



OBRÓBKA CIEPLNO–CHEMICZNA



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

*Publikacja współfinansowana
ze środków Unii Europejskiej
w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego*

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



1. DYFUZJA I PRAWA DYFUZJI

2. NAWĘGLANIE

3. AZOTOWANIE

Obróbka cieplno-chemiczna jest zabiegiem cieplnym (lub połączeniem kilku zabiegów), mającym na celu uzyskanie w warstwie wierzchniej obrabianego materiału własności odmiennych od własności rdzenia. Osiąga się to przez zmianę składu chemicznego, a co za tym idzie struktury wspomnianej warstwy wierzchniej.

Zmianę składu chemicznego w metalach i ich stopach umożliwia dyfuzja (wędrówka) atomów, zachodząca dzięki istnieniu różnicy ich stężeń, obecności przestrzeni międzyatomowych (międzywęzłowych) oraz błędów ułożenia atomów w materiałach polikrystalicznych (wakansów, dyslokacji, jak również granic ziaren).

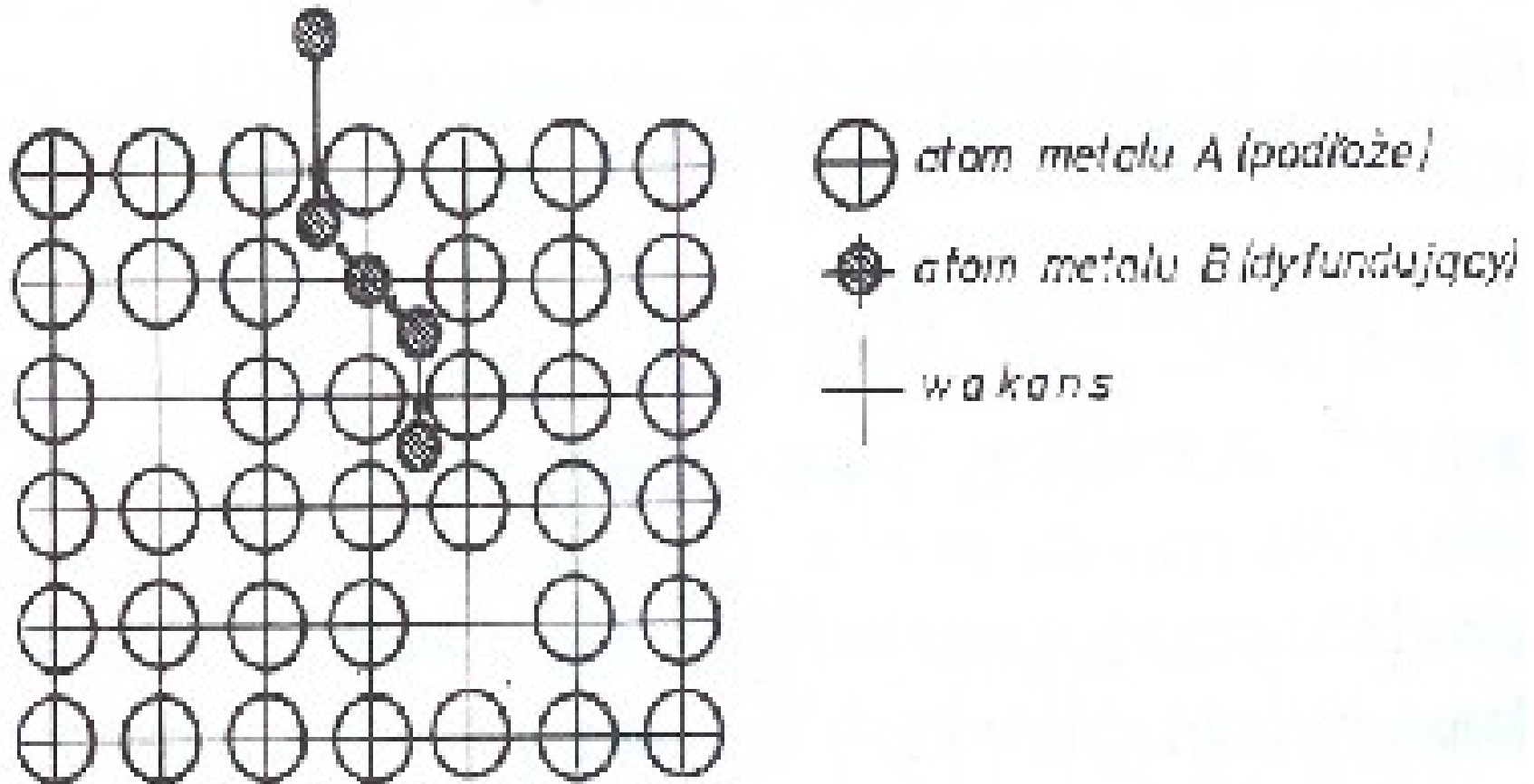
1. DYFUZJA I PRAWA DYFUZJI

Dyfuzja — aktywowany cieplnie proces zachodzący wskutek ruchu atomów w sieci przestrzennej metalu w kierunku wyrównania stężenia składników. Warunkiem przebiegu dyfuzji jest rozpuszczalność w stanie stałym pierwiastka nasycającego w osnowie metalicznej obrabianego materiału.

