjne materiału referencyjnego

Skład fazowy określono metodą rentgenowską za pomocą dyfraktometru PHILIPS X'PERT z lampą miedzianą, długość fali promieniowania $\lambda_{K\alpha 1} = 0,154056$ nm, $\lambda_{K\alpha 2} = 0,154439$ nm, stosunek $\lambda_{K\alpha 1}/\lambda_{K\alpha 2} = 2$. Na rys. 10.1 przedstawiono wyniki badań dyfrakcyjnych materiału referencyjnego. Wyniki wskazują na występowanie oprócz fazy austenitu niewielkiej ilości ferrytu δ w mikrostrukturze stopu.

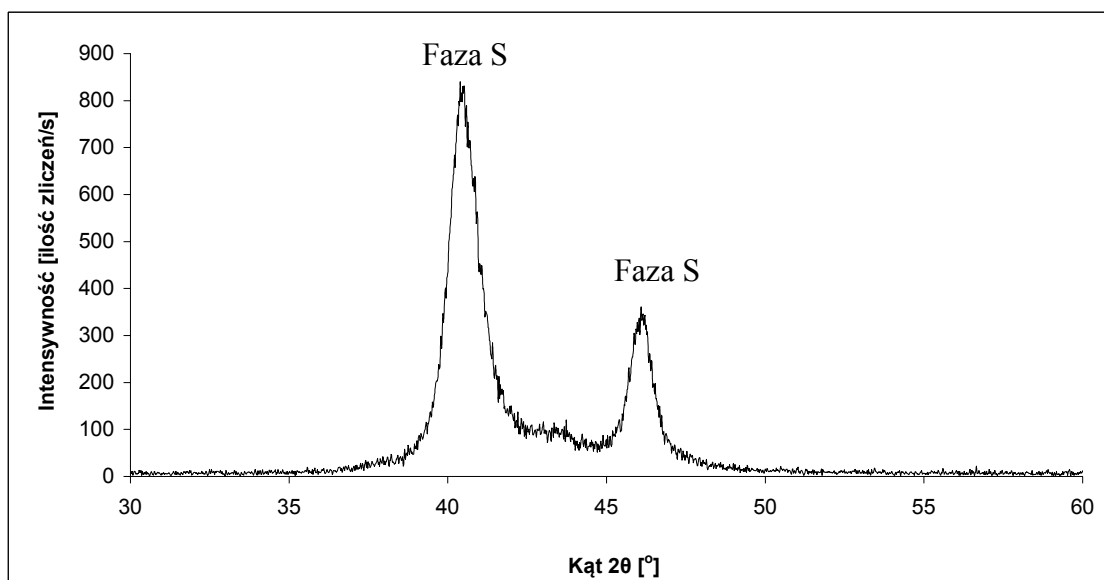


Rys. 10.1. Wyniki analizy fazowej XRD dla materiału rodzimego

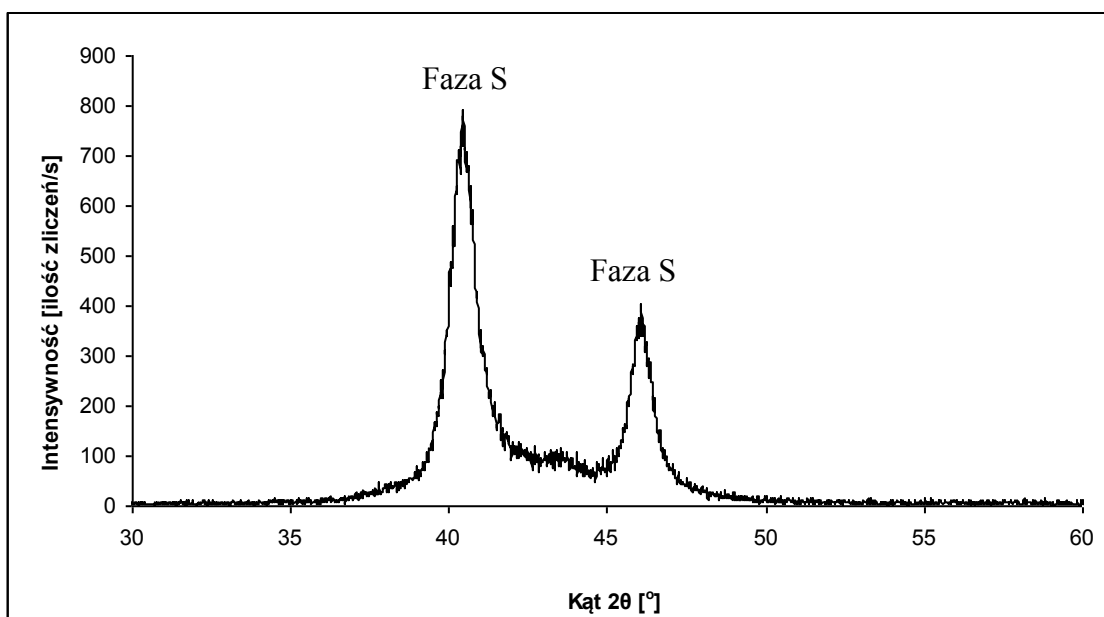
10.2. Badania dyfrakcyjne warstw naazotowanych

Na rys. 10.2-10.5 zaprezentowano dyfraktogramy rentgenowskie warstw dyfuzyjnych po poszczególnych procesach azotowania. Z zaprezentowanych rezultatów wynika, iż azotowanie jarzeniowe spowodowało w każdym przypadku zmiany w budowie fazowej analizowanego stopu. Analiza badań fazowych ujawniła, iż niezależnie od składu mieszaniny gazowej podczas obróbki cieplno-chemicznej dochodzi do zaniku ferrytu delta w mikrostrukturze nierdzewnej stali austenitycznej. Na rys. 10.2 i 10.3 zaprezentowano wyniki budowy fazowej warstw dyfuzyjnych uzyskanych po procesach 1 i 2. Z przedstawionych rezultatów wynika, iż niskotemperaturowe azotowanie jarzeniowe przy zawartościach azotu w mieszaninie

gazowej, odpowiednio: 10 i 30 % mas. wpływa na uzyskanie jednorodnej mikrostruktury stali austenitycznej zawierającej fazę S (rys. 10.2 i 10.3).



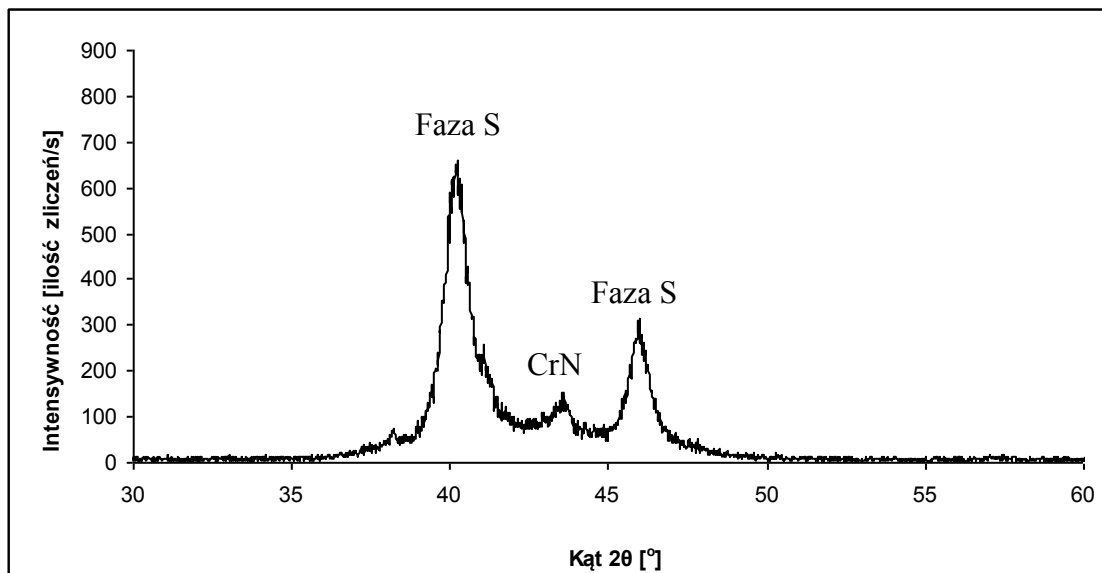
Rys. 10.2. Wyniki analizy fazowej XRD warstwy dyfuzyjnej po procesie azotowania jarzeniowego nr 1



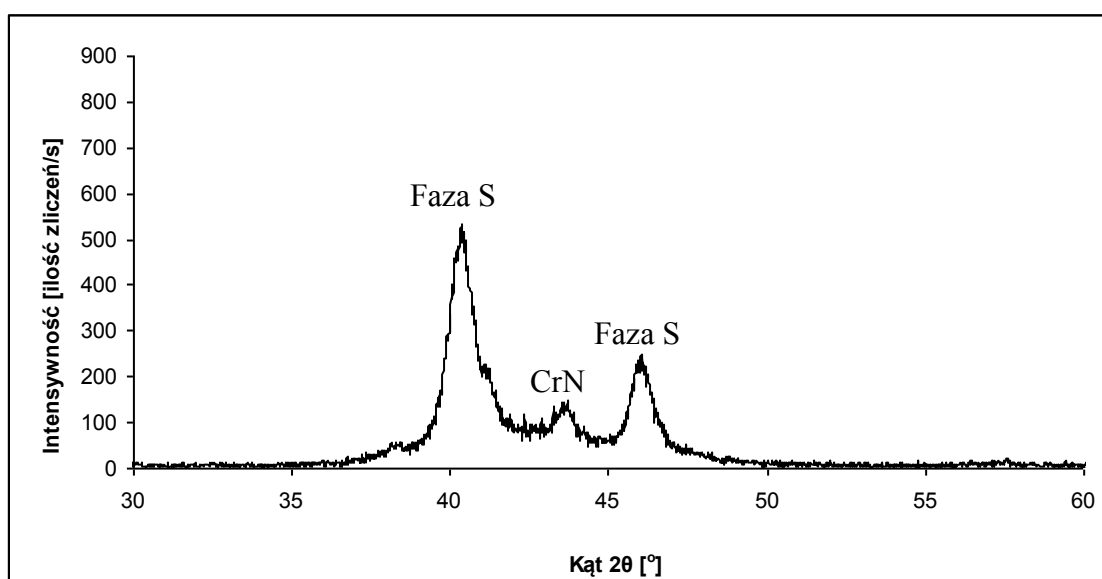
Rys. 10.3. Wyniki analizy fazowej XRD warstwy dyfuzyjnej po procesie azotowania jarzeniowego nr 2

Na rys. 10.4, 10.5 zaprezentowano wyniki budowy fazowej stopu przy zastosowaniu zwiększonej zawartości azotu w mieszaninie gazowej w procesach 3 i 4. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej wykazały, iż ilość azotu w mieszaninie gazowej wpływa na wytworzenie wydzieliń azotków chromu w obszarze przypowierzchniowym w warstwach dyfuzyjnych.

Ponadto analizując udziały poszczególnych faz zaobserwowano zwiększony udział azotków w uzyskanych warstwach dyfuzyjnych, przy zastosowaniu największej ilości azotu w mieszaninie gazowej podczas azotowania (rys. 10.5).



Rys. 10.4. Wyniki analizy fazowej XRD warstwy dyfuzyjnej po procesie azotowania jarzeniowego nr 3



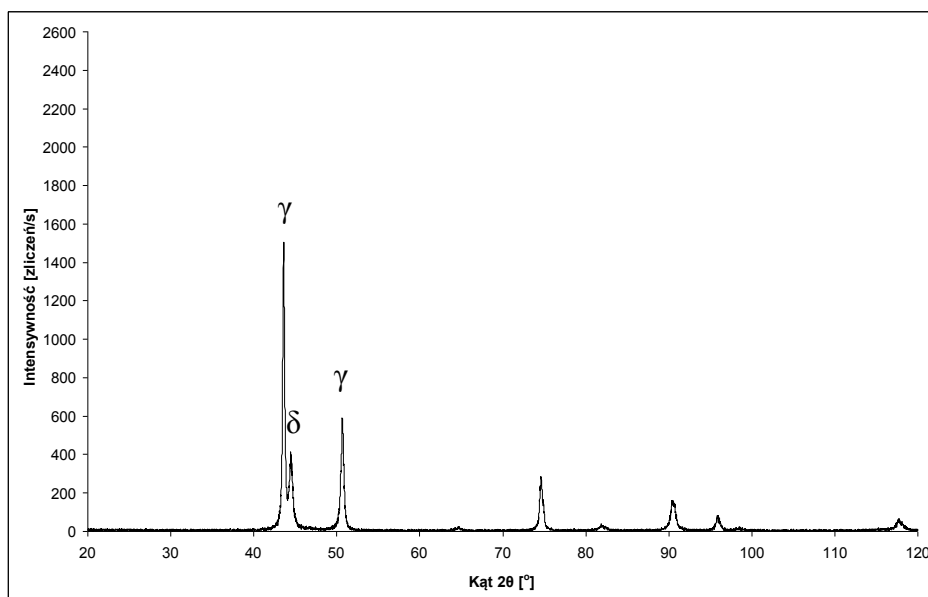
Rys. 10.5. Wyniki analizy fazowej XRD warstwy dyfuzyjnej po procesie azotowania jarzeniowego nr 4

10.3. Badania dyfrakcyjne warstw przetopionych

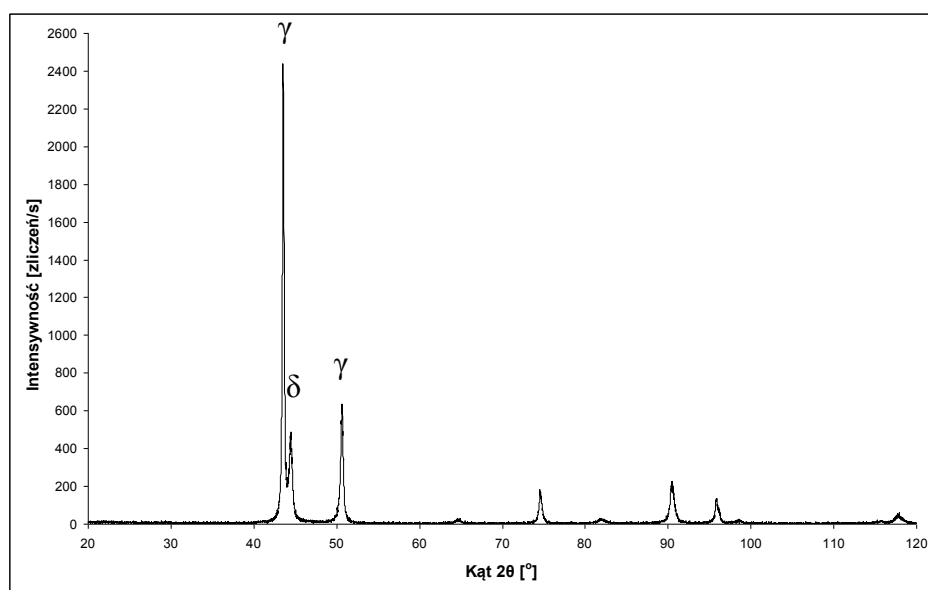
Badania dyfrakcyjne wykonano po uprzednim wyszlifowaniu powierzchni próbek celem usunięcia absorbera oraz odkształceń plastycznych powstałych po laserowym nadtopieniu. Szlifowanie wykonano przy użyciu papierów ściernych o ziarnistości

odpowiednio: 800, 1000, 1200. Badania fazowe wykazały, iż nadtapianie laserowe wpływa w niewielkim stopniu na zmianę zawartości ferrytu δ w mikrostrukturze nierdzewnej stali austenitycznej.

Na rys. 10.6 i 10.7 przedstawiono rezultaty badań XRD warstw przetopionych laserowo w osłonie argonu. Wyniki wskazały, iż moc wiązki lasera nie wpływa znacząco na zmianę budowy fazowej stopu.

