



## Laserowe stopowanie cząstkami SiC i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> stali odpornej na korozję

D. Cichocki, M. Bonek <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Politechnika Śląska, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny  
email: dawid.cichocki@polsl.pl, mirosław.bonek@polsl.pl

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono charakterystykę stali odpornych na korozję wraz z jej podziałem. Zaprezentowano także tematykę związaną z laserową obróbką powierzchniową, a w szczególności zagadnienia dotyczące stopowania warstwy wierzchniej materiałów. Badania własne obejmują stopowanie warstw wierzchnich spiekanych stali odpornych na korozję o strukturze austenitycznej, ferrytycznej, ferrytyczno-austenitycznej za pomocą proszków SiC i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Obróbkę laserową wykonano przy użyciu lasera włóknowego Ytterbium Laser System YLS-4000-S2T w zmiennym zakresie mocy lasera od 0.7 do 2.1 kW przy prędkościach skanowania 0.3 i 0.5 m/min. Rezultatem wykonanych badań jest analiza szerokości lica ściegu oraz twardości przetopionych warstw.

**Abstract:** This article presents the characteristics of stainless steels with its division. It also presents issues associated with laser surface treatment, in particular, issues relating to alloying of the surface layer of materials. The investigations include alloying of surface layers of sintered stainless steels of austenitic, ferritic, ferritic-austenitic microstructure with SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders. Laser treatment was performed using a Fiber Ytterbium Laser System YLS-4000-S2T with variable range of laser power, from 0.7 to 2.1 kW at a scanning speed of 0.3 and 0.5 m/min. The result of research is the analysis of the width of the face stitch and hardness of the remelted layer.

**Słowa kluczowe:** stal odporna na korozję, laser, stopowanie laserowe

### 1. WSTĘP

Stale odporne na korozję muszą charakteryzować się odpowiednimi cechami, właściwościami mechanicznymi i fizycznymi. Dzięki bardzo dużemu postępowi w inżynierii materiałowej został już osiągnięty wysoki poziom własności mechanicznych dzięki opracowaniu optymalnego składu chemicznego i fazowego oraz metod obróbki cieplnej i plastycznej. Ze względu na przeznaczenie tych materiałów dąży się do zwiększenia ich odporności korozyjnej, wzrostu odporności na zużycie ścierne i twardości. Jednym z możliwych sposobów, który pozwoli spełnić te warunki jest laserowa obróbka warstwy wierzchniej. Laserowa modyfikacja powierzchni znajduje coraz szersze zastosowanie i prowadzi się w tym zakresie coraz więcej badań naukowych w laboratoriach i ośrodkach przemysłowych na całym świecie. W celu określenia wpływu obróbki laserowej

poprzez stopowanie stali opornych na korozję cząstkami SiC i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> przeprowadzono następujące badania: pomiaru szerokości lica ściegu, badania twardości warstw przetopionych [1,2].

## 2. CHARAKTERYSTYKA STALI ODPORNÝCH NA KORÓZJĘ

Ogólna klasyfikacja stali odpornych na korozję zależy od kryterium podziału. Ze względu na odporność na korozję wyróżniamy:

- stale trudno rdzewiejące,
- stale odporne na korozję.

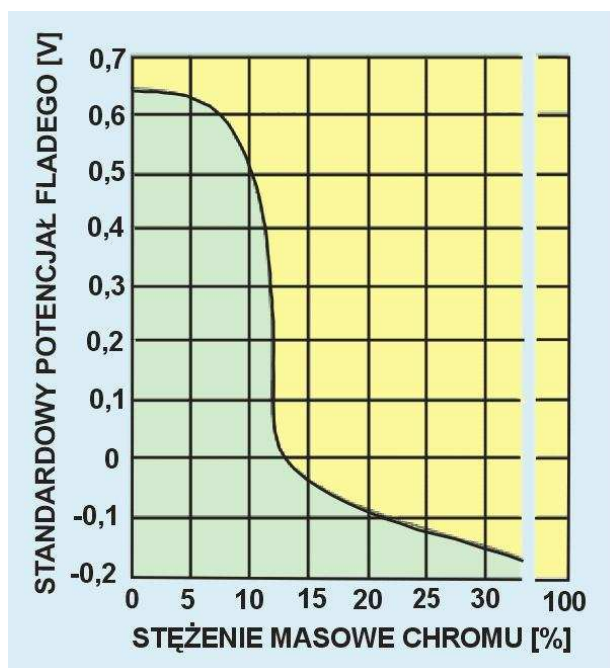
Jeśli kryterium podziału jest struktura stali odpornych na korozję wyróżniamy:

- stale ferrytyczne,
- stale martenzytyczne,
- stale martenzytyczne umacniane wydzieleniowo,
- stale austenityczne,
- ferrytyczno-austenityczne.