Mechanizmy dyfuzji:

- wakansowy w roztworach różnowęzłowych
- międzywęzłowy w roztworach międzywęzłowych, charakterystyczny dla dyfuzji węgla i azotu w stalach.

Dyfuzja pierwiastka B przez międzywęzła i wakansy

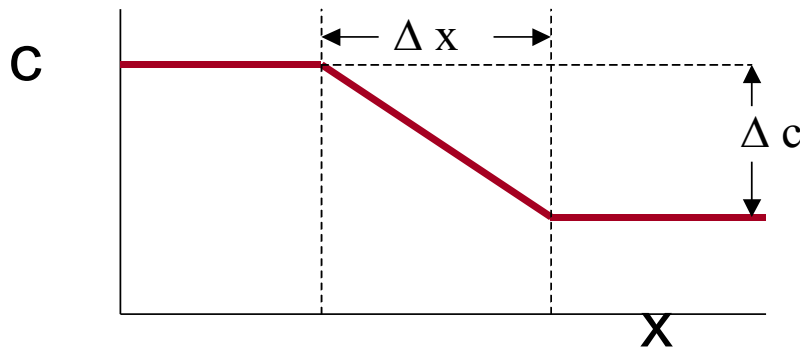


Prawa Ficka opisujące dyfuzję

Pierwsze prawo Ficka opisuje szybkość dyfuzji J (strumień atomów, tj. ilość atomów składnika nasycającego na jednostkę powierzchni i czasu [$1/\text{cm}^2\text{s}$])

$$J = -D \cdot dc/dx; \quad D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$$

D – współczynnik dyfuzji [cm^2/s], c – stężenie [$1/\text{cm}^3$], x – odległość [cm], dc/dx – gradient stężenia pierwiastka dyfundującego, Q – energia aktywacji dyfuzji, R – stała gazowa $8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ (stała fizyczna równa pracy wykonanej przez 1 mol gazu doskonałego podgrzewanego o 1 kelwin (stopień Celsjusza) podczas przemiany izobarycznej), D_0 – stała zależna od struktury krystalicznej metalu, T – temperatura w skali bezwzględnej



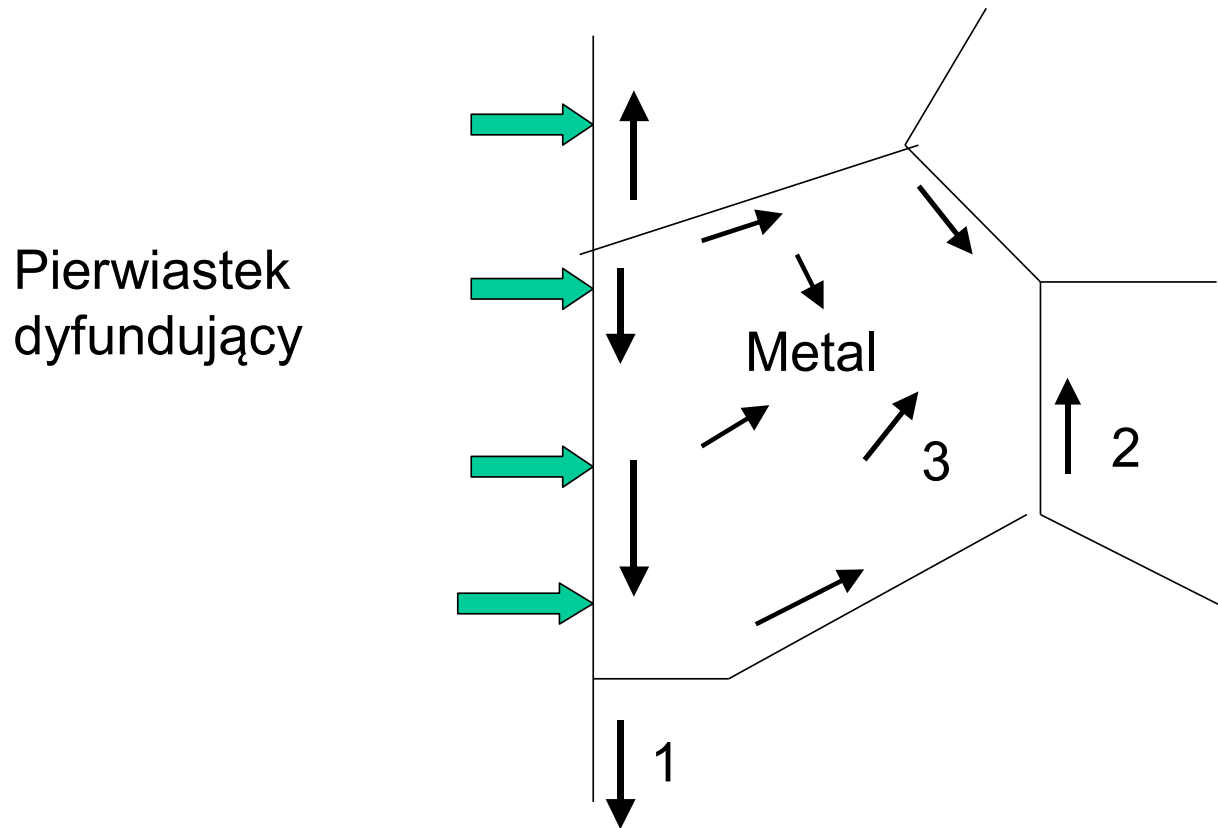
Np. Współczynnik dyfuzji węgla w stali z 0,2 % C w 1100°C
 $= 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