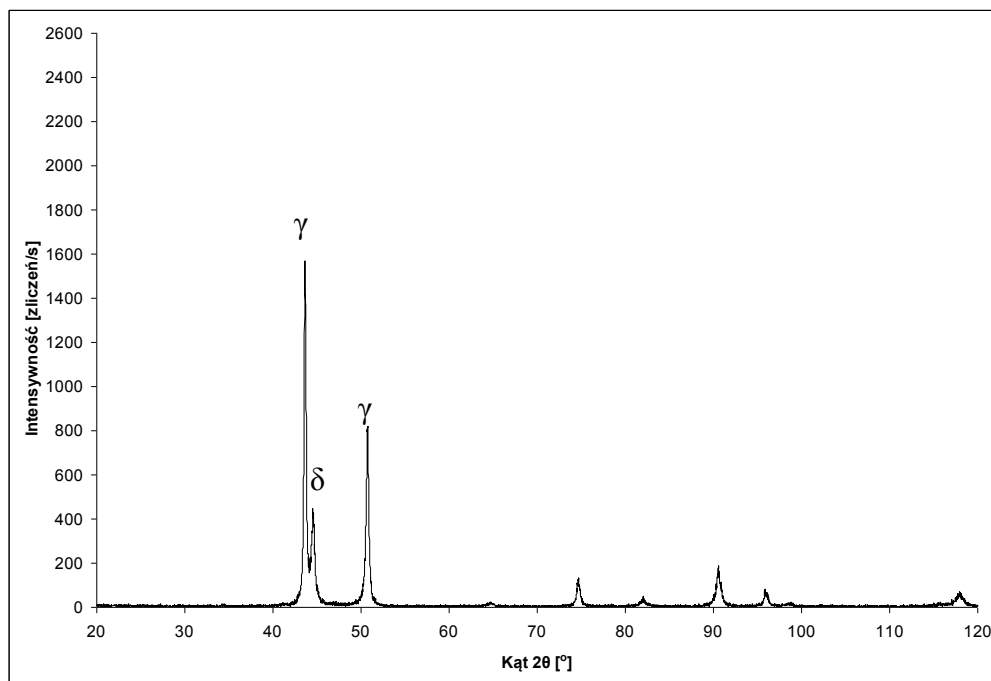


Rys. 10.6. Wyniki analizy fazowej XRD warstwy przetopionej, uzyskanej przy mocy wiązki lasera 2kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min w osłonie argonu

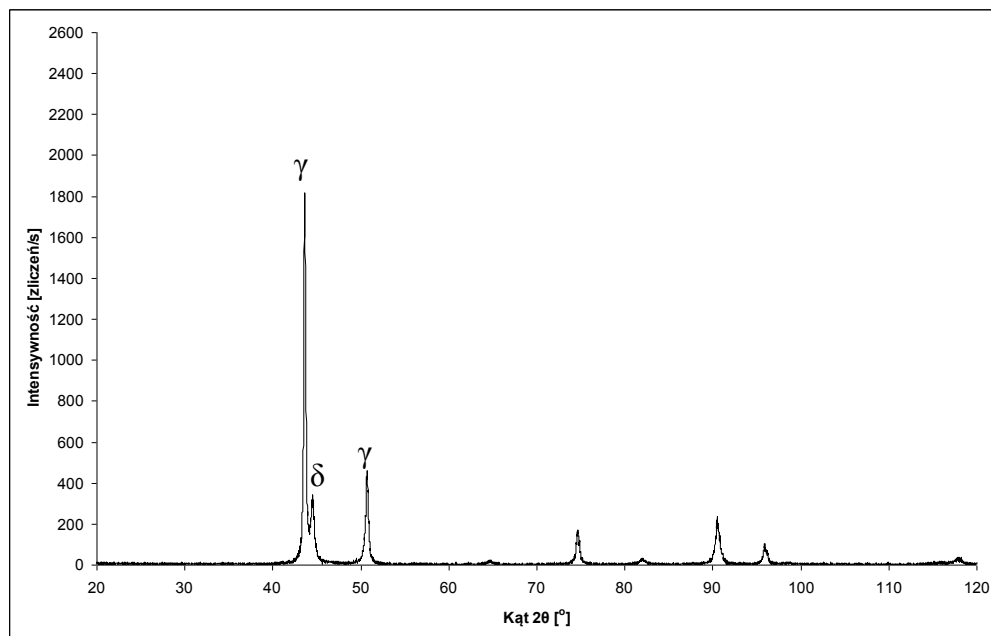


Rys. 10.7. Wyniki analizy fazowej XRD warstwy przetopionej, uzyskanej przy mocy wiązki lasera 5kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min w osłonie argonu

Na rys. 10.8, 10.9 zaprezentowano wyniki dyfrakcji rentgenowskiej warstw przetopionych uzyskanych w osłonie argonu z jednoczesnym zanurzeniem próbki w ciekłym azocie. Badania wykazały, iż również taka zmiana sposobu chłodzenia w trakcie laserowej obróbki nie wpływa znacząco na budowę fazową obrabianych warstw.



Rys. 10.8. Wyniki analizy fazowej XRD warstwy przetopionej, uzyskanej przy mocy wiązki lasera 2kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min w ciekłym azocie



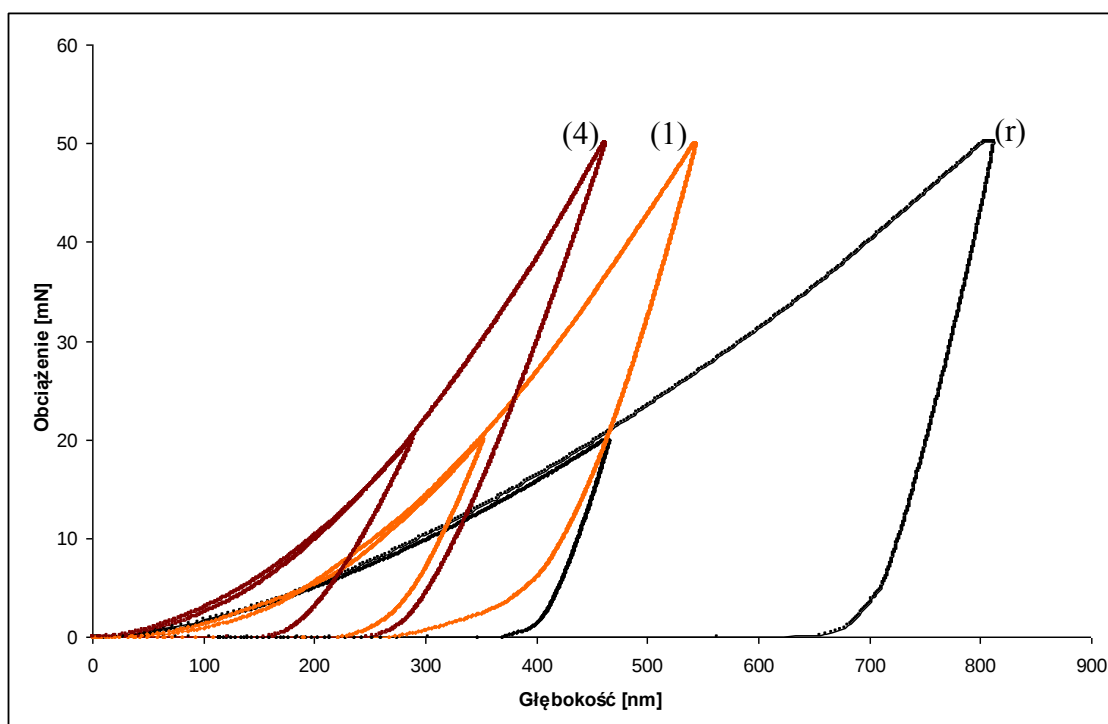
Rys. 10.9. Wyniki analizy fazowej XRD warstwy przetopionej uzyskanej przy mocy wiązki lasera 5kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min w ciekłym azocie

11. Badania właściwości mechanicznych

11.1. Właściwości sprężysto-plastyczne warstw naazotowanych

Badania właściwości mechanicznych wykonano na urządzeniu Ultra Nano Hardness Tester (UNHT) firmy CSM Instruments w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki w Warszawie. W przypadku użytego przyrządu do badań może mieć zastosowanie norma ISO 14577 [127]. Przeprowadzone testy indentacyjne wykonano zgodnie z metodyką opisaną w pracy [128]. Pomiar właściwości mechanicznych przebiegał w sposób powtarzalny i w pełni zautomatyzowany. Badania wykonano w jednym cyklu obciążenie – odciążenie, przy zastosowaniu obciążenia maksymalnego odpowiednio: 20 i 50 mN oraz prędkości obciążenia i odciążenia wynoszącej 40 mN/min. Czasy utrzymania obciążenia w trakcie pomiarów, przy 20 mN i 50 mN wynosiły kolejno: 1 i 2 s. Do badania właściwości użyto wglębniaka Berkovicha, odczyt automatycznie uzyskiwano w skali Vickersa.

Na rys. 11.1 zaprezentowano reprezentatywne zależności pomiędzy wielkością obciążenia i przemieszczeniem wglębniaka w trakcie indentacji dla warstw naazotowanych. Celem porównawczym umieszczono poglądowo przebieg krzywych dla materiału referencyjnego.

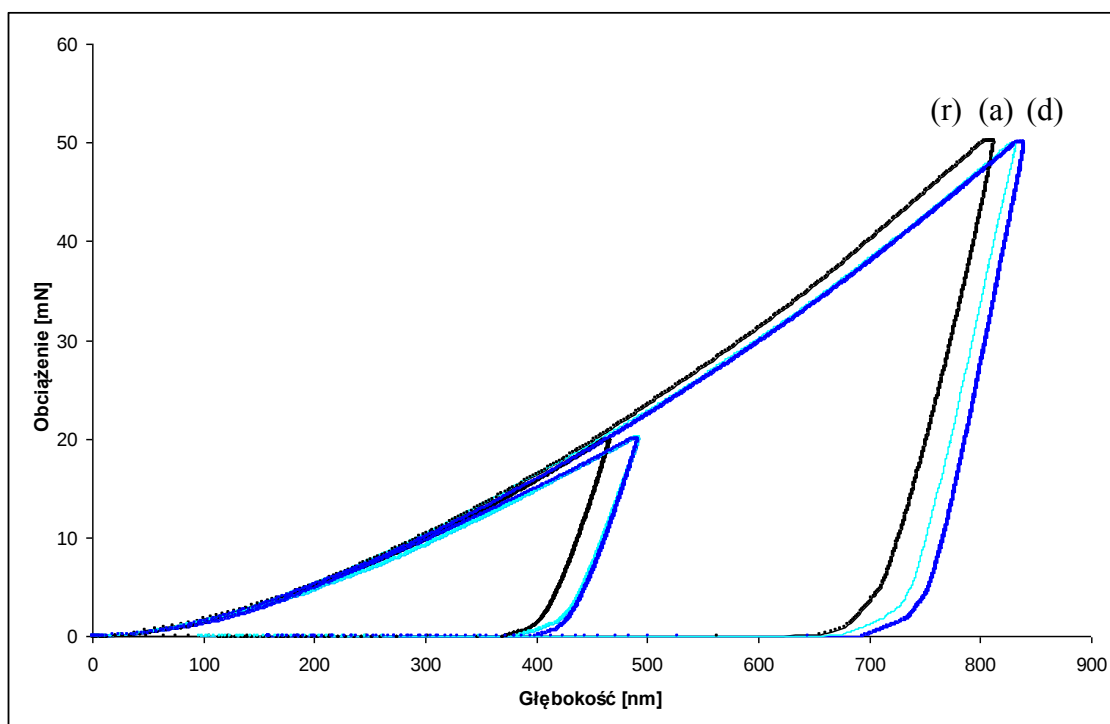


Rys. 11.1. Przebieg zależności obciążenie – odciążenie dla siły maksymalnej 20 i 50 mN otrzymany dla warstw naazotowanych: po procesie 1 (1) i po procesie 4 (4) oraz poglądowo dla materiału rodzimego (r)

Wyniki badań warstw naazotowanych, wykazały znaczny wpływ obróbki cieplno-chemicznej na uzyskiwane krzywe w trakcie indentacji. Azotowanie wpłynęło niezależnie od składu mieszaniny gazowej na wytworzenie warstw dyfuzyjnych o znacznie podwyższonej twardości w stosunku do materiału odniesienia. Ponadto zaobserwowano, iż wzrost zawartości azotu w mieszaninie podczas azotowania, przyczynia się do podwyższenia wartości wyżej wymienionej właściwości materiałowej. Przyczynę tego należy upatrywać we wzroście zawartości tegoż pierwiastka w warstwie dyfuzyjnej. W strefie przypowierzchniowej wzrost zawartości azotu wpływa na wydzielanie się azotków chromu (patrz rozdz. 10), a to z kolei podwyższa twardość oraz obniża w sposób dostrzegalny udział pracy plastycznej wykonanej przez wgłębnik podczas indentacji.

11.2. Właściwości sprężysto-plastyczne warstw przetopionych

Na rys. 11.2 zestawiono reprezentatywne zależności między wielkością obciążenia i przemieszczeniem wgłębnika w trakcie indentacji dla warstw przetopionych laserowo przy prędkości przesuwu wiązki lasera wynoszącej 0,25 m/min.

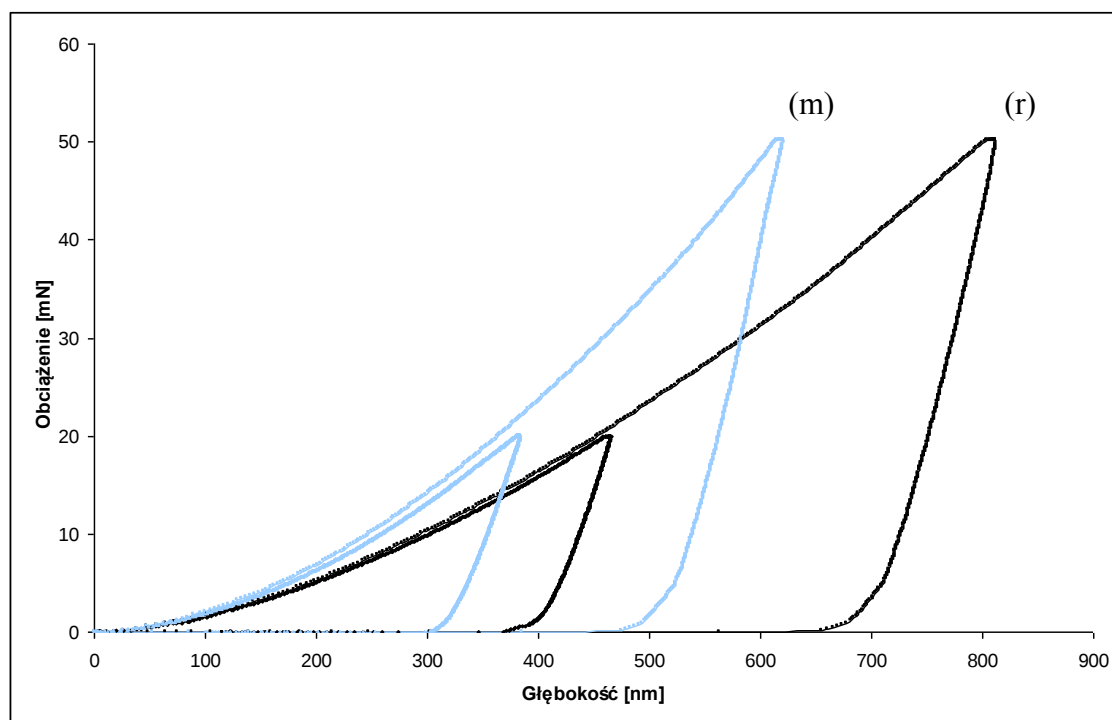


Rys. 11.2. Przebieg zależności obciążenie – odciążenie dla siły maksymalnej 20 i 50 mN otrzymany dla warstw przetopionych laserowo, przy zastosowaniu odmiennych mocy wiązki lasera: $P = 2\text{ kW}$ (a), $P = 5\text{ kW}$ (d) oraz poglądowo dla materiału rodzimego (r)

Wyniki badań warstw przetopionych laserowo wykazały, iż obróbka laserowa w odmienny sposób wpływa na zmianę przebiegu krzywych. W przypadku nadtapiania laserowego dostrzeżono, iż obróbka laserowa przyczynia się do nieznacznego obniżenia twardości materiału odniesienia. Konsekwencją niniejszego zachowania może być obniżenie udziału fazy ferrytu delta w budowie fazowej stopu lub wpływ rozkładu ferrytu delta w mikrostrukturze przetopionej warstwy.

11.3. Właściwości sprężysto-plastyczne warstw multipleksowych

Na rys. 11.3 porównano rezultaty uzyskane dla warstwy multipleksowej otrzymanej po procesie azotowania nr 4 i późniejszym przetapianiu laserowym, przy prędkości przesuwu wiązki lasera 0,25 m/s z rezultatami uzyskanymi dla materiału odniesienia.



Rys. 11.3. Przebieg zależności obciążenie – odciążenie dla siły maksymalnej 20 i 50 mN otrzymany dla warstwy multipleksowej (m) i materiału referencyjnego (r)

Wyniki potwierdziły, iż technologia uzyskiwanych warstw multipleksowych wpływa na podwyższenie twardości stali austenitycznej. Wpływ na wzrost wyżej wymienionej właściwości materiałowej miało uzyskanie warstwy przetopionej o podwyższonej zawartości azotu.