Podział ze względu na skład chemiczny stali odpornych na korozję:

- wysokochromowe,
- chromowo-niklowe,
- chromowo-niklowo-manganowe [4].

Ogólnie rzecz biorąc za definicję stali odpornych na korozję przyjmujemy, iż stal odporna na korozję to stal zawierająca co najmniej 10.5% chromu i maksymalnie 1.2% węgla. Korozja to proces, który niszczy metal wskutek oddziaływania środowiska zewnętrznego. Przeważnie rozpoczyna się na powierzchni i z czasem dociera do głębszych warstw. Postęp rozwoju korozji w głąb danego materiału nie zawsze przebiega w sposób równomierny. Jeśli nastąpi rozpoczęcie procesu korozji, a nie zostanie on zahamowany, doprowadza do zniszczenia materiału metalowego [4,5,6]. W stalach odpornych na korozję podstawowym dodatkiem stopowym jest Cr. W stężeniu przekraczającym 13% chrom powoduje zmniejszenie poniżej zera standardowego potencjału Fladego w porównaniu z ok. 0.63 V (jest to wartość odpowiadająca czystemu Fe) [4]. Na rysunku 1 przedstawiono wpływ Cr na potencjał Fladego stali.



Rysunek 1. Wpływ Cr na potencjał Fladego stali [4]

Figure 2. The influence of Cr on the steel Flade potential [4]

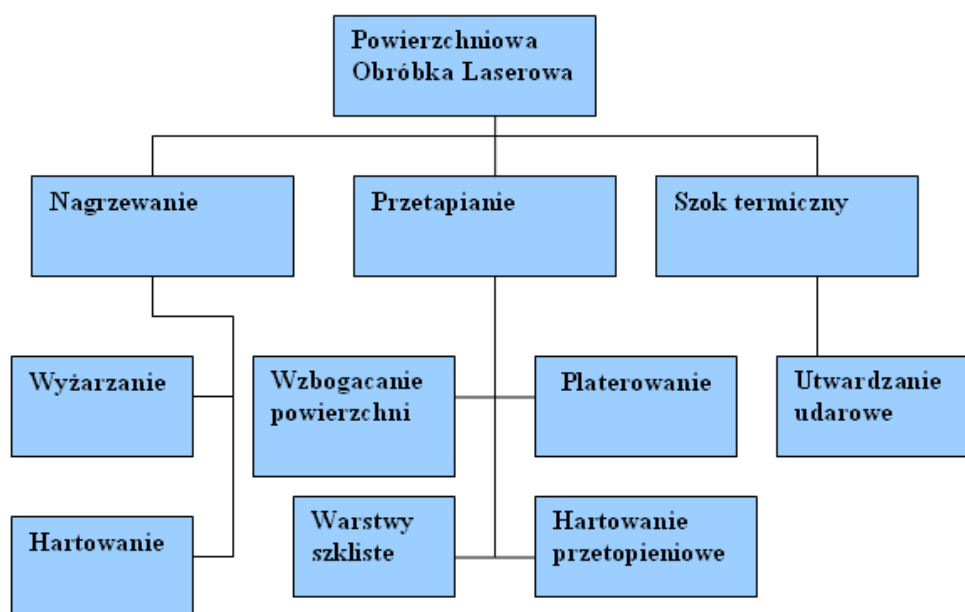
Stopy żelaza, które zawierają powyżej 13% Cr, przejawiają większą skłonność do utworzenia warstwy pasywnej, która ma większą trwałość niż warstwa pasywna utworzona na czystym żelazie. Dzięki temu odporność na korozję wysokochromowych stopów żelaza jest duża [4,7].