Drugie prawo Ficka opisuje zależność rozkładu stężenia dyfundującego pierwiastka od czasu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right]$$

Drogi dyfuzji:

- wzdłuż ziaren — najłatwiej
- wzdłuż granic ziaren — trudniej
- wewnątrz ziaren — najtrudniej

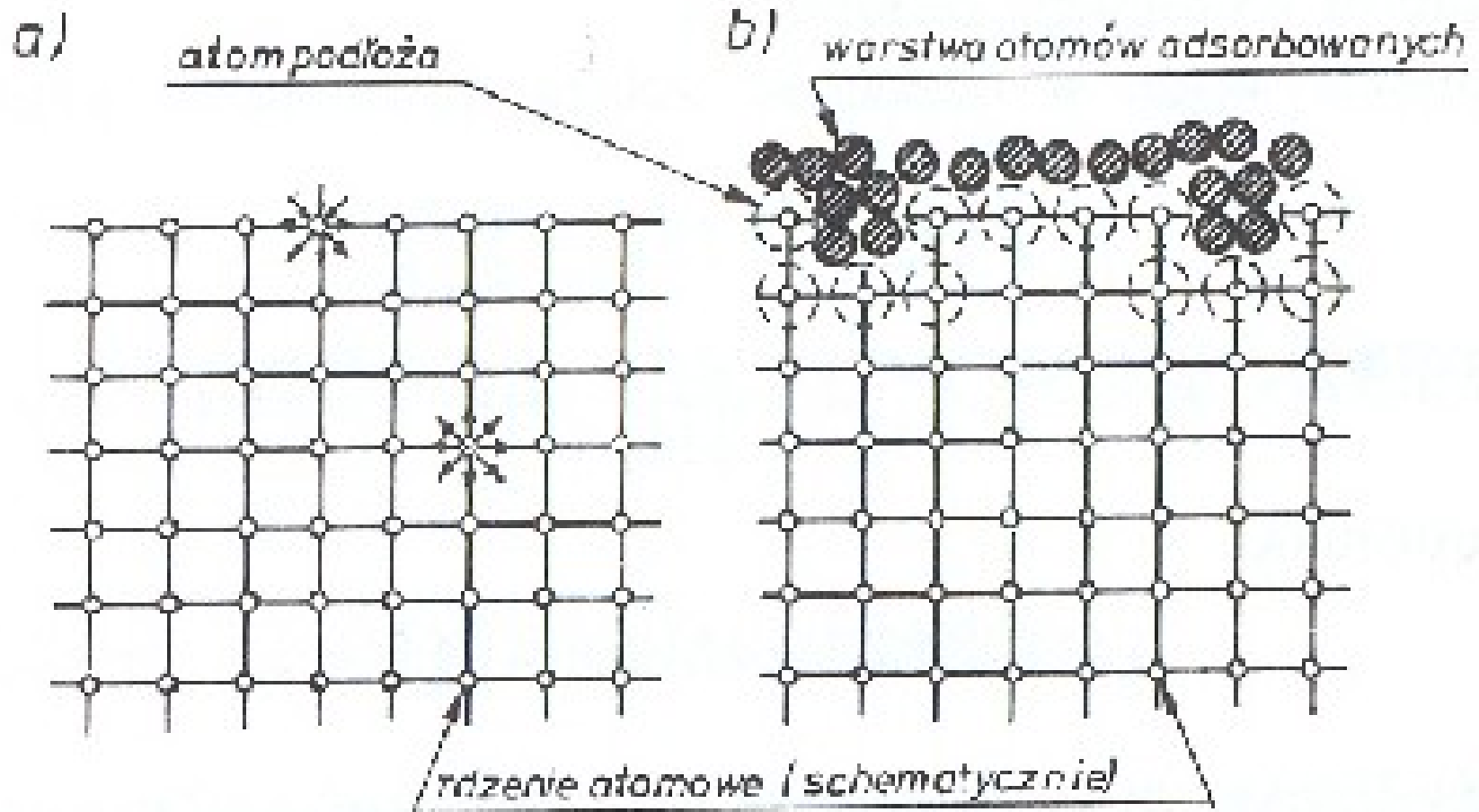


Procesy składowe transportu masy w obróbce ciepłno-chemicznej

1. Reakcje w ośrodku nasycającym, związane z utworzeniem aktywnych wolnych atomów składnika nasycającego, np.



1. Dyfuzja w ośrodku nasycającym, m.in. dopływ atomów składnika nasycającego do powierzchni metalu
2. Adsorpcja, czyli osadzanie wolnych atomów składnika nasycającego na granicy fazy stałej w postaci warstewki o grubości zbliżonej do średnicy jednego atomu
3. Dyfuzja



Adsorpcja: a) schemat sił powierzchniowych powodujących adsorpcję atomów, b) warstwa atomów adsorbowanych

2. NAWĘGLANIE

Nawęglanie jest obróbką cieplno-chemiczną polegającą na dyfuzyjnym nasyceniu warstwy wierzchniej stali węglem podczas wygrzewania obrabianego przedmiotu w ciągu określonego czasu w ośrodku, w którym powstaje węgiel atomowy.

Cel nawęglania: podwyższenie twardości i odporności na ścieranie powierzchni stalowego elementu przy zachowaniu dobrej ciągliwości (udarności) rdzenia elementu.

Stale do nawęglania (PN-EN 10084:2002): o zawartości węgla od 0,1 do 0,25%. Wśród gatunków stali przeznaczonych do nawęglania znajdują się stale niestopowe np.: C15E, C16R lub stopowe z dodatkiem chromu (np. 17Cr3), chromu i manganu (np. 16MnCr5), chromu, manganu i niklu (np. 18NiCr5-4), chromu i niklu (np. 16NiCrS4) oraz chromu, niklu i molibdenu (np. 17NiCrMo6-4). Sumaryczna zawartość pierwiastków stopowych w tych stalach nie przekracza 3,0%.

Temperatura nawęglania: 900-950°C (zakres austenitu; węgiel rozpuszcza się w austenicie do ~ 2%, rozpuszczalność węgla w ferrycie ~0%)

Ośrodki stałe do nawęglania

Składniki proszków do nawęglania: węgiel drzewny w ilości 85-95% i węglany: BaCO_3 , Na_2CO_3 lub CaCO_3 w ilościach 5-15%

Czynności: ułożenie przedmiotów w skrzynkach z mieszaniną proszkową, zamknięcie skrzyni pokrywą i uszczelnienie, włożenie do pieca, wygrzewanie w temperaturze nawęglania, chłodzenie skrzynek na powietrzu.

Reakcje



Zastosowanie: produkcja jednostkowa lub małoseryjna, gdy elementom nawęglanym, później hartowanym i odpuszczanym, nie stawia się wysokich wymagań.

Ośrodki gazowe do nawęglania

- Atmosfera endotermiczna (produkt rozpadu związków chemicznych pod wpływem ciepła dostarczonego z zewnątrz), wytwarzana w generatorze z gazu ziemnego lub miejskiego, butanu bądź też propanu. Stanowi ona atmosferę nośną, zapewniającą wymagane nadciśnienie w piecu. Potencjał węglowy tej atmosfery ustala się odpowiednim dodatkiem gazu wzbogacającego. Gaz wzbogacający jest tym samym gazem, z którego wytwarza się atmosferę endotermiczną (gaz ziemny 4-20% lub propan 2-10%).

- Atmosfery wytwarzane z ciekłych związków organicznych, wprowadzanych do komory pieca, gdzie w temperaturze nawęglanie rozpadają się tworząc głównie metan (CH_4). Metan na powierzchni stali dysocjuje wytwarzając węgiel aktywny atomowo (C_{at}) zgodnie z reakcją:



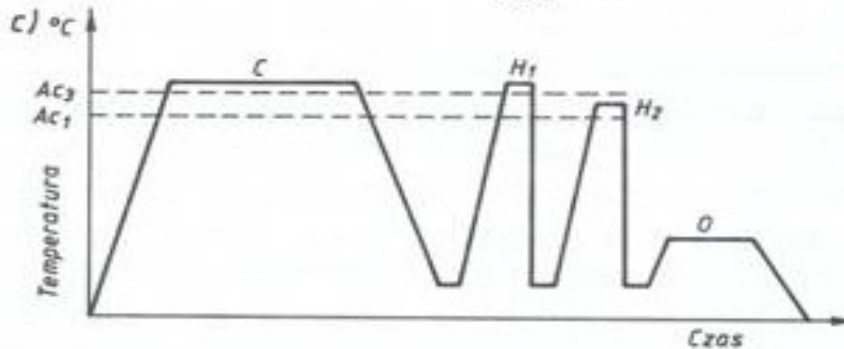
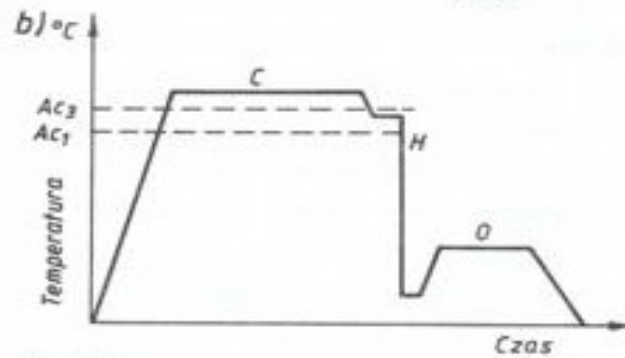
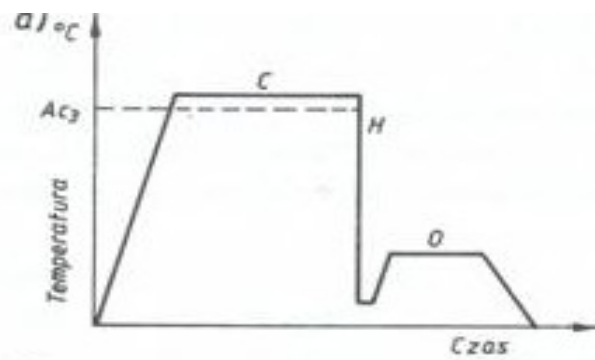
Obecnie największe zastosowanie ma mieszanina metanolu z octanem etylu. Stosunek tych dwóch składników dobiera się w zależności od wymaganego potencjału węglowego atmosfery nawęglającej.

Zawartość węgla w stali po nawęglaniu: ~0,8% w strefie przypowierzchniowej, malejąca w kierunku rdzenia.

Grubość nawęglonej warstwy: ~1 mm

Struktura i twardość stali po nawęglaniu: perlit (sam lub z małym udziałem Fe_3C) o twardości 250-300 HB na powierzchni, do ferrytyczno-perlitycznej o twardości 100-150 HB w rdzeniu. Twardość powierzchni bezpośrednio po nawęglaniu jest zbyt niska, aby poprawić odporność na ścieranie. Z tego powodu po nawęglaniu stosuje się zawsze hartowanie i odpuszczanie niskie.

Struktura i twardość powierzchni stali po hartowaniu i odpuszczaniu: martenzyt (sam lub z małym udziałem Fe_3C) o twardości ~60 HRC.