W tab. 23 zestawiono różne parametry uzyskane podczas indentacji. Każdorazowo zaprezentowane wyniki uśredniono z dwóch przebiegów obciążenie-głębokość dla zadanej siły maksymalnej odpowiednio: 20 i 50 mN. Przy wyborze uśrednianych pomiarów kierowano się

zasadą największej zgodności krzywych uzyskanych przy sile maksymalnej 50 mN w porównaniu z uprzednio otrzymanymi wynikami przy sile maksymalnej wynoszącej 20 mN.

Tabela. 23. Charakterystyki warstw dyfuzyjnych i przetopionych laserowo

Rodzaj warstwy	Siła maksymalna 20 [mN]				Siła maksymalna 50 [mN]			
	W_{el} [pJ]	W_{pl} [pJ]	h_{max} [nm]	HV	W_{el} [pJ]	W_{pl} [pJ]	h_{max} [nm]	HV
DYFUZYJNA (1)	895,5	1346,3	340,7	1033,2	4101,9	4979,0	538,9	1065,9
DYFUZYJNA (4)	997,2	1047,6	288,9	1688,1	4096,7	3924,9	465,4	1699,9
PRZETOPIONA (a)	674,9	3192,6	489,6	443,7	2786,2	13991,8	841,6	371,5
PRZETOPIONA (d)	657,1	3049,7	485,1	440,8	2406,3	14108,7	839,6	362,2
MULTIPLEKSOWA (m)	663,2	2138,3	378,6	772,7	2707,5	8666,2	617,3	715,4
MATERIAŁ REFERENCYJNY (r)	644,5	2849,4	458,5	489,1	2538,7	13150,4	810,1	380,4

Z uzyskanych wyników wyznaczono indeksy plastyczności i sprężystości otrzymanych warstw w celu wyznaczenia indeksów plastyczności (I_{pl}) i sprężystości (I_{el}) posługiwano się zależnościami (10) i (11). W tab. 24, przedstawiono uzyskane wartości.

$$I_{pl} = \frac{W_{pl}}{W_{pl} + W_{el}} \quad (10)$$

$$I_{el} = \frac{W_{el}}{W_{pl} + W_{el}} \quad (11)$$

gdzie: W_{pl} – praca plastyczna wykonana przez wgłębnik podczas indentacji, W_{el} – praca sprężysta wykonana przez wgłębnik w trakcie indentacji, $W_{pl} + W_{el}$ – praca całkowita wykonana podczas pomiaru

Tabela 24. Indeksy plastyczności i sprężystości warstw dyfuzyjnych, przetopionych i warstwy multipleksowej

Rodzaj warstwy	Indeks plastyczności (I_{pl})	Indeks sprężystości (I_{el})
DYFUZYJNA (1)	55 %	45 %
DYFUZYJNA (4)	49 %	51 %
PRZETOPIONA (c)	83 %	17 %
PRZETOPIONA (d)	85 %	15 %
MULTIPLEKSOWA (m)	76 %	24 %
MATERIAŁ REFERENCYJNY (r)	84 %	16 %

Zestawione rezultaty w tab. 23 potwierdziły, iż niskotemperaturowe azotowanie jarzeniowe wpływa na znaczne obniżenie zdolności do odkształcenia stali austenitycznej przy znacznym wzroście twardości. Z kolei nadtapianie laserowe obniża nieznacznie twardość analizowanej stali w stosunku do materiału referencyjnego. W tym kontekście wytworzone warstwy multipleksowe charakteryzują się wartościami pośrednimi. Uzyskana warstwa multipleksowa o zawartości azotu ok. 3 % mas. w strefie przygranicznej, charakteryzuje się prawie dwukrotnie wyższą twardością w stosunku do warstw przetopionych laserowo, jak i materiału referencyjnego. W porównaniu z warstwami dyfuzyjnymi, połączenie obu zabiegów wpłynęło na rozpuszczenie azotków chromu oraz obniżenie zawartości azotu w warstwie multipleksowej. Efektem powyższego jest obserwowane obniżenie twardości oraz zdolności do odkształcenia podczas indentacji.

W zależności od mocy wiązki lasera udział pracy plastycznej W_{pl} wykonanej przez węgelnik był w zakresie 83,4 - 85,4 %, zaś w przypadku materiału referencyjnego wyniósł 83,8 %. Dodatkowe połączenie obu technologii materiałowych: azotowania jarzeniowego z późniejszym nadtapianiem laserowym wpłynęło na spadek udziału pracy plastycznej. W trakcie odkształcenia trwałego warstwy multipleksowej wartość $W_{pl} = 76,4$ %, co jednoznacznie potwierdza, iż przetapianie laserowe warstwy naazotowanej wpływa na spadek jej plastyczności i wzrost sprężystości w stosunku do warstw przetopionych. Badania wykazały, iż udział W_{pl} w trakcie indentacji ulega znacznemu obniżeniu dla warstw dyfuzyjnych. Udział W_{pl} w warstwach dyfuzyjnych po procesie azotowania 1 i 4 wyniósł odpowiednio: 48,9 i 54,8 %. Rezultaty potwierdziły, iż wzrost zawartości azotu w warstwach dyfuzyjnych skutkuje dodatkowym spadkiem W_{pl} . Przyczynę niniejszego należy upatrywać we wzroście zawartości azotu, obniżeniu gradientu wyżej wymienionego pierwiastka w warstwie oraz wydzielaniu się azotków chromu w strefie przygranicznej.

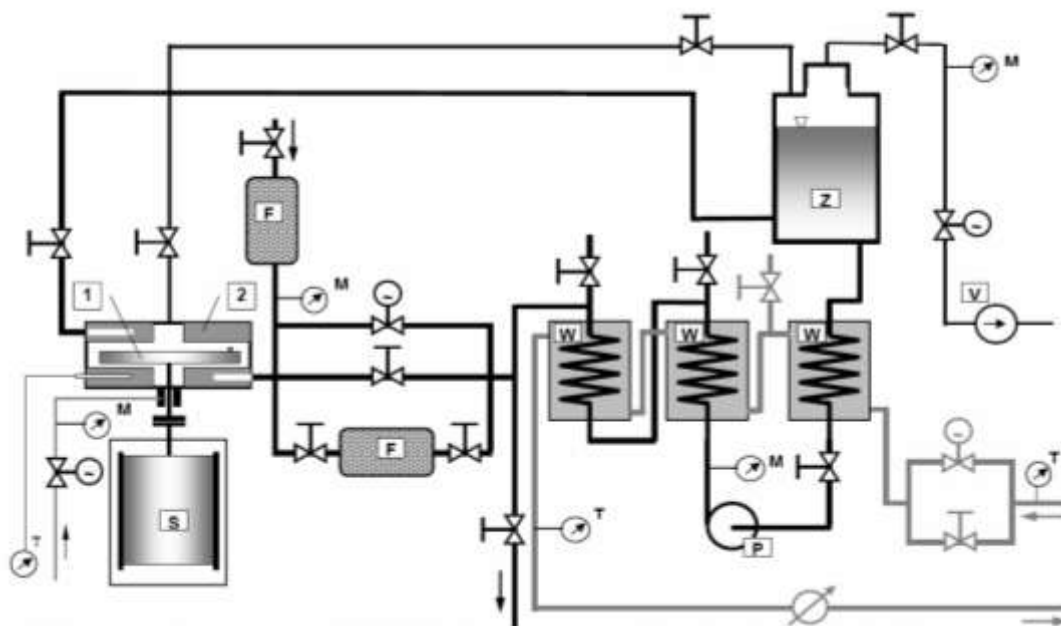
Ujmując indeks sprężystości można dostrzec, iż azotowanie jarzeniowe wpłynęło w największym stopniu na wzrost twardości oraz sprężystości uzyskanych warstw. Z kolei nadtapianie materiału w zasadzie nie wpłynęło na zmianę wartości parametru W_{el} . W przypadku warstw multipleksowych dostrzeżono wzrost sprężystości warstwy o ok. 8 % w stosunku do materiału referencyjnego oraz warstw przetopionych laserem.

Reasumując warstwy multipleksowe odznaczają się pośrednimi właściwościami mechanicznymi w stosunku do materiału rodzimego i warstw przetopionych oraz warstw naazotowanych.

12. Badania kawitacyjne

12.1. Badania kawitacyjne na stanowisku z wirującą tarczą

Badania kawitacyjne przeprowadzono na stanowisku z wirującą tarczą w Instytucie Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk (IMP PAN) w Gdańsku. Schemat stanowiska zaprezentowano na rys. 12.1.



Rys. 12.1. Schemat stanowiska z wirującą tarczą w IMP PAN w Gdańsku: 1 - wirująca tarcza, 2 - łopatki uspokajające, F - filtry, M – manometr, P – pompa obiegowa, S – silnik napędowy, T – termometr, W – chłodnica, V – pompa próżniowa, Z – zbiornik wyrównawczy, ——— główny obieg wody, ————— pomocniczy obieg wody [129]

Stanowisko posiada dwa obiegi wody: główny i pomocniczy. W skład pierwszego wchodzi elementy cyrkulacji, chłodzenia i filtracji wody opływającej tarczę. W obiegu głównym przepływ wody jest wymuszony przez dwustopniową pompę obiegową (P). Z pompy woda płynie przez szeregowy układ dwóch chłodziń (W) i system filtrów (F) do komory kawitacyjnej (K) skąd wypływa do zbiornika wyrównawczego (Z) z poduszką powietrzną i przelewem intensyfikującym wydzielanie się powietrza z wody. Nadmiar powietrza w zbiorniku jest usuwany pompą próżniową (V). Ze zbiornika woda spływa przez chłodnicę do króćca ssawnego pompy obiegowej (P).

Obieg pomocniczy jest obiegiem otwartym, wykorzystującym wodę wodociągową. Woda chłodząca przepływa przez chłodnice obiegu głównego, skąd spływa do kanalizacji.

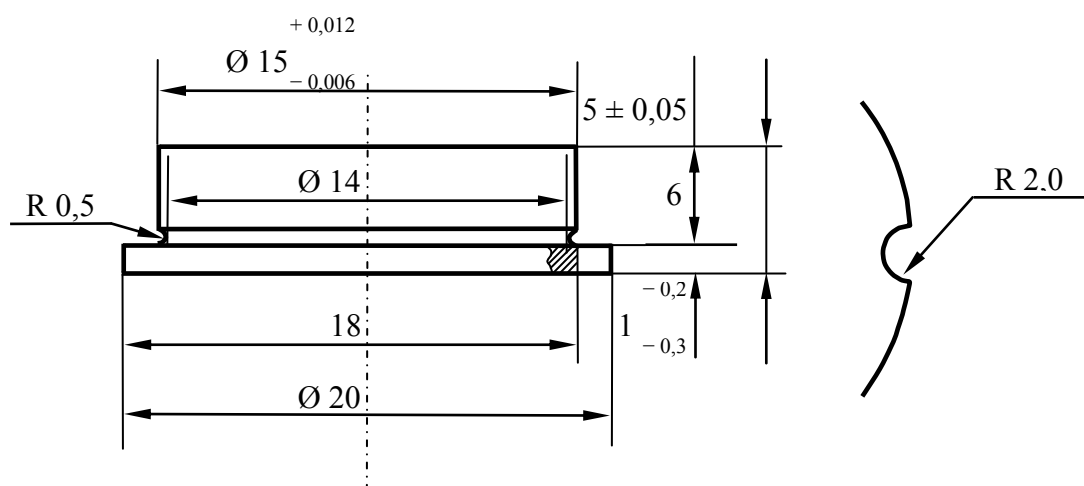
Wodę wodociągową wykorzystuje się również jako czynnik roboczy krążący w obiegu zamkniętym [130].

Podstawowe dane techniczne oraz operacyjne stanowiska badawczego zestawiono w tab. 25.

Tabela 25. Podstawowe parametry techniczne stanowiska badawczego

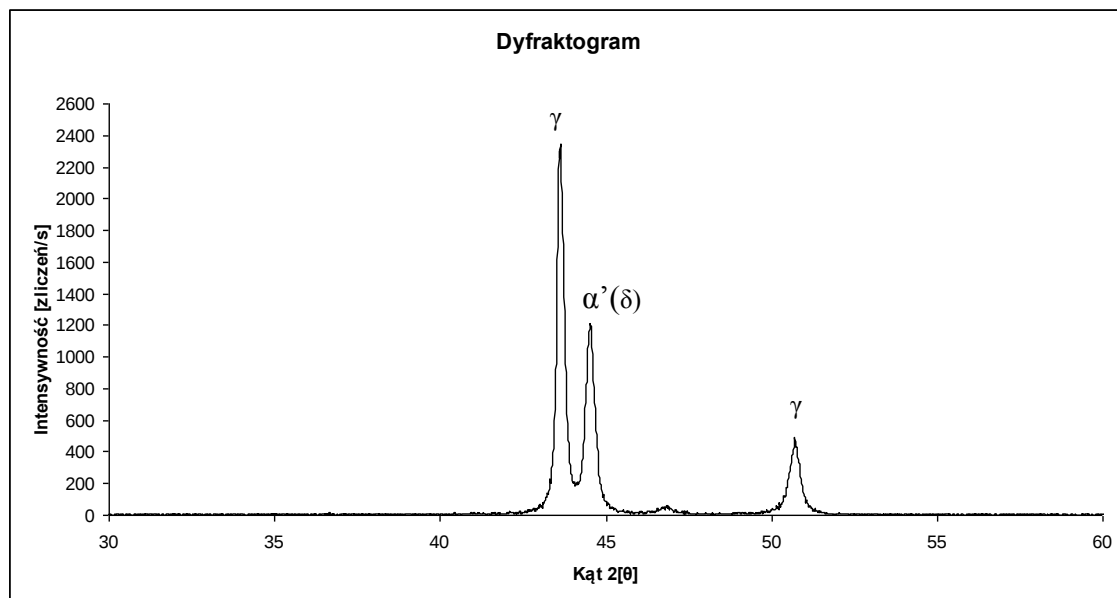
Szybkość obrotowa tarczy, [obr./min]	3000
Prędkość obrotowa wzbudników, [m/s]	42,5
Moc silnika głównego, [kW]	40
Liczba wzbudników i próbek w tarczy, [szt.]	8
Średnica czynna próbek, [mm]	15
Typ wzbudnika	sworzeń
Wymiary wzbudników, [mm]	Ø12, h = 8
Średnie ciśnienie w komorze, [hPa]	1550
Zakres regulacji temperatury, [°C]	10 ÷ 60

Na rys. 12.2 przedstawiono wymiary próbek poddanych badaniu kawitacyjnemu na powyższym stanowisku badawczym.



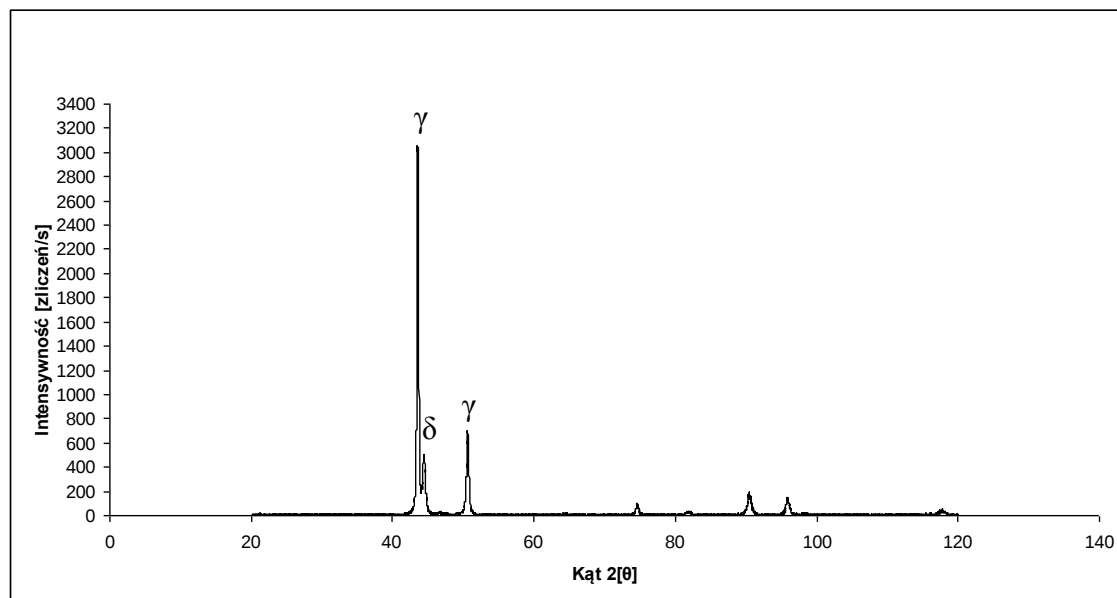
Rys. 12.2. Wymiary próbek do przeznaczonych do badań kawitacyjnych na stanowisku z wirującą tarczą

Na rys. 12.3 zaprezentowano dyfraktogram budowy fazowej materiału referencyjnego po 50 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych. Z dyfraktogramu uzyskanego dla materiału rodzimego wynika, iż naprężenia wytworzone w trakcie kawitacji prowadzą do przemiany austenitu w martenzyt. Wzrost intensywności piku w miejscu występowania ferrytu (δ) jest więc wynikiem wzrostu udziału fazy martenzytycznej (α') w stopie.