### 3. LASEROWA OBRÓBKA CIEPLNA

Laserowa obróbka cieplna to zabiegi cieplne, które są prowadzone z wykorzystaniem wiązki promieniowania laserowego, jako źródła energii, która jest potrzebna do nagrzania warstwy wierzchniej materiału w celu zmiany jej struktury dla uzyskania właściwych własności mechanicznych, chemicznych, fizycznych, które powodują wzrost trwałości eksploatacyjnej obrabianego materiału [8,9]. Stosowanej laserowej obróbki powierzchniowej jest bardzo korzystne ze względu na możliwość oszczędzania materiału oraz poprawę własności powierzchni. Przeprowadzając tego typu obróbkę możliwe jest podniesienie odporności korozyjnej oraz odporności na zużycie, a także podwyższenie twardości i odporności na ścieranie powierzchni o niewielkich rozmiarach [8]. Używając promieniowania laserowego do obróbki powierzchniowej materiałów, możliwe jest kształtowanie struktury ich warstwy w różny sposób:

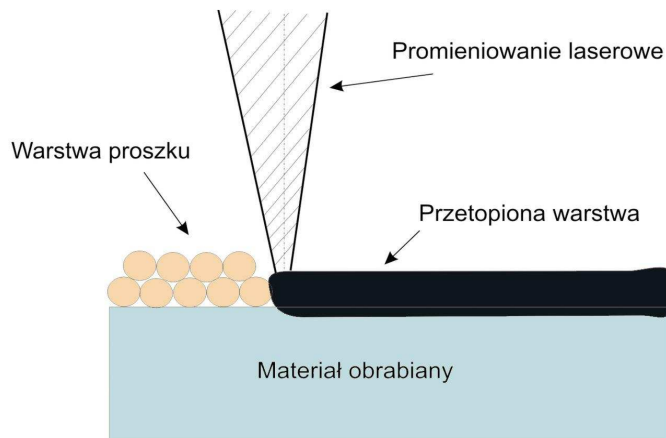
- poprzez przemiany fazowe w stanie stałym,
- poprzez przetopienie cienkiej warstwy powierzchniowej,
- poprzez stopowanie (wzbogacanie),
- poprzez platerowanie,
- poprzez udarowe odkształcenie warstwy powierzchniowej [8].

Na rysunku 2 przedstawiono schemat klasyfikacji powierzchniowej obróbki laserowej.



Rysunek 3. Schemat klasyfikacji powierzchniowej obróbki laserowej [8]  
 Figure 2. The classification of the surface laser treatment [8]

### 3.1. Stopowanie warstwy wierzchniej materiałów



Rysunek 4. Schemat nakładania powłok stopujących i ich laserowego przetapiania [8]  
 Figure 3. Schema of the alloying elements application and its laser remelting [8]

Stopowanie to topienie wiązką lasera lub wiązką elektronów o dużej gęstości mocy materiału powłokowego i metalu podłoża i intensywnym wymieszaniu ich. W rezultacie topienia na powierzchni tworzy się jeziorko przetopionych materiałów. Natomiast na granicy podłoża (ciało stałe) i stopu (ciało ciekłe) powstaje cienka strefa dyfuzyjna. Stop po przejściu wiązki krzepnie i tworzy powłokę, natomiast materiał podłoża pod powłoką zazwyczaj ulega zahartowaniu. Powłoka w zależności od tego, jaki zastosowano materiał stopujący, jaki rodzaj materiału podłoża, charakteryzuje się istotnymi właściwościami użytkowymi, przy jednocześnie mniejszej gładkości powierzchni niż przed stopowaniem [9-12].

Na rysunku 3 przedstawiono schemat pokazujący sposób nakładania powłok i laserowego przetapiania.

#### 4. BADANIA WŁASNE

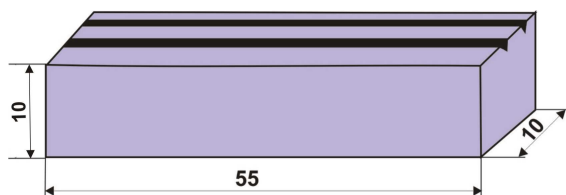
Badania wykonano na próbkach ze spiekanej stali odpornej na korozję o strukturze austenitycznej, ferrytycznej i ferrytyczno-austenitycznej otrzymanej w procesie metalurgii proszków, stopowanych za pomocą lasera dużej mocy HPDL proszkami SiC oraz Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Skład chemiczny zastosowanych proszków stali przedstawiono w tabelicy 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stali zastosowanych do badań