N – nawęglanie

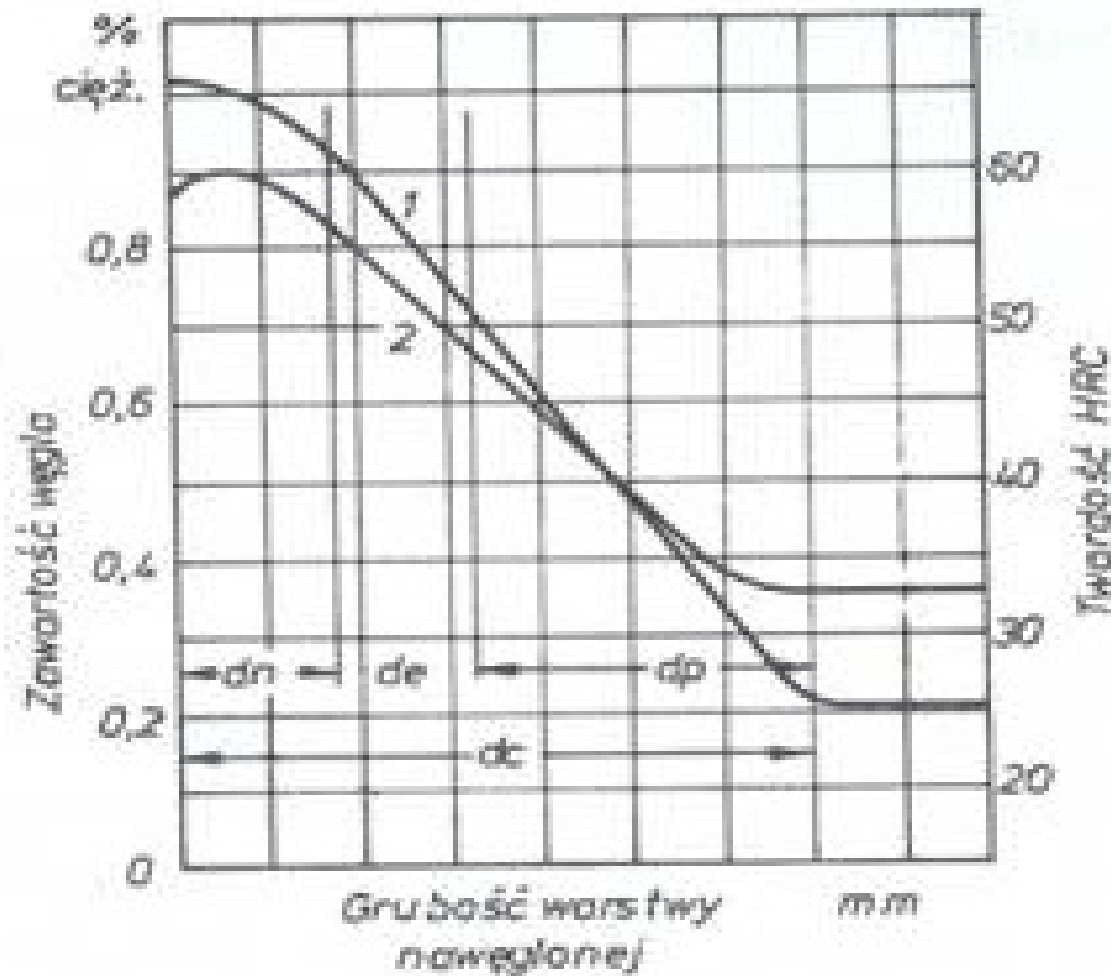
H – hartowanie

P – podchładzanie

O – odpuszczanie niskie

Schematy obróbki cieplnej stali po nawęglaniu:

a) hartowanie bezpośrednie, b) hartowanie z podchładzaniem, c) hartowanie dwukrotne



Rozmieszczenie węgla w stali niestopowej po nawęglaniu (1) i twardości po nawęglaniu i hartowaniu (2), d_c — całkowita głębokość nawęglania, d_n — perlit+cementyt po nawęglaniu (strefa nadeutektoidalna), d_e — perlit po nawęglaniu (strefa eutektoidalna), d_p — ferryt+perlit po nawęglaniu (strefa podeutektoidalna)

Typowe części, dla których stosuje się nawęglanie:

- koła zębate silnie obciążone i poddawane zmiennym obciążeniom
- wałki uzębione i z wieloklinami
- wałki rozrzędu i krzywki sterujące