Rys. 12.3. Wyniki analizy fazowej XRD materiału referencyjnego po 50 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych

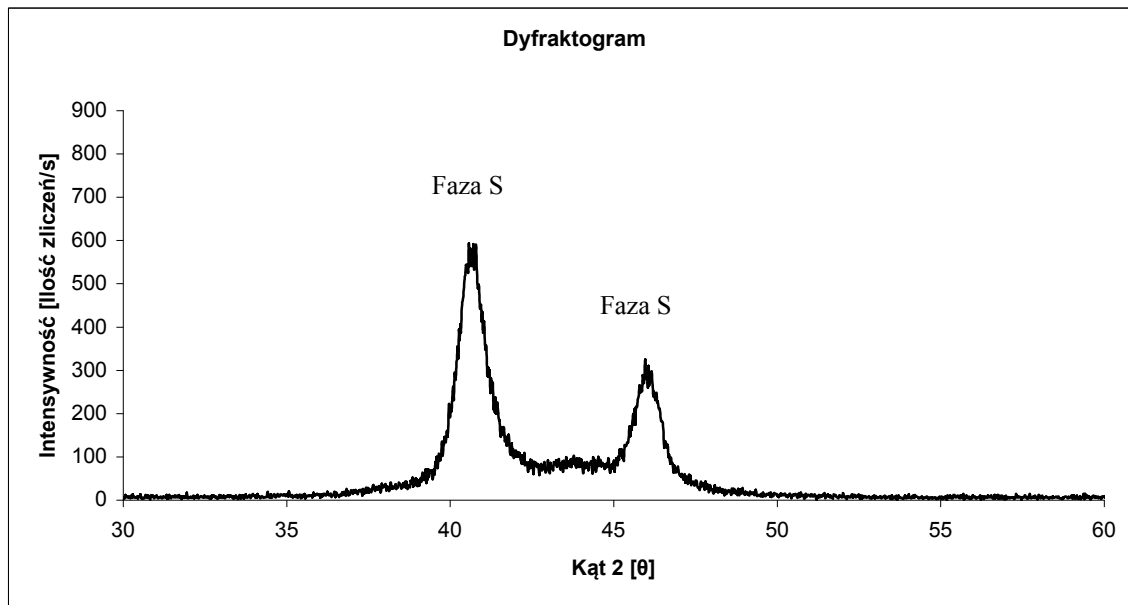
Na rys. 12.4 zaprezentowano reprezentatywny dyfraktogram warstwy laserowo przetopionej po 50 min oddziaływania procesu kawitacji. W każdym przypadku nadtapianie laserowe z zastosowaniem mocy lasera w zakresie 2 kW i przy prędkości przesuwu 0,25 m/min zahamowało bezdyfuzyjną przemianę fazową austenitu w martenzyt indukowaną w warunkach obciążeń kawitacyjnych.



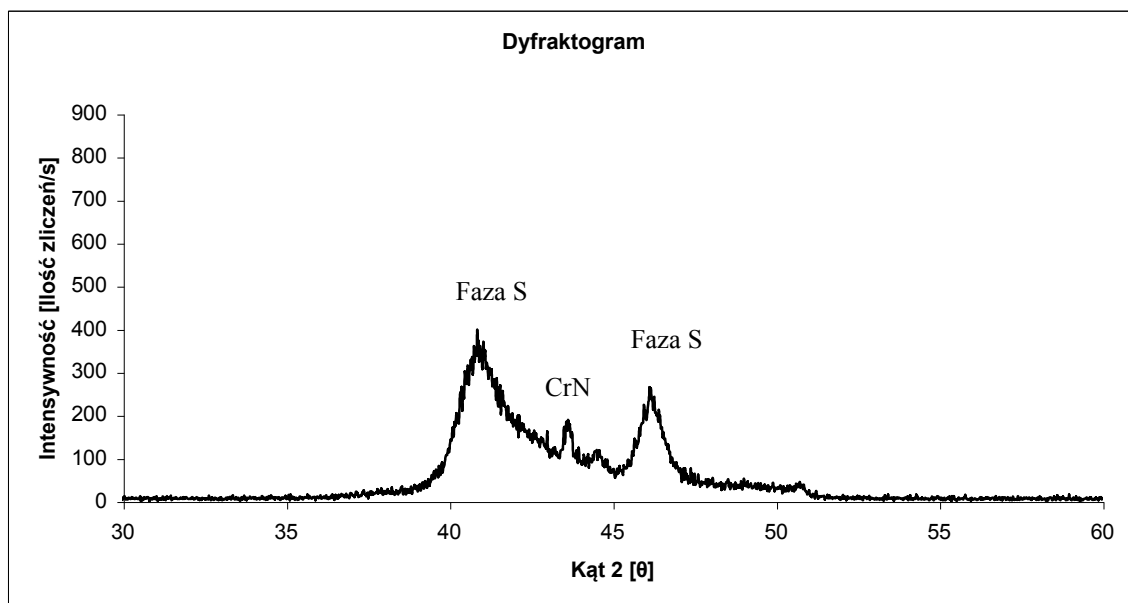
Rys. 12.4. Reprezentatywne wyniki analizy fazowej XRD warstwy przetopionej wiązką lasera o mocy 2 kW i prędkości 0,25 m/min po 50 min działania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku z wirującą tarczą

Obserwowane zahamowanie przemiany martenzytycznej dla materiału nadtopionego wiązką lasera spowodowane jest prawdopodobnie polem naprężeń w warstwach przetopionych.

Na rys. 12.5, 12.6 zaprezentowano budowę fazową warstw dyfuzyjnych po 50 min oddziaływania kawitacji. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej ujawniła, iż warstwy naazotowane nie ulegają bezdyfuzyjnej przemianie wskutek oddziaływania obciążeń kawitacyjnych. Azot przyczynił się więc do stabilizacji mikrostruktury austenitycznej w warunkach kawitacji.

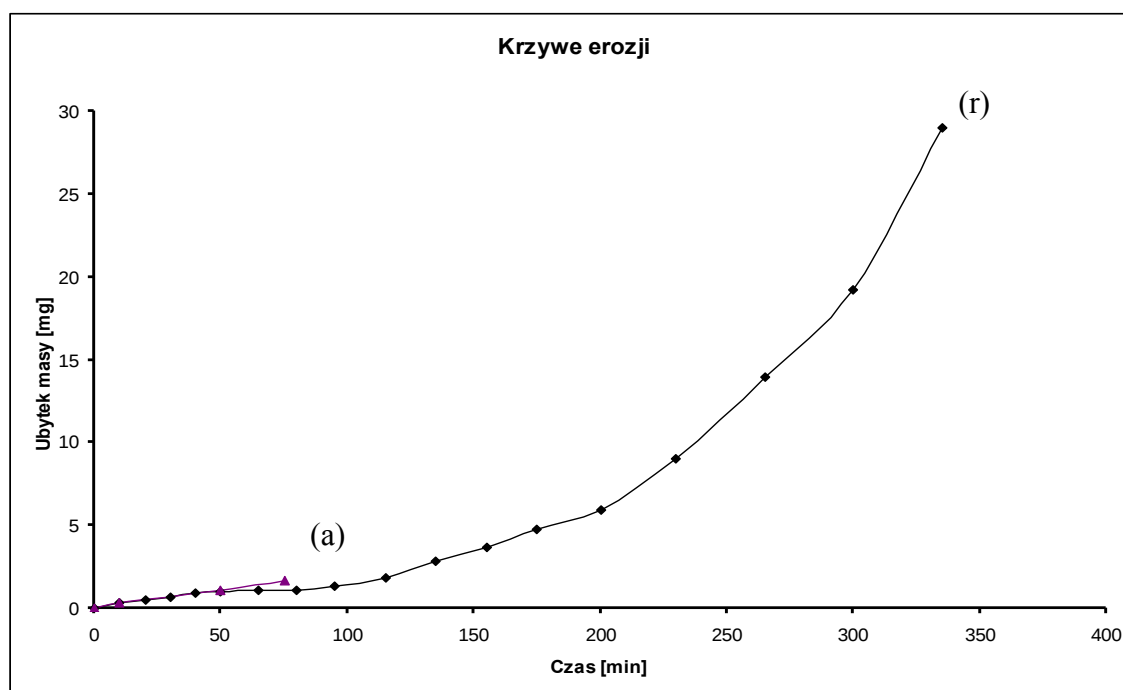


Rys. 12.5. Wyniki analizy fazowej XRD po procesie azotowania jarzeniowego nr 1 i po 50 min działania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku z wirującą tarczą



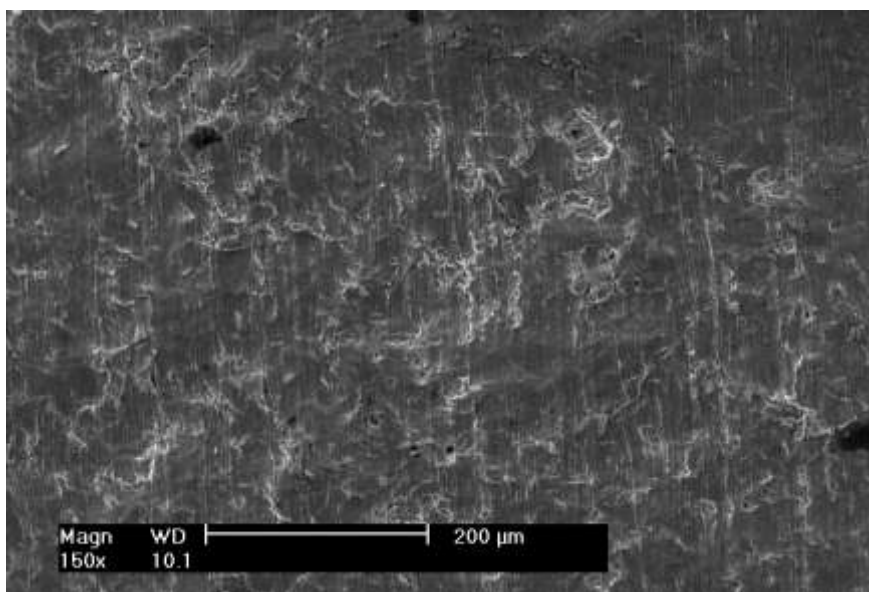
Rys. 12.6. Wyniki analizy fazowej XRD po procesie azotowania jarzeniowego nr 4 i po 50 min działania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku z wirującą tarczą

Na rys. 12.7 przedstawiono reprezentatywne przebiegi krzywych erozji dla materiału referencyjnego i warstwy przetopionej wiązką lasera. Krzywa erozji materiału referencyjnego ukazuje typowy przebieg składający się z okresu inkubacji i wzmożonego niszczenia materiału. Porównując powierzchnie materiału po 75 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych materiału rodzimego oraz warstwy przetopionej (rys. 12.8 i 12.9), można stwierdzić występowanie porównywalnej ilości odkształceń plastycznych na obu powierzchniach, co jest zgodne z indeksem sprężystości oraz porównywalną twardością warstw (patrz rozdz. 11).

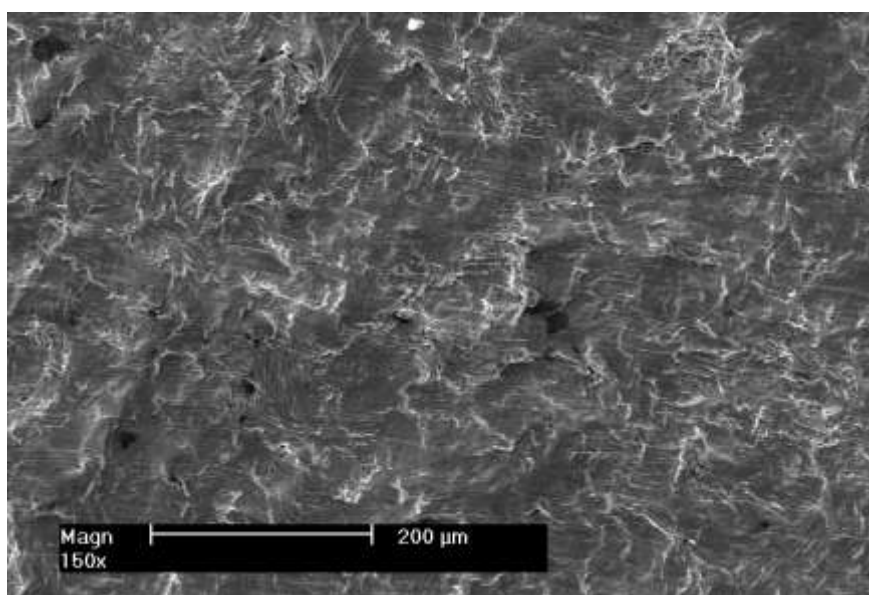


Rys. 12.7. Krzywa erozji dla materiału referencyjnego (r) i warstwy przetopionej (a) przy zastosowaniu wiązki lasera 2 kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min

Na rys. 12.8 i 12.9 zaprezentowano powierzchnie materiału referencyjnego i warstwy przetopionej po 75 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych.



Rys. 12.8. Obraz powierzchni stali austenitycznej materiału rodzimego po 75 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku z wirującą tarczą

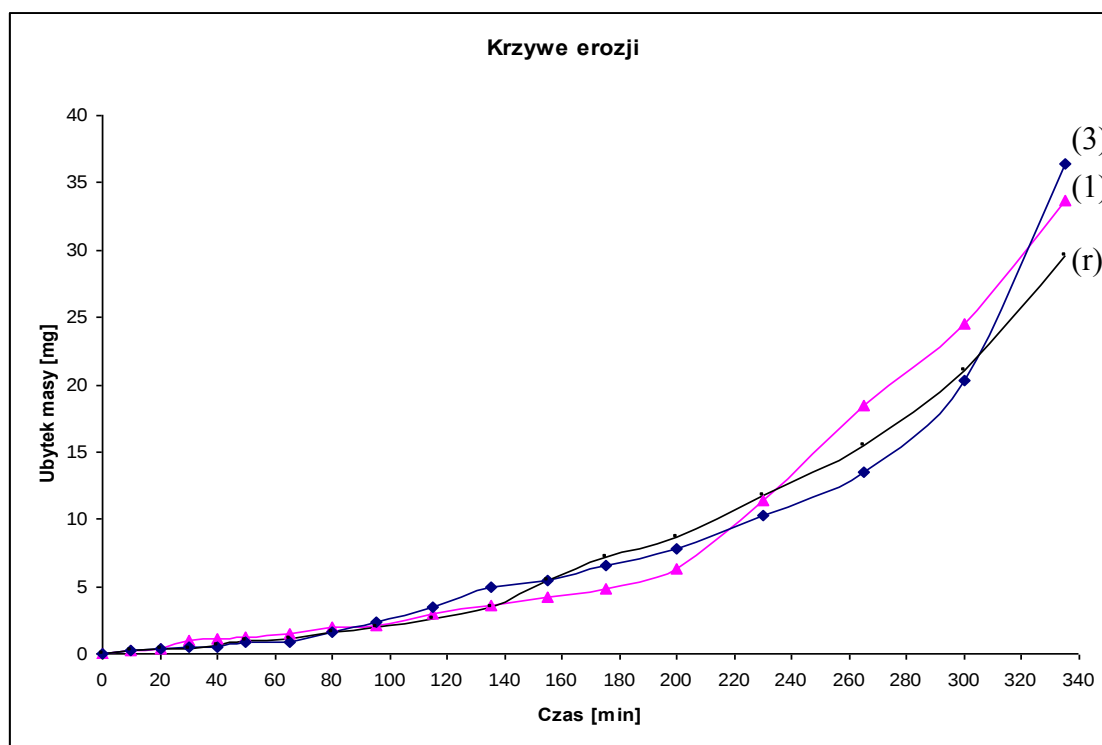


Rys. 12.9. Obraz powierzchni warstwy przetopionej z zastosowaniem wiązki lasera o mocy 2 kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min po 75 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku z wirującą tarczą

Na rys. 12.10 przedstawiono z kolei przebiegi krzywych erozji dla warstw naazotowanych po procesie azotowania 1 i 3. Analizując krzywe erozyjne uzyskane na stanowisku z wirującą tarczą można stwierdzić, że ubytek materiału po 335 min działania obciążeń kawitacyjnych jest najmniejszy dla materiału rodzimego i wynosi 31 mg. Po tym samym czasie eksperymentu ubytek materiału dla stali azotowanej w procesie nr 3 wynosi 37 mg. Jednocześnie można stwierdzić, że najkrótszy okres inkubacji występuje

dla materiału referencyjnego i wynosi 10 min. Dla stali azotowanych okres inkubacji jest dłuższy i wynosi 20 min i 40 min dla stali po procesie 1 i 3.