Table 1. The chemical composition of steels used in the examination

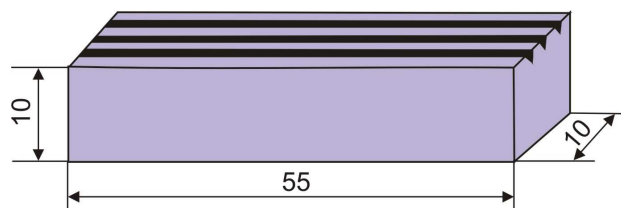
Gatunek stali:	Oznaczenie wg PN-EN 10088-1	Stężenie masowe pierwiastków [%]						
		C	Mo	Ni	Mn	Cr	Si	Fe
316LHD	X2CrNiMo 17-12-2	0.02	2.50	13.00	-	16.40	0.90	reszta
410LHD	X6Cr13	0.009	-	0.15	0.08	11.90	0.80	reszta
Duplex	X2CrNiMo 22-8-2	0.03	2.00	8.10	0.60	22.72	0.70	reszta

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono kształt i wymiary próbek zastosowanych do badań.



Rysunek 5. Kształt i wymiar próbek: próbka spiekanej stali odpornej na korozję z dwoma rowkami

Figure 4. The shape and size of the samples: the sample of sintered stainless steel with two grooves

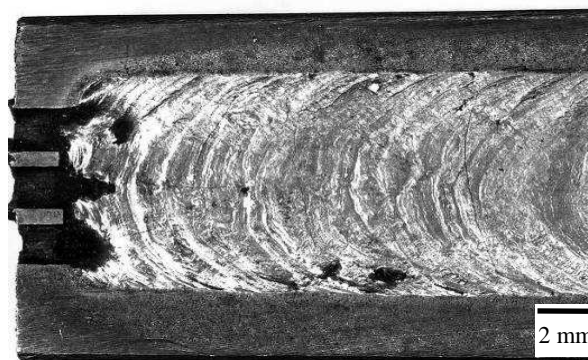


Rysunek 6. Kształt i wymiar próbek: próbka spiekanej stali odpornej na korozję z trzema rowkami

Figure 5. The shape and size of the samples: the sample of sintered stainless steel with three grooves

Wykorzystano dwie metody dostarczania proszku do warstwy wierzchniej przetopionych stali. Pierwsza metoda polegała na nanoszeniu warstw cząstki na próbki bez rowków.

Na odfuszczone próbki nakładano proszkową warstwę węgla krzemu SiC oraz azotku krzemu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o grubości 0.11 mm, związanego lepiszczem nieorganicznym. Jako lepiszcza użyto krzemowego szkła wodnego składającego się z ortokrzemianu Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> i metadwukrzemianu Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w postaci syropowatego roztworu uzyskanego pod zwiększonym ciśnieniem. Druga metoda polegała na zasypywaniu wytworzonych w próbkach rowków proszkami SiC lub Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Tak przygotowaną powierzchnię poddawano laserowej obróbce. Metoda wykorzystująca warstwę pasty została odrzucona ze względu na brak powtarzalności wyników badań.



Rysunek 7. Widok lica przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo17-12-2 stopowanej Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2 rowki o głębokości 1 mm, moc lasera 2.1 kW, prędkość skanowania 0.3 m/min; początek przetopienia

Rysunek 8. Widok lica przetopienia warstwy wierzchniej stali X6Cr13 stopowanej SiC; 3 rowki o głębokości 1 mm, moc lasera 2.1 kW, prędkość skanowania 0.3 m/min; początek przetopienia



Rysunek 8. Widok lica przetopienia warstwy wierzchniej stali X2CrNiMo22-8-2 stopowanej SiC; 3 rowki o głębokości 1 mm, moc lasera 2.1 kW, prędkość skanowania 0.3 m/min; początek przetopienia