- sworznie tłokowe
- gryzy narzędzi do wierceń geologicznych i górniczych
- pierścienie i wałki łożysk wielogabarytowych

3. AZOTOWANIE

Azotowanie — proces obróbki cieplno-chemicznej polegający na nasyceniu azotem wierzchniej warstwy stali lub żeliwa w temperaturach niższych od A_1 w celu:

- uzyskania bardzo trwałej i odpornej na zużycie ściernie warstwy wierzchniej elementów obrabianych przy zachowaniu wysokich własności mechanicznych rdzenia — **azotowanie utwardzające** (sposób konwencjonalny lub jonowy),
- poprawienia odporności stali i żeliw na działanie środowiska korozyjnego — **azotowanie antykorozyjne** (sposób konwencjonalny).

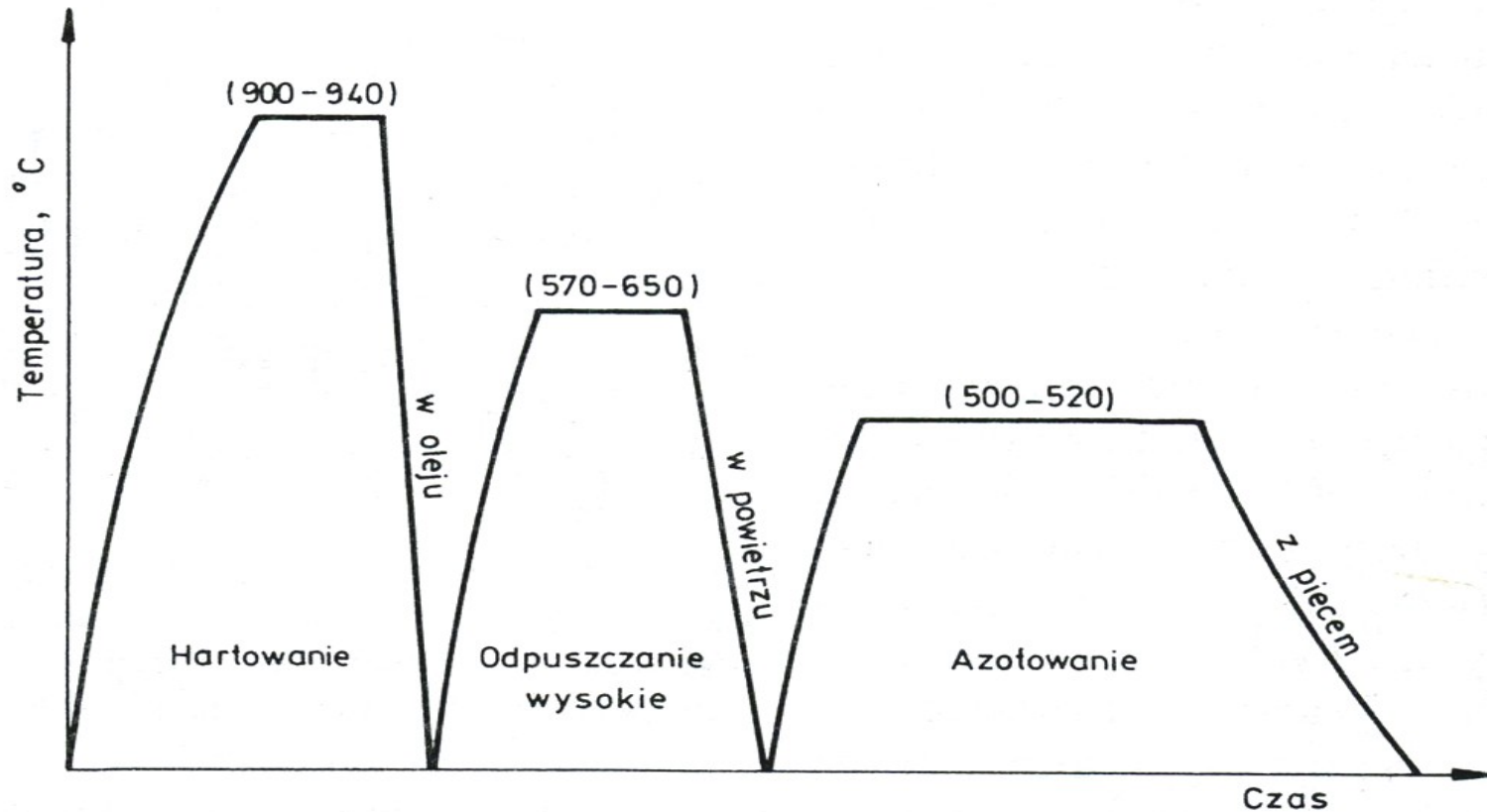
Stale do azotowania utwardzającego (PN-EN 10085:2003), skład chemiczny:

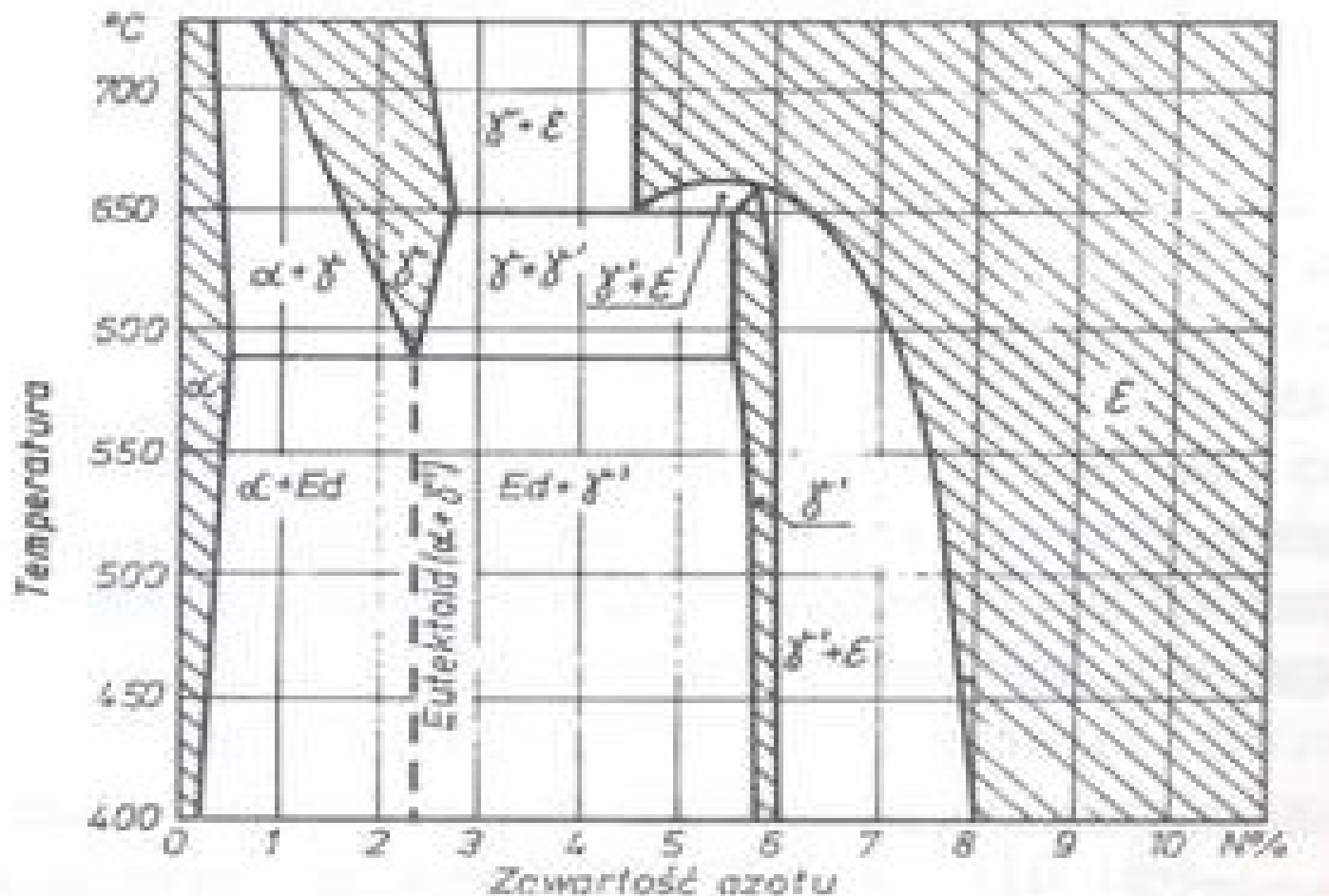
- C=0,20-0,45% (optymalne właściwości rdzenia)
- Cr=1,00-3,50%, Mo=0,15-1,10%, Al.=0,80-1,20%, V=0,10-0,25% (maksymalna twardość powierzchni — azotki stopowe)