Dalej analizując krzywe erozji można podzielić na dwa etapy. Od momentu pojawienia się pierwszych ubytków, masa próbki zmniejsza się ze stałą szybkością w czasie, aż do osiągnięcia czasu ekspozycji 200 min. W tym okresie dochodzi do powstania niewielkich ubytków masy w warstwie dyfuzyjnej, będących prawdopodobnie efektem usuwania materiału na granicach ziaren austenitu. Na tym etapie zaobserwowany stabilny wzrost szybkości erozji w czasie jest wynikiem zapadania się fragmentów warstwy i powstawaniem pęknięć na jej krawędziach. Połączenie obu mechanizmów usuwania warstwy (głównie na krawędziach) i degradacji materiału referencyjnego prowadzi do wzmożonej erozji materiału obserwowanej po 200 min ekspozycji. Dłuższa ekspozycja stali w warunkach oddziaływania obciążeń kawitacyjnych prowadzi do usuwania warstwy i tworzenia się głębokich wżerów kawitacyjnych w materiale referencyjnym (rys. 12.11).

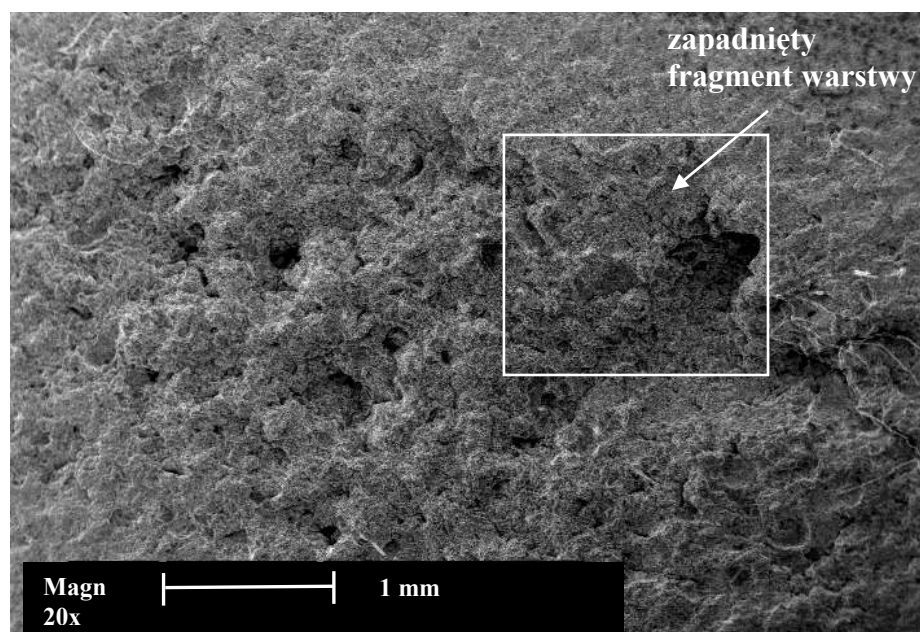


Rys. 12.10. Krzywa erozji dla stali X5CrNi18-10 po azotowaniu jarzeniowym: proces 1 (1) i proces 3 (3) oraz materiał referencyjny (r)

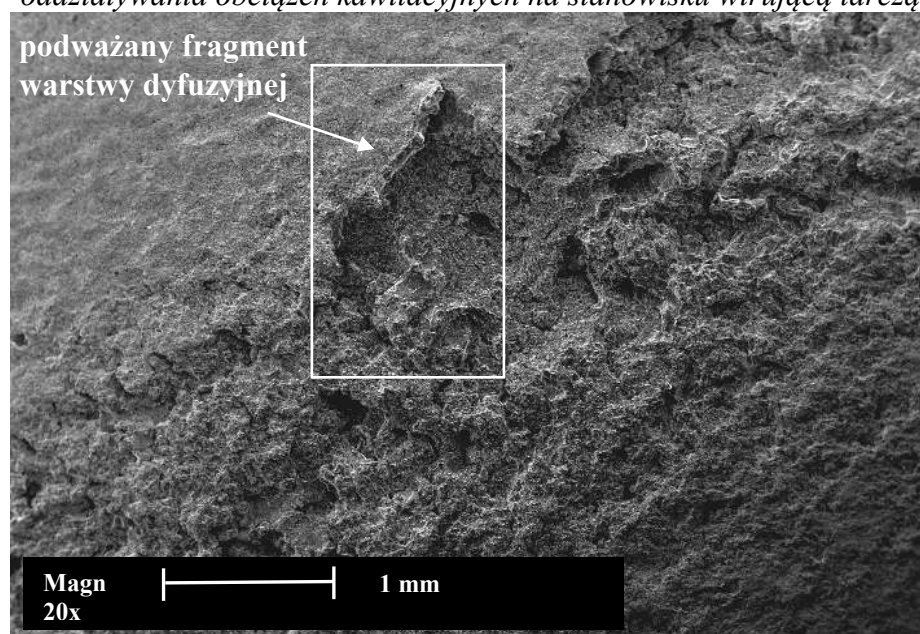
W warstwach uzyskanych po procesie azotowania nr 3 zaobserwowano inny mechanizm degradacji we wstępnym stadium oddziaływania procesu. Pierwsze ubytki erozyjne są konsekwencją kruchego pęknięcia warstw dyfuzyjnych. Stabilna szybkość erozji utrzymuje się do około 300 min po czym następuje wyraźny wzrost szybkości erozji. Wzrost

szybkości erozji w dłuższym czasie eksploatacji jest efektem usuwania znacznych fragmentów warstwy wskutek jej odłupywania. Widoczne jest podważanie warstwy dyfuzyjnej na skutek ukierunkowanego oddziaływania mikrouderzeń kawitacyjnych. Inna reakcja warstwy otrzymanej w procesie azotowania nr 3 jest prawdopodobnie wynikiem odmiennego gradientu stężenia azotu (rys. 12.12).

Na rys. 12.11 i 12.12 zaprezentowano powierzchnie warstw naazotowanych po procesie 1 i 3 po 335 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych.



Rys. 12.11. Obraz powierzchni po procesie azotowania jarzeniowego nr 1 po 335 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku wirującą tarczą



Rys. 12.12. Obraz powierzchni po procesie azotowania jarzeniowego nr 3 po 335 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku wirującą tarczą

12.2. Badania kawitacyjne na stanowisku magnetostrykcyjnym

Badania Kawitacyjne wykonano w laboratorium Instytutu Inżynierii Transportu Akademii Morskiej w Szczecinie. Do badań wykorzystano stanowisko magnetostrykcyjne ze spoczywającą próbką. Stanowisko zaliczane jest do standardowych w skali międzynarodowej zgodne z normą ASTM G32-03 [131].

W skład stanowiska wchodzi następujące elementy i urządzenia:

- Komora robocza o pojemności 2 dm^3 wypełniona wodą lub inną cieczą, wyposażona w oprawę próbki i węzownicę układu stabilizacji temperatury.
- Procesor ultradźwiękowy Sonics VCX-500, stanowiący źródło wzbudzenia oddziaływań kawitacyjnych o częstotliwości 22 kHz.
- Ultratermostat chłodzący Polyscience 9512, z programowanym regulatorem temperatury, połączony z węzownicą w komorze roboczej, zapewniający stabilizację temperatury w zakresie od 280 do 350 K z dokładnością do 1K.

Na rys. 12.13 przedstawiono widok ogólny wraz z wybranymi elementami stanowiska kawitacyjnego [132].



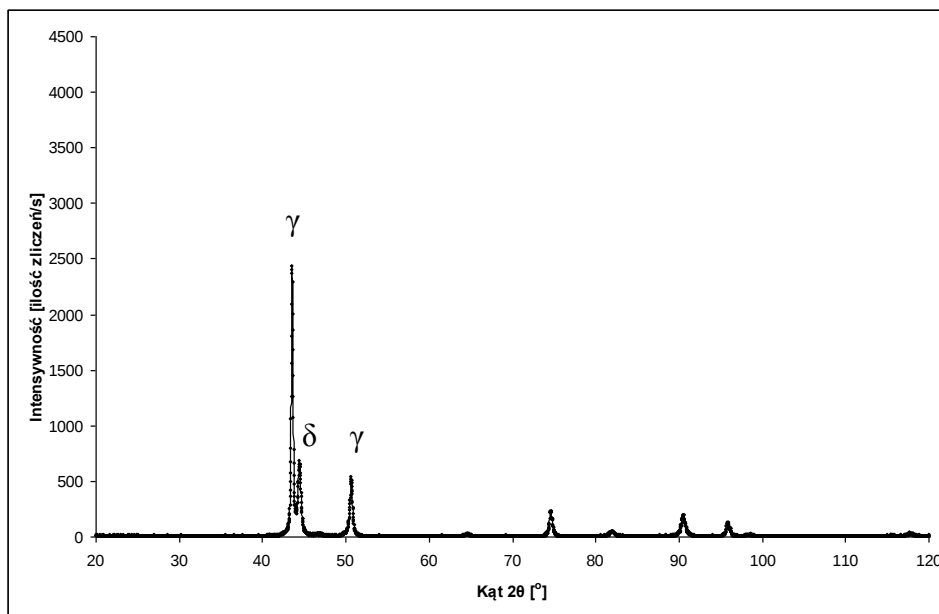
Rys. 12.13. Widok ogólny stanowiska, komora robocza bez układu chłodzenia, oprawa próbki [132]

Zaletą stanowiska jest możliwość zmiany wartości obciążeń kawitacyjnych poprzez zmianę amplitudy drgań rezonatora w zakresie 20 – 100% wartości maksymalnej bądź poprzez zmianę odległości pomiędzy powierzchnią czołową końcówki rezonatora, a powierzchnią próbki.

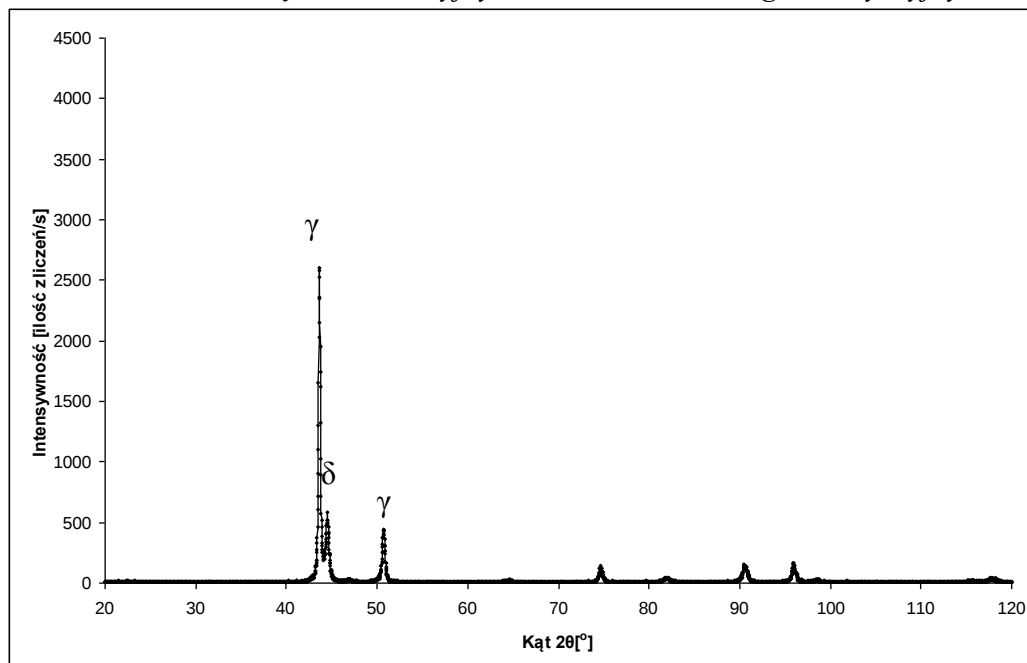
Niedogodnością typową dla tego typu stanowisk są głównie mniejsze wartości obciążeń kawitacyjnych na powierzchni próbki niż na powierzchni czołowej rezonatora. Poza tym, oprócz niszczenia badanej próbki obserwowane jest intensywne zużycie materiału końcówki rezonatora, którą należy sukcesywnie odnawiać [132].

Badaniu odporności kawitacyjnej na stanowisku magnetostrykcyjnym poddano warstwy przetopione, dyfuzyjne oraz multipleksowe.

Na rys. 12.14, 12.15 zaprezentowano dyfraktogramy rentgenowskie materiału rodzimego i warstwy przetopionej laserowo po oddziaływaniu obciążeń kawitacyjnych.

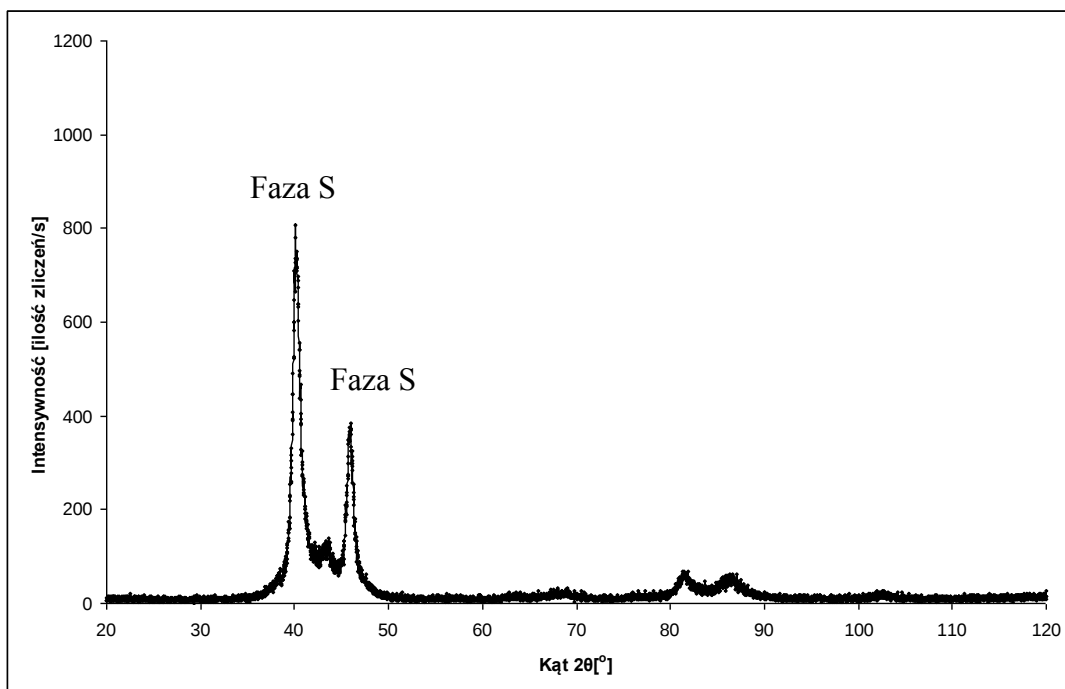


Rys. 12.14. Dyfraktogram rentgenowski materiału referencyjnego po 60 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku magnetostrykcyjnym

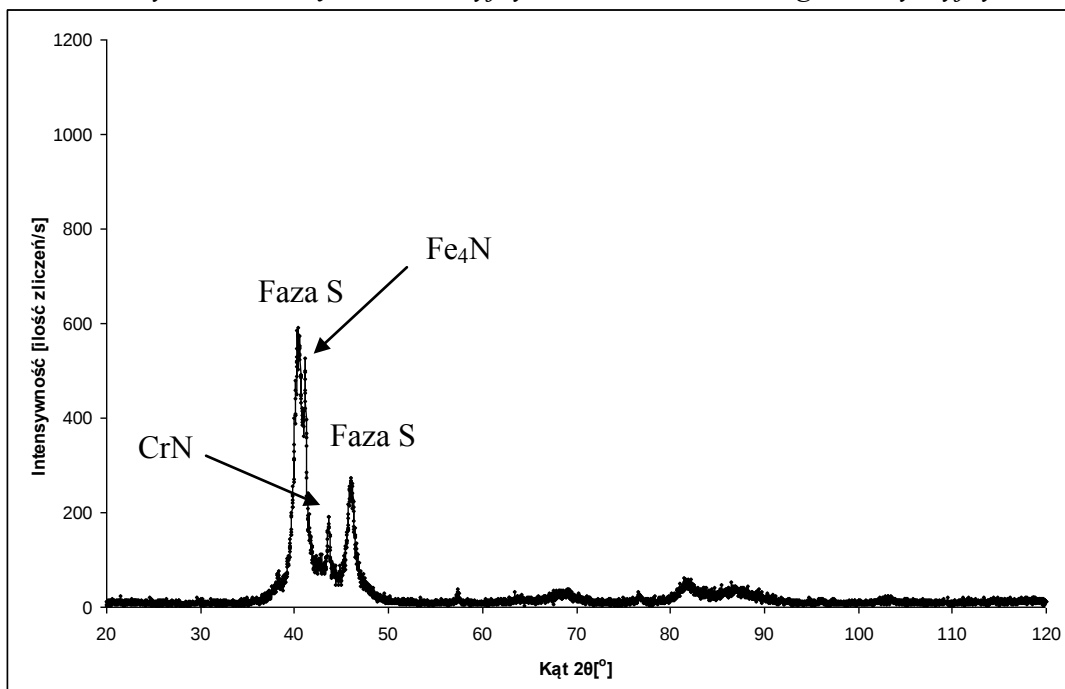


Rys. 12.15. Dyfraktogram rentgenowski warstwy przetopionej przy parametrach obróbki laserowej: 2kW, 0,25 m/s, środowisko: ciekły azot + argon po 60 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku magnetostrykcyjnym

Na rys. 12.16 i 12.17, zaprezentowano dyfraktogramy rentgenowskie warstw dyfuzyjnych po oddziaływaniu obciążeń kawitacyjnych.