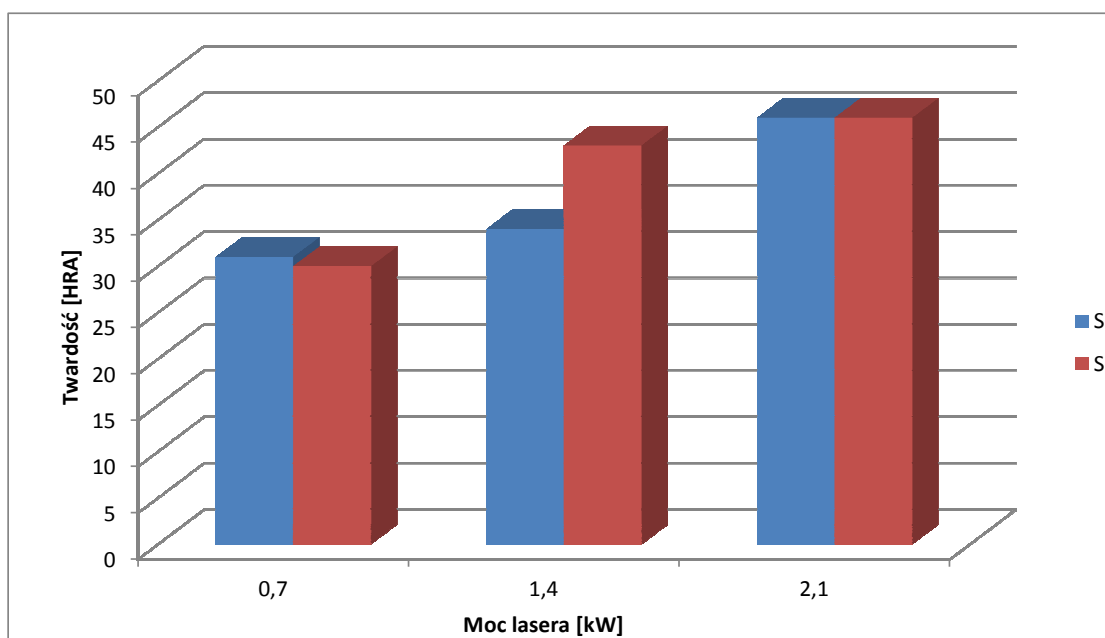
Figure 8. View of face remelting of the surface layer of steel X6Cr13 alloyed with SiC, 3 grooves with a depth of 1 mm, laser power of 2.1 kW, scanning speed of 0.3 m/min, remelting beginning

Przy stosowaniu energii lasera 0.7 kW oraz 1.4 kW nie zaobserwowano tak wyraźnych przetopień i dlatego finalnie stosowano mocy wiązki 2.1 kW i prędkości skanowania 0.3 m/min.

Obserwując lico przetopienia (rys. 6-8) można zaobserwować różnicę pomiędzy rodzajem zastosowanej cząstki stopującej. Używając proszku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> widzimy ciemniejsze lica przetopienia, które mogą być spowodowane wydzielaniem się cząsteczek azotu na powierzchni, tworząc przy tym ciemny osad na powierzchni lica. Materiał stopowany cząstką SiC charakteryzuje się jaśniejszym licem o srebrzystej barwie w porównaniu z licami próbek stopowanych cząstką Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