Przykładowe gatunki: 32CrAlMo7-10, 33CrMoV12-9

Obróbka cieplna przed azotowaniem utwardzającym:

ulepszanie cieplne (hartowanie + odpuszczanie wysokie) w celu uzyskania optymalnych właściwości mechanicznych w rdzeniu elementu.





Wykres układu równowagi fazowej żelazo-azot:

α nitroferyt, roztwór azotu w Fe α , γ — nitroaustenit, roztwór azotu w Fe γ ,
 ϵ — azotek Fe_2N , γ' — azotek Fe_4N

Azotowanie konwencjonalne

Azotowanie utwardzające

- Ośrodek: amoniak, temperatura 480-560°C, czas kilkanaście- kilkadziesiąt godzin, stopień dysocjacji amoniaku 20-60%. Reakcja dysocjacji:
$$2\text{NH}_3 \leftrightarrow 2\text{N}_{\text{at}} + 3\text{H}_2$$
- Sposób wykonania: w piecach ze szczelną retortą o naturalnej lub wymuszonej cyrkulacji atmosfery. Przedmioty do azotowania oczyszczone i odtłuszczone; powierzchnie, które nie podlegają azotowaniu, zabezpieczone pastami lub powłokami
- Grubość warstwy od 0,2-0,8 mm
- Twardość po azotowaniu: stale niestopowe ~ 1100 HV — co wiąże się z wytworzeniem na powierzchni fazy γ' (Fe_4N), a stale stopowe ~ 1500 HV — na skutek utworzenia azotków pierwiastków stopowych o dużym stopniu dyspersji

Azotowanie konwencjonalne

Azotowanie antykorozyjne

- Ośrodek: amoniak, temperatura 600-800°C, czas 1-6 godzin
- Sposób wykonania: jak w azotowaniu antykorozyjnym
- Grubość warstwy 0,005-0,03 mm (stale, żeliwa niestopowe)
- Struktura warstwy wierzchniej po azotowaniu: azotek typu $\epsilon = \text{Fe}_2\text{N}$ o dużej odporności korozyjnej

Azotowanie jonowe

- Ośrodek: amoniak, azot z wodorem lub czysty azot ulegający jonizacji w bezpośrednim sąsiedztwie elementu obrabianego, temperatura 300-600°C, czas 0,5-30 godzin
- Sposób wykonania: komora, której obudowa jest anodą, a przedmiot obrabiany — katodą, napięcie 400-100 V (prąd stały) i ciśnienie (0,1÷10) 133,3 Pa. Przyspieszone w polu elektrycznym dodatnie jony azotu implantują w powierzchnię, powodując nagrzewanie obrabianego elementu oraz dyfundują w głąb, tworząc wzbogaconą azotem warstwę.
- Twardość: warstwy azotku γ' 1200-1400 HV, warstwy typu ϵ 1300-1500 HV
- Zalety: krótki czas azotowania pozwala na uzyskanie równomiernej grubości warstwy niezależnie od kształtu i wielkości przedmiotów, a także w głębokich i ślepych otworach.

Zastosowanie azotowania

- **Azotowanie utwardzające:** elementy konstrukcyjne i narzędziowe narażone podczas pracy na zużycie ścierne i korozję, np. elementy silników i pomp w przemyśle okrętowym, lotniczym i motoryzacyjnym, narzędzia do obróbki plastycznej i skrawania, elementy wyłaczarek i wtryskarek.
- **Azotowanie antykorozyjne:** elementy wykonane ze stali niestopowych i niskostopowych oraz żeliw np. palniki spawalnicze, zawory, okucia budowlane, części hamulców kolejowych, części rowerów, części armatury wodociągowej i instalacji pary wodnej.