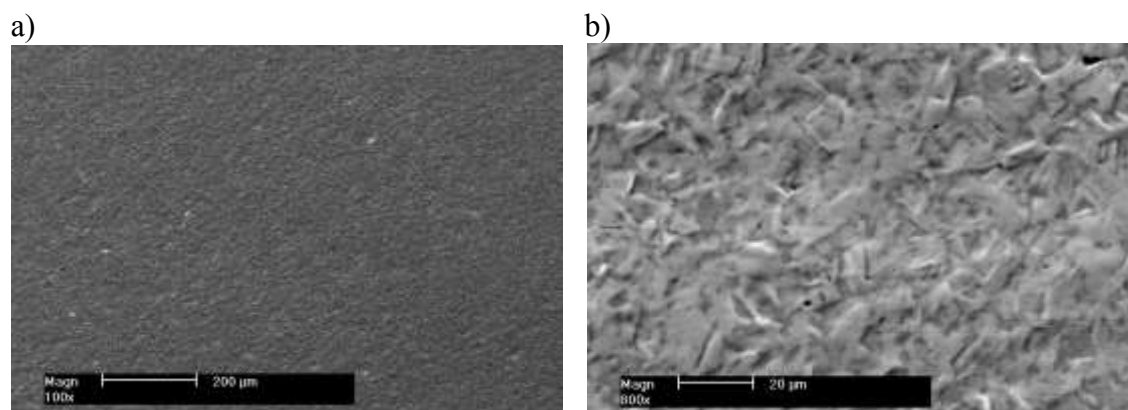
Rys. 12.16. Reprezentatywny dyfraktogram rentgenowski warstwy dyfuzyjnej po procesie niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego nr 1 oraz po 90 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku magnetostrykcyjnym



Rys. 12.17. Reprezentatywny dyfraktogram rentgenowski warstwy dyfuzyjnej po procesie niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego nr 4 oraz po 10 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku magnetostrykcyjnym

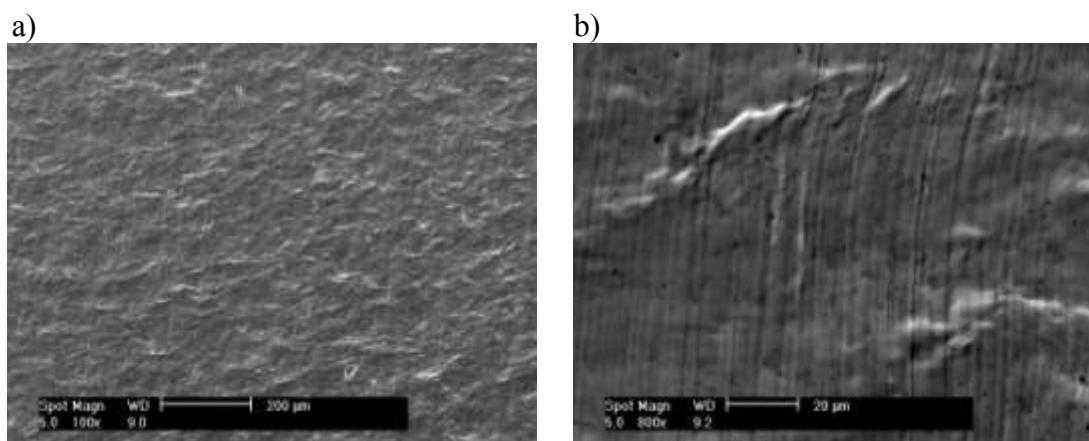
Na dyfraktogramie z rys. 12.17 ujawniono występowanie pików od azotków Fe_4N , których nie było na dyfraktogramach warstw naazotowanych przed badaniami kawitacyjnymi. Taka sytuacja może wynikać z tego, że warstwy naazotowane posiadały naprężenia, co przełożyło się na duże szerokości połówkowe pików od fazy S, który mógł przysłonić pik od azotku żelaza. Oddziaływanie obciążeń kawitacyjnych zmieniło prawdopodobnie rozkład naprężeń w warstwach naazotowanych, co pozwoliło na ujawnienie pików od Fe_4N .

Na rys. 12.18 przedstawiono powierzchnie materiału rodzimego poddanego obciążeniom kawitacyjnym. W trakcie badań widoczne były znaczne odkształcenia plastyczne materiału referencyjnego w postaci pasm poślizgu. Widoczne są również ubytki erozyjne oraz pęknięcia. Ubytki erozyjne zaczynały się w miejscach występowania ferrytu δ [133], ponieważ jest on bardzo podatny na kruche pękanie przy dużych prędkościach odkształcenia.



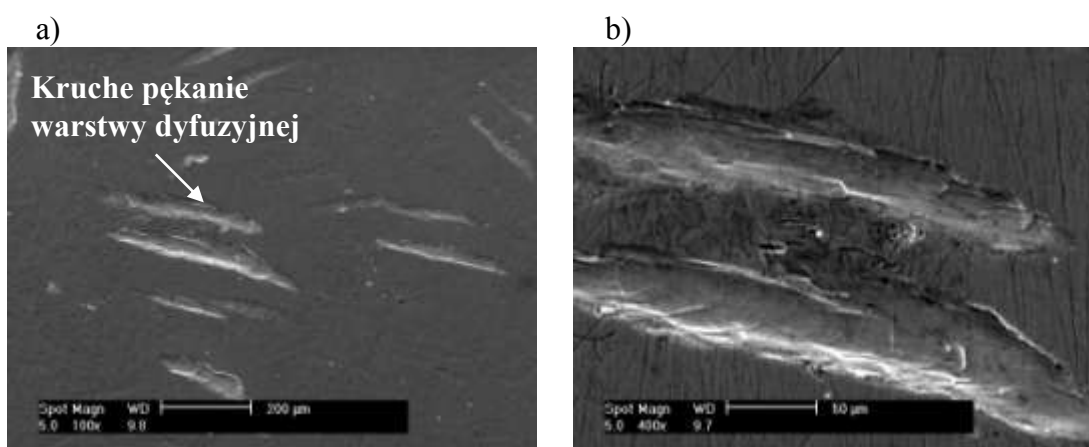
Rys. 12.18. Obraz powierzchni materiału rodzimego po czasie 60 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku magnetostrykcyjnym, przy powiększeniu: a) 100x, b) 800x

Na rys. 12.19 zaprezentowano reprezentatywną powierzchnię warstwy przetopionej laserowo. Wskutek oddziaływania obciążeń kawitacyjnych dostrzeżono odkształcenia plastyczne na powierzchni warstw, które postępowały w miarę wydłużenia czasu ekspozycji. Na tworzących się „grzbietach” inicjowany był proces erozji kawitacyjnej.



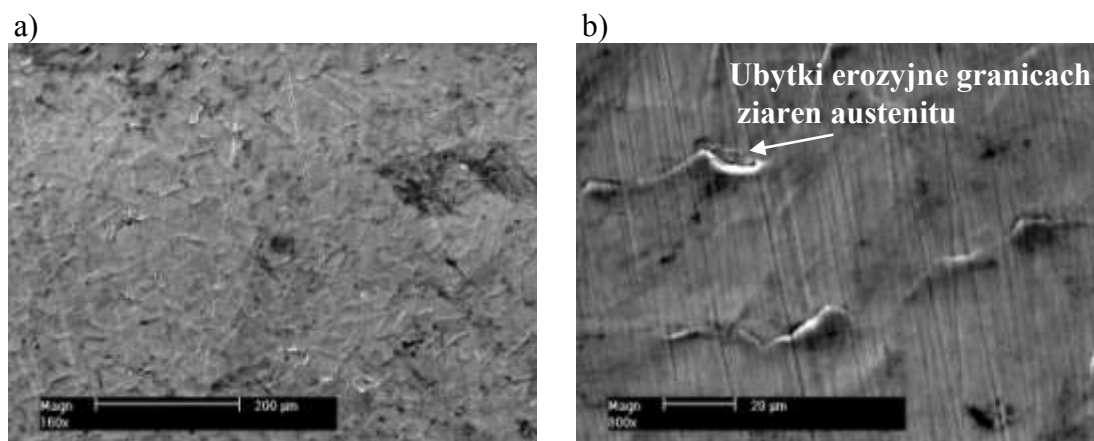
Rys. 12.19. Obrazy powierzchni warstwy przetopionej wiązką lasera o mocy 2 kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min po czasie ekspozycji 60 min na stanowisku magnetostrykcyjnym, przy powiększeniu: a) 100x, b) 800x

W przypadku warstw naazotowanych po procesie 4 dostrzeżono ubytki erozyjne warstwy dyfuzyjnej we wstępnym okresie oddziaływania obciążeń. Warstwa na skutek obciążeń ulegała kruchemu pękaniu, co jest tożsame z degradacją zaobserwowaną na stanowisku z wirującą tarczą (rys. 12.20).



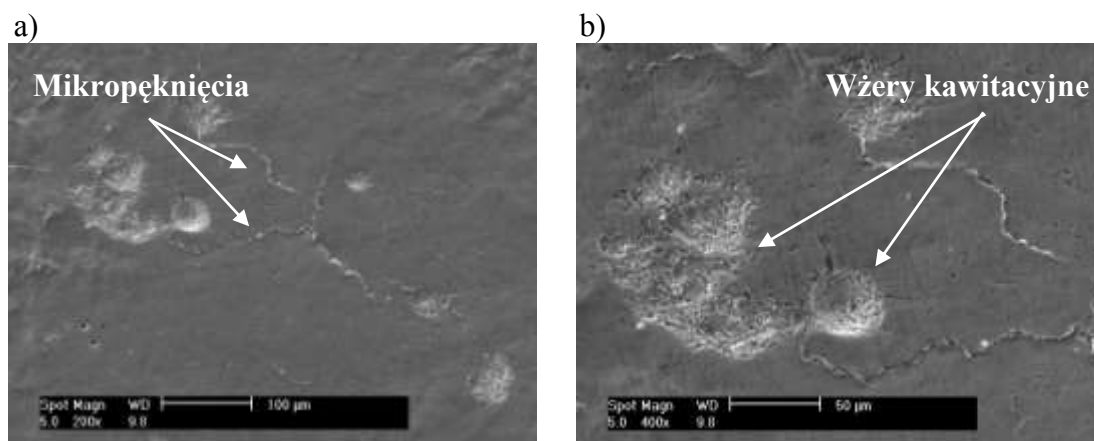
Rys. 12.20. Obraz powierzchni warstwy dyfuzyjnej (proces nr 4) po czasie 10 min. oddziaływania obciążeń kawitacyjnych na stanowisku magnetostrykcyjnym, przy powiększeniu: a) 100x, b) 400x

Warstwa dyfuzyjna po procesie 1 wykazała odmienny mechanizm erozji. Obciążenia kawitacyjne powodowały wypiętrzanie granic ziaren fazy S oraz inicjację procesu erozyjnego w tych mikroobszarach (rys. 12.21).



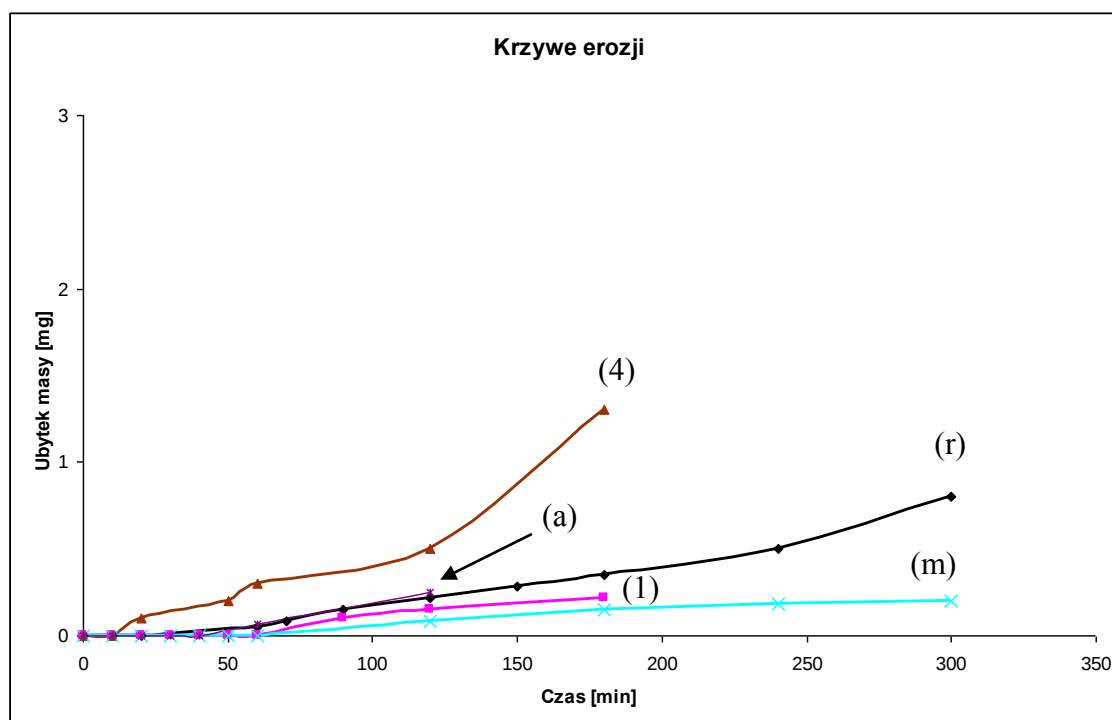
Rys. 12.21. Obraz powierzchni warstwy dyfuzyjnej (proces 1) po czasie 90 min. oddziaływania obciążeń kavitacyjnych na stanowisku magnetostrykcyjnym, przy powiększeniu: a) 160x, b) 800x

W kontekście warstw multipleksowych dostrzeżono, iż oddziaływanie kavitacyjne po czasie 120 min powodowało inicjację i rozwój pęknięć w warstwie multipleksowej. Ponadto zaobserwowano powstawanie wżerów kavitacyjnych (rys. 12.22). Poza wymienionymi obszarami w warstwie multipleksowej dostrzeżono także odkształcenia w zakresie plastycznym. W mikroobszarach występowania wżerów kavitacyjnych widoczna jest mikrostruktura dendrytyczna powstała wskutek wtórnej krystalizacji stopu.



Rys. 12.22. Obraz warstwy multipleksowej po czasie 120 min oddziaływania obciążeń kavitacyjnych na stanowisku magnetostrykcyjnym, przy powiększeniu: a) 200x, b) 800x

Na rys. 12.23, przedstawiono krzywe erozji uzyskane na stanowisku magnetostrykcyjnym.



Rys. 12.23. Krzywe erozji kawitacyjnej uzyskane na stanowisku magnetostrykcyjnym dla materiału referencyjnego (r) i warstw dyfuzyjnych po procesie 1 (l) i 4 (4) oraz warstwy przetopionej (a) i multipleksowej (m)

Krzywe erozji (rys. 12.23) uzyskane na stanowisku magnetostrykcyjnym wykazały, iż warstwa multipleksowa (m), a także warstwa dyfuzyjna po procesie nr 1, charakteryzują się wyższą odpornością kawitacyjną w stosunku do materiału referencyjnego. W przypadku warstwy przetopionej miała ona zbliżony przebieg erozji do materiału referencyjnego. Porównując w tym kontekście warstwę dyfuzyjną po procesie nr 4 wykazano, iż warstwa ta charakteryzuje się najniższą odpornością kawitacyjną na stanowisku magnetostrykcyjnym, z uwagi na pęknięcia kruche obserwowane we wstępnym etapie oddziaływania obciążeń kawitacyjnych.