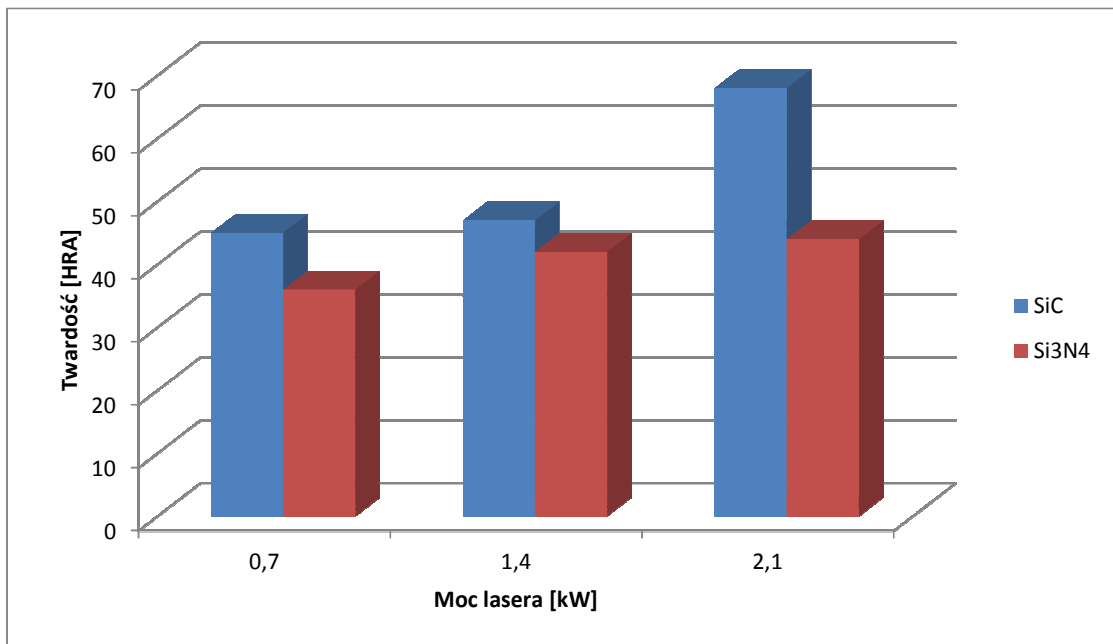
### Wyniki badań twardości

Wyniki otrzymane podczas przeprowadzania pomiarów twardości badanych stali wykazały, że stale w stanie wyjściowym po laserowym przetopieniu i stopowaniu odznaczają się nieznacznie większą twardością w porównaniu do tych samych stali w stanie wyjściowym. Parametrem, który istotnie wpływa na zmianę tych właściwości jest moc wiązki laserowej. Warstwa wierzchnia stali poddanej laserowej obróbce powierzchniowej charakteryzuje się największą twardością w stali X2CrNiMo22-8-2 poddanej laserowemu stopowaniu cząstką SiC przy mocy lasera 2.1 kW. Można zauważyć, że stal X2CrNiMo17-12-2 charakteryzuje się znacznie mniejszą twardością natomiast X6Cr13 wykazuje nieznacznie gorszą twardość pomimo stopowania tą samą cząstką. Największą twardością po stopowaniu cząstką Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> charakteryzuje się natomiast stal X2CrNiMo22-8-2 przy mocy lasera wynoszącej 2.1 kW, natomiast pozostałe stale wykazują znacznie mniejszą twardość przy stosowaniu tych samych parametrów. Wyniki pomiarów twardości przedstawiono na rysunkach 9-11.

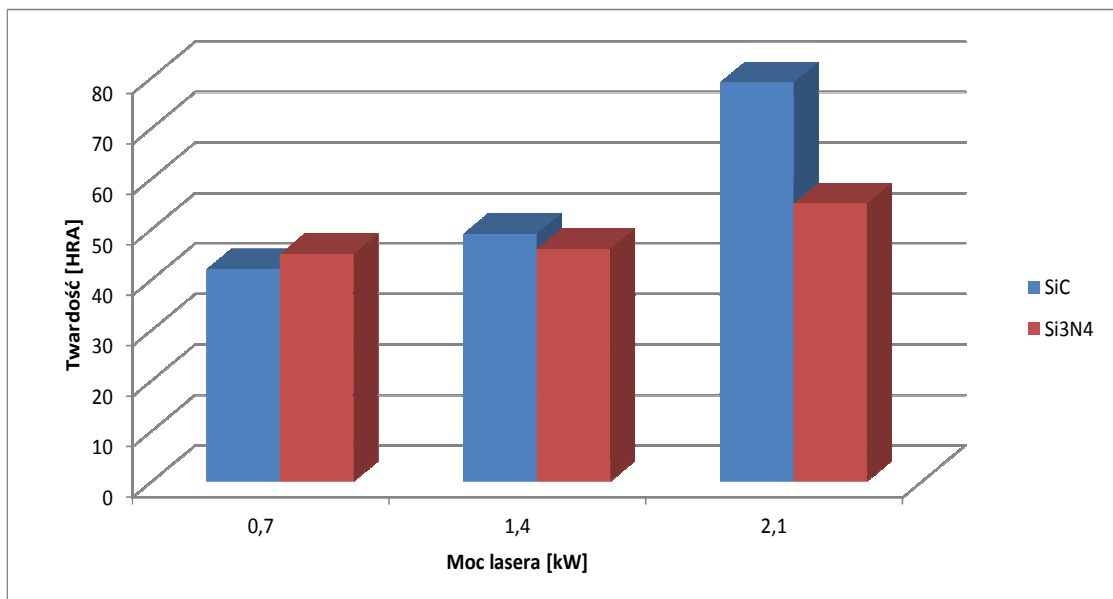


Rysunek 9. Porównanie średnich wartości twardości stali X2CrNiMo17-12-2 stopowanych laserowo