13. Omówienie wyników

Technologia niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego wykazała, iż zawartość azotu w atmosferze podczas obróbki cieplno-chemicznej wpływa na skład chemiczny uzyskanych warstw. Wykazano, iż wzrost zawartości azotu w mieszaninie gazowej podczas azotowania powoduje zwiększony udział tegoż pierwiastka w warstwie dyfuzyjnej.

Badania dyfrakcji rentgenowskiej wykazały odmienną budowę fazową warstw dyfuzyjnych w zależności od zawartości azotu w atmosferze podczas niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego. W każdym przypadku uzyskane warstwy dyfuzyjne składały się z fazy S. W przypadku procesów 1 i 2 obróbka cieplno-chemiczna prowadziła do uzyskania mikrostruktury składającej się wyłącznie z wyżej wymienionej fazy. Wzrost zawartości azotu w mieszaninie gazowej w procesach 3 i 4 wpłynął na uzyskanie mikrostruktury o odmiennej budowie fazowej. Stop składał się z fazy S, będącej głównym składnikiem warstwy dyfuzyjnej oraz azotków chromu i prawdopodobnie azotków żelaza.

Badania metalograficzne wykazały, iż po procesie niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego następuje zanik ferrytu delta, którego występowanie zaobserwowano w materiale rodzimym. Poza tym zaobserwowano, iż zastosowanie mieszaniny gazowej zawierającej kolejno: 10 i 30 % azotu nie prowadzi do powstania pęknięć w warstwach dyfuzyjnych, w przeciwieństwie do wyższych zawartości azotu w mieszaninie podczas azotowania jarzeniowego.

Technologia laserowego przetapiania warstw spowodowała utlenienie powierzchni stopu i w konsekwencji powstanie na powierzchni warstwy tlenków chromu. Poza tym, nie zaobserwowano zmian w składzie chemicznym badanej stali austenitycznej.

Badania dyfrakcji rentgenowskiej warstw przetopionych wykazały niewielki wpływ technologii laserowej na budowę fazową analizowanego stopu. Dostrzeżono, iż szybkość chłodzenia w trakcie krystalizacji wtórnej powoduje zmiany w zawartości ferrytu delta w mikrostrukturze przetopu.

Badania metalograficzne ujawniły charakterystyczne strefy w przetopie. W obszarze przygranicznym w przetopach w zależności od zastosowanej mocy wiązki lasera występowała strefa o budowie komórkowej bądź dendrytyczna o budowie

kolumnowej. Odmienna budowa mikrostruktury wiązała się również ze zmianą rozkładu ferrytu delta w mikrostrukturze. Zastosowanie mocy wiązki lasera 2 kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min skutkowało uzyskaniem budowy komórkowej (rys. 9.5), w której ferryt delta występował w postaci nieciągłej siatki wokół austenitu. Użycie większej mocy wiązki lasera o mocy 5 kW, przy zachowaniu pozostałych parametrów na niezmiennym poziomie, skutkowało utworzeniem strefy dendrytów kolumnowych (rys. 9.7). Rozrost dendrytów odbywał się zgodnie z kierunkiem odprowadzania ciepła. Pomiędzy przetopem, a materiałem rodzimym zaobserwowano w obu przypadkach strefę przejściową o płaskim froncie krystalizacji.

Rozwiązanie innowacyjne, polegające na połączeniu obu operacji niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego i laserowego nadtapiania prowadzi do uzyskania warstw multipleksowych. Badania składu chemicznego wykazały, iż przetapianie laserowe warstw dyfuzyjnych prowadzi do uzyskania grubszych warstw o zmniejszonej zawartości azotu. Zawartość azotu w warstwach multipleksowych była zależna od obróbki cieplno-chemicznej poprzedzającej nadtapianie laserowe. Wyższe zawartości azotu w warstwie dyfuzyjnej przekładały się na wyższą zawartość azotu w wytworzonych warstwach multipleksowych. Z uzyskanych gradientów zawartości azotu wynika, iż pomiędzy strefą przypowierzchniową oraz strefą przejściową występuje plateau o prawie stałej zawartości azotu. Należy przypuszczać, iż powstanie powyższego obszaru jest konsekwencją konwekcji ciekłego jeziora. Prawdopodobnie dodatkowym czynnikiem oddziałującym w niewielkim stopniu, a sprzyjającym powyższemu, jest kierunek odprowadzania ciepła odbywający się w dwóch przeciwnych względem siebie kierunkach. Z jednej strony dochodzi do ultraszybkiej krystalizacji wtórnej stopu w bezpośrednim kontakcie z ciekłym azotem, z drugiej zaś następuje krystalizacja ciekłego stopu będącego w bezpośrednim kontakcie z materiałem nieprzetopionym. Powyższe prowadzi do uzyskania stabilnej zawartości azotu w tym obszarze. Uzyskane zawartości azotu w warstwie multipleksowej dają potencjalną możliwość uzyskiwania azotu w roztworze stałym (zg. z wynikami zawartymi w pracy [134]).

Badania odporności kawitacyjnej na stanowisku z wirującą tarczą wykazały, iż mechanizmy degradacji warstw nie zależą od natężenia procesu kawitacji.

Negatywny wpływ intensywności procesu na uzyskane warstwy zaobserwowano na stanowisku z wirującą tarczą. Krótszy czas inkubacji po procesie azotowania nr 1 był prawdopodobnie konsekwencją niewielkiej grubości warstwy dyfuzyjnej i znacznej różnicy właściwości mechanicznych w stosunku do materiału podłoża. Konsekwencją niniejszego było pękanie i zapadanie się warstwy, co wpłynęło znacznie na skrócenie czasu inkubacji w przebiegu erozji tak uzyskanej warstwy dyfuzyjnej. W przypadku warstwy po procesie nr 3 mechanizm degradacji był odmienny i zachodził skutek kruchego pękania. Wzrost twardości i sprężystości przyczynił się niemniej do wydłużenia czasu inkubacji podczas erozji w stosunku do materiału rodzimego i warstwy dyfuzyjnej wytworzonej w procesie nr 1.

Badania odporności kawitacyjnej na stanowisku magnetostrykcyjnym wykazały korzystny wpływ warstwy naazotowanej uzyskanej w procesie 1 oraz warstwy multipleksowej na wydłużenie czasów inkubacji w stosunku do materiału rodzimego i warstwy przetopionej wiązką lasera o mocy 2 kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min w środowisku ciekłego azotu. Należy przypuszczać, iż wzrost powyższego parametru był wynikiem uzyskania jednorodnych mikrostruktur o podwyższonym indeksie sprężystości w stosunku do pozostałych warstw i materiału referencyjnego. Porównując warstwę przetopioną oraz materiał rodzimy zaobserwowano podobne przebiegi krzywych erozji, co należałoby wiązać z indeksem sprężystości, kształtującym się na zbliżonym poziomie w warstwie przetopionej i materiale referencyjnym. Azotowanie po procesie nr 4 wpłynęło na skrócenie czasu inkubacji w stosunku do pozostałych warstw oraz materiału referencyjnego, z uwagi na jej kruche pękanie, będące wynikiem niejednorodności mikrostruktury warstwy dyfuzyjnej.

14. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można było sformułować następujące wnioski:

1. Wykazano istotny wpływ składu mieszaniny gazowej podczas niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego na grubość warstw dyfuzyjnych oraz ich budowę fazową.
2. Wykazano brak wpływu laserowej obróbki na skład chemiczny oraz budowę fazową stopu. Dostrzeżono niemniej, iż laserowa obróbka skutkuje zmianą budowy mikrostruktury stali austenitycznej i co więcej zależy od mocy wiązki lasera.
3. Nadtapianie laserowe wiązką o mocy 2 kW i prędkości przesuwu 0,25 m/min w środowisku ciekłego azotu, powoduje zahamowanie przemiany martenzytycznej podczas oddziaływania obciążeń kawitacyjnych i tym samym nie prowadzi do wzrostu odporności kawitacyjnej stopu.
4. Wykazano, iż azotowanie jarzeniowe, prowadzące do uzyskania jednorodnej mikrostruktury, składającej się z fazy S (po procesie 1), może być korzystnym zabiegiem wydłużającym okres eksploatacji stali austenitycznych w warunkach obciążeń kawitacyjnych.
5. Połączenie obu obróbek azotowania z późniejszym nadtapianiem laserowym daje potencjalne możliwości uzyskiwania nowych warstw multipleksowych. Obecne działania w tym zakresie powinny zmierzać w kierunku doboru parametrów w taki sposób, by uzyskiwać ciągłość warstwy na obrabianej powierzchni stopu.
6. Wykazano, iż warstwa multipleksowa może korzystnie wpływać na odporność kawitacyjną stali austenitycznej i przyczyniać się do niewielkiej szybkości erozji w długim czasie ekspozycji materiału w warunkach obciążeń kawitacyjnych.
7. Wykazano, iż wytworzenie warstw charakteryzujących się wyższym indeksem sprężystości i podwyższoną twardością, przy zachowaniu ich jednorodnej mikrostruktury wpływa korzystnie na odporność kawitacyjną nierdzewnych stali austenitycznych.

Bibliografia

1. Koivula T.: On cavitation in fluid power. 1st Fluid Power Net International – PhD Symposium. Hamburg, 2000, 371-382.
2. Dular M., Bachert B., Stofell B., Širok B.: Relationship between cavitation structures and cavitation damage. *Wear* 257, (2004), 1176-1184.
3. Tomita Y., Sima A.: Mechanism of impulse pressure generation and damage pit formation by bubble collapse. *J. Fluid Mech.*, 169, (1986), 535-564.
4. Wójs K.: Kawitacja w cieczach o różnych właściwościach reologicznych. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004, 135, 136.
5. Plesset M., Chapman R.: Collapse of an initially spherical vapor cavity in the neighbourhood of a solid boundary. *J. Fluid Mech.* 47 (1971).
6. Strona internetowa (aktualne na dzień: 19.09.2010 r.):
<http://en.wikipedia.org/wiki/File:OdontodactylusScyllarus.jpg>
7. Patek S., Caldwell R.: Extreme impact and cavitation forces of a biological: strike forces of the peacock mantis shrimp *Odontodactylus scyllarus*. *The Journal of Experimental Biology*, 208, (2005), 3655-3664.
8. Strona internetowa (aktualne na dzień 24.08.2011 r.):
<http://aquamarinediscovery.blogspot.com/2009/04/pistol-shrimp.html>
9. Strona internetowa (aktualna na dzień 29.09.2011 r.):
http://www.ops.mil.pl/op/wspolczesne_op/?aid=64&cid=968
10. Strona internetowa (aktualna na dzień 29.09.2011 r.):
<http://www.iois.ath.bielsko.pl/IOIS/zms/KG%20PosterSzczyrk%2009.pdf>
11. Strona internetowa(aktualna na dzień 29.09.2011 r.):
<http://www.iois.ath.bielsko.pl/IOIS/zms/Poster%20corel9.pdf>
12. Strona internetowa (aktualna na dzień 29.09.2011 r.):
<http://www.myzlab.pl/ciekawostki/kawitacja>
13. Koziej A., Weroński A.: Kawitacja elementów układu przepływowego pomp wodociągowych. *Inżynieria Materiałowa*, (2007), 920-924.
14. PN-86/H-04426: Erozja kawitacyjna. Nazwy, określenia i symbole.
15. Steller K., Partyka E., Reymann Z., Krzysztofowicz T.: Przyczynek do przewidywania trwałości elementów maszyn narażonych na działanie kawitacji. Związek między natężeniem kawitacji i zachowaniem się materiału

- w początkowym okresie niszczenia. Prace Instytutu Maszyn Przepływowych PAN, Zeszyt 79, 1980.
16. Reymann Z., Steller K.: Nowa koncepcja oceny odporności materiału na erozję kawitacyjną. Prace Instytutu Maszyn Przepływowych PAN, Zeszyt 76, 1978.
 17. Szkodo M.: Erozja kawitacyjna materiałów konstrukcyjnych metalowych. Wydawnictwo PG, 2008, 25,26.
 18. Szkodo M.: Cavitation erosion resistance of austenitic microstructure created by laser beam. Solid State Phenomena, 165, (2010), 195-200.
 19. Szkodo M.: Influence of cavitation intensity on the relative cavitation resistance of laser processed C45 carbon steel. Solid State Phenomena, 165, (2010), 189-194.
 20. Szkodo M.: Effect of laser heating on cavitation behaviour of Fe-Cr-Mn coating. Advanced in Material Science, 4, 1/5, (2004), 25-34.
 21. Szkodo M.: Ocena odporności kawitacyjnej stali obrabianych laserowo. Wydawnictwo PG, 2004, 11,12.
 22. Szkodo M.: Cavitation erosion behaviour of 18/8 stainless steel after its laser alloying of manganese. Solid State Phenomena 113, (2006), 513-516.
 23. Steller K., Krzysztofowicz T.: Selection of Materials for Hydraulic Power Machines Exposed to Cavitation. Prace Instytutu Maszyn Przepływowych 90-91, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1989, 173-187.
 24. Kozaczka E.: Efekty akustyczne wytwarzane przez kawitującą śrubę okrętową. Archiwum Budowy Maszyn, Zeszyt 2, Tom XXIX, Warszawa, 1982.
 25. Reymann Z.: Wpływ natężenia kawitacji przepływowej na odporność erozyjną materiałów. II seminarium naukowe pt. Diagnostyka i zwalczanie kawitacji. Zeszyty Naukowe IMP PAN nr 59/973/79, Gdańsk, 1979, 27-36.
 26. Steller K., Krzysztofowicz T., Reymann Z.: Effects of Cavitation on Materiale In Field and Laboratory Conditions. Erosion, Wear, and Interfaces with Corrosion. ASTM STP 567, 1974.
 27. Steller K.: O efektach skali w badaniach erozyjnych i przewidywaniu odporności materiału na erozję kawitacyjną. II seminarium naukowe pt. Diagnostyka i zwalczanie kawitacji. Zeszyty Naukowe IMP PAN nr 59/973/79, Gdańsk, 1979, s.51-65.

28. Kwok C., Cheng F., Man H.: Synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of various engineering alloys in 3.5% NaCl solution. *Materials Science and Engineering A*, 290, (2000), 145-154.
29. Steller J. (Ed.): International Cavitation Erosion Test. Preliminary Report. Part II: Experimental data. IMP PAN Rep. 20/98.
30. Steller J. (Ed.): International Cavitation Erosion Test. Preliminary Report. Part I: Co-ordinator's Report. IMP PAN Rep. 19/98.
31. Reymann Z., Steller K.: Ocena odporności materiałów na działanie kawitacji przepływowej. *Prace IMP PAN w Gdańsku, Zeszyt 76*, 1978, 95-125.
32. Steller K.: Kawitacja. Pojęcia podstawowe, ze szczególnym uwzględnieniem pojęć dotyczących maszyn hydraulicznych. *Zeszyty Naukowe IMP PAN*, nr 140/82, Gdańsk, 1982, 26-31.
33. Szkodo M.: Wpływ wymiarów próbki w erozji kawitacyjnej materiału. *Materiały i Technologie*, 3 (3), (2005), 258-261.
34. Stainless steels. Technical delivery conditions for sheet/plate and strip of corrosion resisting steels for general purposes. EN 10088-2:2005.
35. Trojanowski J., Nakoneczny A., Wierzchom T.: Low temperature nitriding of austenitic stainless steel under glow discharge conditions. *Proceedings SAE International Off-Highway Congress*, Las Vegas, USA (2002), 1.
36. Sun Y., Bell T., Kolosvary Z., Flis J.: The response of austenitic stainless steel to low-temperature plasma nitriding. *Heat Treatment of Metals*, 1, (1999), 9.
37. Fewell M., Priest J.: Nitriding at low temperature. *Surface Coating Technology*, 131 (2000), 284.
38. Bell T., Sun Y.: Low-temperature plasma nitriding and carburizing of austenitic stainless steel. *Heat Treatment of Metals*, 29 (3), (2002), 57-64.
39. Lei M., Zhu X.: In vitro corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steels. *Biomaterials*, 22, (2001), 641-647.
40. Liang W., Juncai S., Xiaolei X.: Low temperature nitriding and carburizing of AISI304 stainless steel by a low pressure plasma arc source. *Surface and Coating Technology*, 131, (2000), 563-567.

41. Liang W., Xiaolei X., Zhiwei Y., Zukun H.: Low pressure plasma arc source ion nitriding of austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 124, (2000), 93-96.
42. Liang W., Xiaolei X., Jiujun X., Yaqin S.: Characteristic of low pressure plasma arc source ion nitrided layer on austenitic stainless steel at low temperature. *Thin Solid Films*, 391, (2001), 11-16.
43. Borowski T., Trojanowski J., Sobiecki R., Wierzchoń T.: Low temperature glow discharge nitriding of austenitic steel – medicine application aspects. *Surface Engineering*, 3, (2005), 21-26.
44. Trojanowski J., Kamiński M., Wierzchoń T.: Niskotemperaturowe azotowanie stali austenitycznych w warunkach wyładowania jarzeniowego. *Inżynieria powierzchni*, 2, (2002), 3-10.
45. Sobiecki J., Brojanowska A., Kazior J., Wierzchoń T.: The structure and corrosion resistance of sinters form 316L steel after plasma nitriding. *Inżynieria Materiałowa*, 5, (2006), 1232-1235.
46. Sobiecki J., Kazior J., Wierzchoń T.: Low temperature plasma nitriding of sintered austenitic steel . *Inżynieria Materiałowa*, 5, (2005), 434-436.
47. Trojanowski J., Senatorski J.: Opracowanie technologii azotowania jarzeniowego stali typu 316L. Sprawozdanie Nr 13.2.01.230. Instytut Mechaniki Precyzyjnej, 2006.
48. Li C., Bell T.: Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, 46, (2004), 1527-1547.
49. Yasumaru N.: Low temperature ion nitriding of austenitic stainless steels. *Materials Transactions JIM (Japan Institute of Materials)*, 39, (1998), 1046-1052.
50. Poirier L., Corre Y., Lebrun J.: Solutions to improve surface hardness of stainless steels without loss of corrosion resistance. *Surface Engineering*, 18 (6), (2002), 439-442.
51. Mudali U., Shankar P., Ningshen S., Dayal R., Khatak H., Raj B.: On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, 44, (2002), 2183-2198.

52. Fossati A., Borgioli F., Galvanetto E., Bacci T.: Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time. *Surface and Coatings Technology*, 200, (2006), 3511-3517.
53. Liang W., Juncai S., Xiaolei X.: Low pressure plasma arc source ion nitriding compared with glow-discharge plasma nitriding of stainless steel. *Surface and Coating Technology*, 145, (2001), 31-37.
54. Santos J., Garzón C., Tschiptschin A.: Improvement of the cavitation erosion resistance of an AISI 304L austenitic stainless steel by high temperature gas nitriding. *Materials Science and Engineering A*, 382, (2004), 378–386.
55. Effect of partial solution nitriding on mechanical properties and corrosion resistance in a type 316L austenitic stainless steel plate. *Materials Science and Engineering A*, 460-461, (2007), 186-194.
56. Tsuchiyama T., Ito H., Kataoka K., Takaki S.: Fabrication of ultrahigh nitrogen austenitic steels by nitrogen gas absorption into solid solution. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34, (2003), 2591-2599.
57. Wang L., Shijun J., Sun J.: Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 200, (2006), 5067-5070.
58. Fossati A., Borgioli F., Galvanetto E., Bacci T.: Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions. *Corrosion Science*, 48, (2006), 1513-1527.
59. Liang W.: Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding. *Applied Surface Science*, 211, (2003), 308-314.
60. Baranowska J.: Niskotemperaturowe azotowanie stali austenitycznej. *Prace naukowe Politechniki Szczecińskiej nr 596*, Instytut Inżynierii Materiałowej, Szczecin, 2007, 99-100.
61. Kumar S., Banerjee M.: Improvement of intergranular corrosion resistance of type 316 stainless steel by laser surface melting, *Surface Engineering*, 17, (2001), 483-489.
62. Conde A., Garcia I., Damborenea J. : Pitting corrosion of 304 stainless steel after laser surface melting in argon and nitrogen atmospheres. *Corrosion Science*, 43, (2001), 817-828.

63. Akgun O., Inal O.: Laser surface melting and alloying of type 304L stainless steel. *Journal of Materials Science* 30 (1995), 6105-6112.
64. Conde A., Colach R., Vilar R., Damborenea J.: Corrosion behaviour of steels after laser surface melting, *Materials & Design*, 21, (2000), 441-445.
65. Pan Q., Huang W., Song R., Zhou Y., Zhang G.: The improvement of localized corrosion resistance in sensitized stainless steel by laser surface remelting. *Surface and Coatings Technology*, 102, (1998), 245–255.
66. Kwok C., Lo K., Chan W., Cheng F., Man H.: Effect of laser surface melting on intergranular corrosion behaviour of aged austenitic and duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 53, (2011), 1581–1591.
67. Akgün O., Ürgen M., Çakir A.: The effect of heat treatment on corrosion behavior of laser surface melted 304L stainless steel. *Materials Science and Engineering* 203A, (1995), 324–331.
68. Jeng J., Quayle B. , Modern P., Steen W., Bastow B.: Laser surface treatments to improve the intergranular corrosion resistance of 18/13/Nb and 304L in nitric acid. *Corrosion Science*, 35, (1993), 1289–1293, 1295–1296.
69. Mudali U., Pujar M., Dayal R.: Effects of laser surface melting on the pitting resistance of sensitized nitrogen-bearing type 316L stainless steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 7(2), (1998), 214-220.
70. Kwok C., Man H., Cheng F.: Cavitation erosion and pitting corrosion of laser surface melted stainless steels. *Surface and Coatings Technology*, 99, (1998), 295-304.
71. Schaeffler L.: Constitution diagram for stainless steel weld metal. *Metal Progress*, 56 (5), 1949, 680-680B.
72. DeLong T.: Ferrite in austenitic stainless steel weld metal. *Welding Journal*, 53 (7), (1974), 273-286.
73. The Schaeffler and DeLong diagrams for predicting ferrite levels in austenitic stainless steel welds. Nr rej. 07547349. British Stainless Steel Association. England & Wales. Strona internetowa (aktualna na dzień 30.05.2013 r.): <http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=121#top>.

74. David S., Vitek J., Hebble T.: Effect of rapid solidification on stainless steel weld metal microstructures and its implications on the Schaeffler diagram. *Welding Journal* (supplement), 1987, 289-300.
75. Mudali U., Dayal R., Goswami G.: Desensitization of austenitic stainless steels using laser surface melting. *Surface Engineering*, 11(4), 331-335.
76. Stewart J., Wells D., Scott P., Bransden A.: The prevention of IGSCC in sensitized stainless steel by laser surface melting, *Corrosion*, 46, (1990), 618-620.
77. ASTM Standard G61-86: Standard method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys. *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia, 1992.
78. Sedriks A.: *Corrosion of Stainless Steels*, Wiley, New York, 2nd edn., 1996, 126-130.
79. Krakowiak S.: *Korozja wżerowa stali stopowych*. Monografia, Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Gdańska, 2007, 1-38.
80. McCafferty E., Moore P.: Corrosion behavior of laser-surface melted and laser-surface alloyed steels. *Journal of The Electrochemical Society*, 133, (1986), 1090-1096.
81. Conde A., Colaco R., Vilar R., Damborenea J.: Corrosion behaviour of steels after laser surface melting. *Materials and Design*, 21, (2000), 441-445.
82. Akgun O., Inal O.: Laser surface melting and alloying of 304 L stainless steel: Part II. Corrosion and Wear Resistance Properties. *Journal of Materials Science*, 30, (1995), 6105-6112.
83. Oliveira A., Paredes R., Weber F., Vilar R.: Microstructural changes due to laser surface melting of an AISI 304 Stainless Steel. *Materials Research*, 4 (2), (2001), 93-96.
84. Shankar V., Gill T., Mannan S., Sundaresan S.: Solidification cracking in austenitic stainless steel welds, 28, (2003), 359–382. Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam, Indie.
85. Chong P., Liu Z., Wang X., Skeldon: Pitting corrosion behaviour of large area laser surface treated 304L stainless-steel. *Thin Solid Films*, 453-454 (2004), 388-393.

86. Akgun O., Inal O.: Laser surface melting and alloying of type 304 L stainless steel: Part I. Microstructural Characterization. *Journal of Materials Science*, 30, (1995), 6097-6104.
87. Khalfallah I., Rahoma M., Abboud J., Benyounis K.: Microstructure and corrosion behaviour of austenitic stainless steel treated. *Optics & Laser Technology*, 43, (2011), 806-813.
88. Wang X., Liu Z., Chong P.: Effect of overlaps on phase composition and crystalline orientation of laser-melted surfaces of 321 austenitic stainless steel. *Thin Solid Films*, 453-454, (2004), 72-75.
89. Strona internetowa (aktualna na dzień 02.06.2013 r.):
<http://www.destro.pl/budownictwo/jakie-jest-zastosowanie-i-gatunki-stali-nierdzewnych>
90. Strona internetowa (aktualna na dzień 02.06.2013 r.):
http://www.investa.pl/oferta/stal_nierdzewna_poradnik_charakterystyka_zastosowania.html
91. Strona internetowa (aktualna na dzień 02.06.2013 r.):
<http://www.stalnierdzewne.pl/porady-ekperta/do-czego-stosuje-si%C4%99-stale-austenityczne-serii-300>
92. Strona internetowa (aktualna na dzień 02.06.2013 r.):
<http://biznes.trojmiasto.pl/Niszczyciele-kupimy-w-Niemczech-okrety-podwodne-wybuduja-nam-Francuzi-n63498.html?strona=1>
93. Strona internetowa (aktualna na dzień 02.06.2013 r.):
<http://www.stalnierdzewna.com/baza-wiedzy/przegl%C4%85d-stali-austenitycznych>
94. Kwok C., Man H., Cheng F.: Cavitation erosion of duplex and super duplex stainless steel. *Scripta Materialia*, 39 (9), (1998), 1229-1236.
95. Hucińska J.: Erozja kawitacyjna w świetle budowy strukturalnej materiałów metalowych. Rozprawa doktorska. Politechnika Gdańska, Gdańsk, 1976.
96. Pickering F.: *Stainless Steel '84*, Göteborg, 1984.
97. Pickering F.: *Physical Metallurgy and Design of Steel*. New York: Harwood Academic, 1978.
98. Rhodes C., Thompson A.: Microstructure and hydrogen performance of Alloy 903. *Metallurgical Transactions A*, 8(6), (1977), 949-954.

99. Schramm R., Reed R.: Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. *Metallurgical Transactions* 6A, (1975), 1345-1351.
100. Bregliozzi G., Schino A., Achmed S., Kenny J., Hafke H.: Cavitation wear behaviour of austenitic stainless steels with different grain sizes. *Wear*, 258, (2005), 503-510.
101. Kwok C., Man H.: Synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of various engineering alloys in 3,5% NaCl solution. *Materials Science and Engineering*, A290 (2000), 145-154.
102. Schino A., Kenny J.: Effects of the grain size on the corrosion behaviour of refined AISI 304 stainless steel. *Journal of Materials Science Letters*, (2002), 21.
103. Hasegawa M., Osawa M.: Corrosion behaviour of ultrafine grained austenitic stainless steel. *National Association of Corrosion Engineers*, 40 (1984), 371-374.
104. Krella A.: Badania wpływu czynników mechanicznych i strukturalnych na erozję kawitacyjną wybranych materiałów. Rozprawa doktorska. Instytut Maszyn Przepływowych Polskiej Akademii Nauk, Gdańsk, 2003.
105. Liu W., Zheng Y., Liu C., Yao Z., Ke W.: Cavitation erosion behavior of Cr-Mn-N stainless steels in comparison with 0Cr13Ni5Mo stainless steel. *Wear*, 254, (2003), 713-722.
106. Wantang F., Yangzeng Z., Xiaokui H.: Resistance of a high nitrogen austenitic steel to cavitation erosion. *Wear*, 249, (2001), 788-791.
107. Mills D., Knutsen R.: An investigation of the tribological behaviour of a high-nitrogen Cr-Mn austenitic stainless steel. *Wear* 215 (1998), 83-90.
108. Gavriljuk V., Duz V., Yephimenko S.: The structure and mechanical properties of cold worked nitrogen austenite. In Stein G., Witulski H. (eds.). *High Nitrogen Steels* (1990) 100-103.
109. Santos J., Garzón C., Tschiptschin A.: Improvement of the cavitation erosion resistance of an AISI 304L austenitic stainless steel by high temperature gas nitriding. *Materials Science and Engineering A*, 382, (2004), 378-386.
110. Mesa D., Pinedo C., Tschiptschin A.: Improvement of the cavitation erosion resistance of UNS S31803 stainless steel by duplex treatment. *Surface & Coatings Technology*, 205, (2010), 1552-1556.

111. Mesa D., Garzón C., Tschiptschin A.: Influence of cold-work on the cavitation erosion resistance and on the damage mechanisms in high-nitrogen austenitic stainless steels. *Wear*, 271, (2011), 1372–1377.
112. Grajales D., Ospina C., Tschiptschin A.: Mesoscale plasticity anisotropy at the earliest stages of cavitation-erosion damage of a high nitrogen austenitic stainless steel. *Wear*, 267, (2009), 99-103.
113. Garzón C., Thomas H., Santos J., Tschiptschin A.: Cavitation erosion resistance of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel in substitute ocean water. *Wear*, 259, (2005), 145-153.
114. Bregliozzi G., Schino A., Haefke H., Kenny J.: Cavitation erosion resistance of a high nitrogen austenitic stainless steel as a function of its grain size. *Journal of Materials Science Letters*, 22, (2003), 981-983.
115. Bregliozzi G., Schino A., Achmed S., Kenny J., Haefke H.: Cavitation wear behaviour of austenitic stainless steels with different grain sizes. *Wear*, 258, (2005), 503-510.
116. Kwok C., Man H., Leong L.: *Corrosion/96*, CO, USA, 1996, 514.
117. Heathcock C., Protheroe B., Ball A.: Cavitation erosion of stainless steels, *Wear*, 81, (1982), 311–327.
118. Kwok C., Man H., Cheng F.: Cavitation erosion and pitting corrosion of laser surface melted stainless steels. *Surface and Coatings Technology*, 99, (1998), 295-304.
119. Cavitation erosion of laser surface melted phosphoric erosion of an austenitic grey iron, *Journal of Materials Science*, 26, (1991), 804-808.
120. Tomlinson W., Talks M.: Cavitation erosion of laser surface melted phosphoric grey irons. *Wear*, 129, (1989), 215-222.
121. Tomlinson J., Megaw H., Bransden S., Girardi M.: The effect of laser surface melting on the cavitation wear of grey cast iron. *Wear*, 116, (1987), 249-260.
122. Preece C., Staudinger A., Draper W., Clifton W.: Cavitation erosion of laser quenched Fe - Aluminum bronze. *IEEE, Journal Quantum Electron* 17, (1981), 2000-2003.

123. Jasionowski R., Przetakiewicz W., Zasada D., Grabian J.: Wpływ nadtapiania laserowego na zużycie kawitacyjne wybranych stopów. *Inżynieria Materiałowa*, 5, (2005), 342-345.
124. Strona internetowa (aktualna na dzień 24.06.2013 r.):
<http://www.paradowscy.pl/menu,10,AZOTOWANIE>
125. Trojanowski J., Senatorski J., Wierzchnia T., Drobek A.: Opracowanie podstaw technologii azotowania jarzeniowego stali typu 316L. Sprawozdanie, Nr zlecenia: 13.2.01.230, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, 2006, 1-20.
126. PN-EN 10088-1:1998: Stale odporne na korozję. Gatunki.
127. ISO/FDIS 14577-1:2002: Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters.
128. Applications Bulletin. Overview of Mechanical Testing Standards. Indentation Test Standards. Indentation Hardness, Advanced Mechanical Surface Testing, No. 18 (2002).
129. Gireń B.: Stanowisko z wirującą tarczą do badania odporności materiałów na erozję kawitacyjną. IMP PAN, Gdańsk, 1999.
130. Steller J.: International cavitation erosion test and quantitative assessment of material resistance to cavitation. *Wear* 232 – 235, (1999), 51-64.
131. ASTM G32-03:2004: Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus.
132. Chmiel J., Janicki W., Krella A., Steller J.: Badanie obciążenia kawitacyjnego na stanowisku wibracyjnym ze spoczywającą próbką. Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Projekt N N509, 292535.
133. Szkodo M., Sitko A., Gazda M.: Cavitation erosion resistance of austenitic stainless steel after glow-discharge nitriding process. *Solid State Phenomena* 183 (2012), 201-206.
134. J. Rawers, J. Dunning, G. Asai, R. Reed: Characterization of stainless steels melted under high nitrogen pressure. *Metallurgical Transactions A* 23, 1992, s. 2061-2068.