Figure 9. A comparison of average values of the hardness of the laser alloying steel X2CrNiMo17-12-2



Rysunek 10. Porównanie średnich wartości twardości stali X6Cr13 stopowanych laserowo  
*Figure 10. A comparison of average values of the hardness of the laser alloying steel*



Rysunek 11. Porównanie średnich wartości twardości stali X2CrNiMo22-8-2 stopowanych laserowo  
*Figure 11. A comparison of average values of the hardness of the laser alloying steel X2CrNiMo22-8-2*



## 5. PODSUMOWANIE

Badania w pracy skoncentrowane są nad zastosowaniem lasera diodowego dużej mocy w procesie laserowej obróbki cieplnej i stopowania warstwy wierzchniej stali odpornych na korozję o strukturze austenitycznej, ferrytycznej oraz austenityczno-ferrytycznej wykonanych metodą metalurgii proszków w celu dodatkowego polepszenia własności. W wyniku obróbki laserowej szerokość przetopienia lica ściegu badanych stali zależna jest od mocy wiązki lasera. Im większa moc wiązki lasera tym szerokość lica przetopienia większa. Najlepsze rezultaty pod tym względem, regularny kształt przetopień i brak porowatości uzyskano przy zastosowaniu mocy lasera 2.1 kW. W badanych stalach odpornych na korozję wzrost twardości warstwy wierzchniej jest zależny zarówno od zastosowanej mocy lasera jak i użytej cząstki stopującej. Największą twardość uzyskano podczas stopowania stali typu duplex X2CrNiMo22-8-2 proszkiem SiC - 79 HRA.

Uzyskane wyniki badań wskazują na możliwość i celowość praktycznego zastosowania stopowania przy użyciu lasera diodowego dużej mocy przy wytwarzaniu niektórych elementów ze spiekanych stali odpornych na korozję.

## LITERATURA

1. D. Cichocki, M. Bonek, Kształtowanie struktury i własności warstwy wierzchniej stali szybkotnących poprzez laserowe wtapianie i/lub stopowanie powierzchni przy użyciu lasera diodowego dużej mocy, II Ogólnopolska Sesja Kół Naukowych „Wyzwania XXI wieku - Społeczeństwo, Edukacja, Środowisko”, Tarnobrzeg, s. 637-644, 2011.
2. M. Bonek, Laser Surface Alloying. In: Wang Q., Chung Y. (Ed.) Encyclopedia of Tribology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, s. 1938-1948.
3. Z. Brytan, M. Bonek, L.A. Dobrzański, D. Ugues, M. Actis Grande, The Laser Surface Remelting of Austenitic Stainless Steel, Materials Science Forum Vols. 654-656, s. 2511-2514, 2010.
4. L.A. Dobrzański, Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Gliwice-Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2006.
5. Norma: PN-EN 10088-1:2007.
6. C. Garcia, F. Martin, P. de Tiedra, L. Garcia Cambronero, Pitting corrosion behaviour of PM austenitic stainless steels sintered in nitrogen-hydrogen atmosphere. Corrosion Science 49, s. 1718-1736, 2007.
7. Z. Brytan, M. Bonek, L.A. Dobrzański, W. Pakieła, Surface layer properties of sintered ferritic stainless steel remelted and alloyed with FeNi and Ni by HPDL laser, Advanced Materials Research Vols. 291-294, 2011, s. 1425-1428.
8. J. Kusiński, Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej. Kraków, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, 2000.
9. D. Cichocki, M. Bonek, Z. Brytan, Własności trybologiczne stali odpornej na korozję stopowanej przy użyciu lasera, Zeszyty Studenckich Prac Naukowych „Sferoid”, 13, (2012), s. 17-22.
10. Z. Brytan M. Bonek L.A. Dobrzański, Laser Surface Remelting and Alloying of Sintered Stainless Steels, Proceedings of 13th International Materials Symposium (IMSP'2010), s. 868-877, CD, 2010.
11. A. Młynarczyk J. Jakubowski, Obróbka powierzchniowa i powłoki ochronne. Poznań Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 1998.

12. Z. Brytan M. Bonek, L.A. Dobrzański, Microstructure and properties of laser surface alloyed PM austenitic stainless steel, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 40(1), 2010, s. 70-78.