

OBRÓBKA CIEPLNO-CHEMICZNA

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).

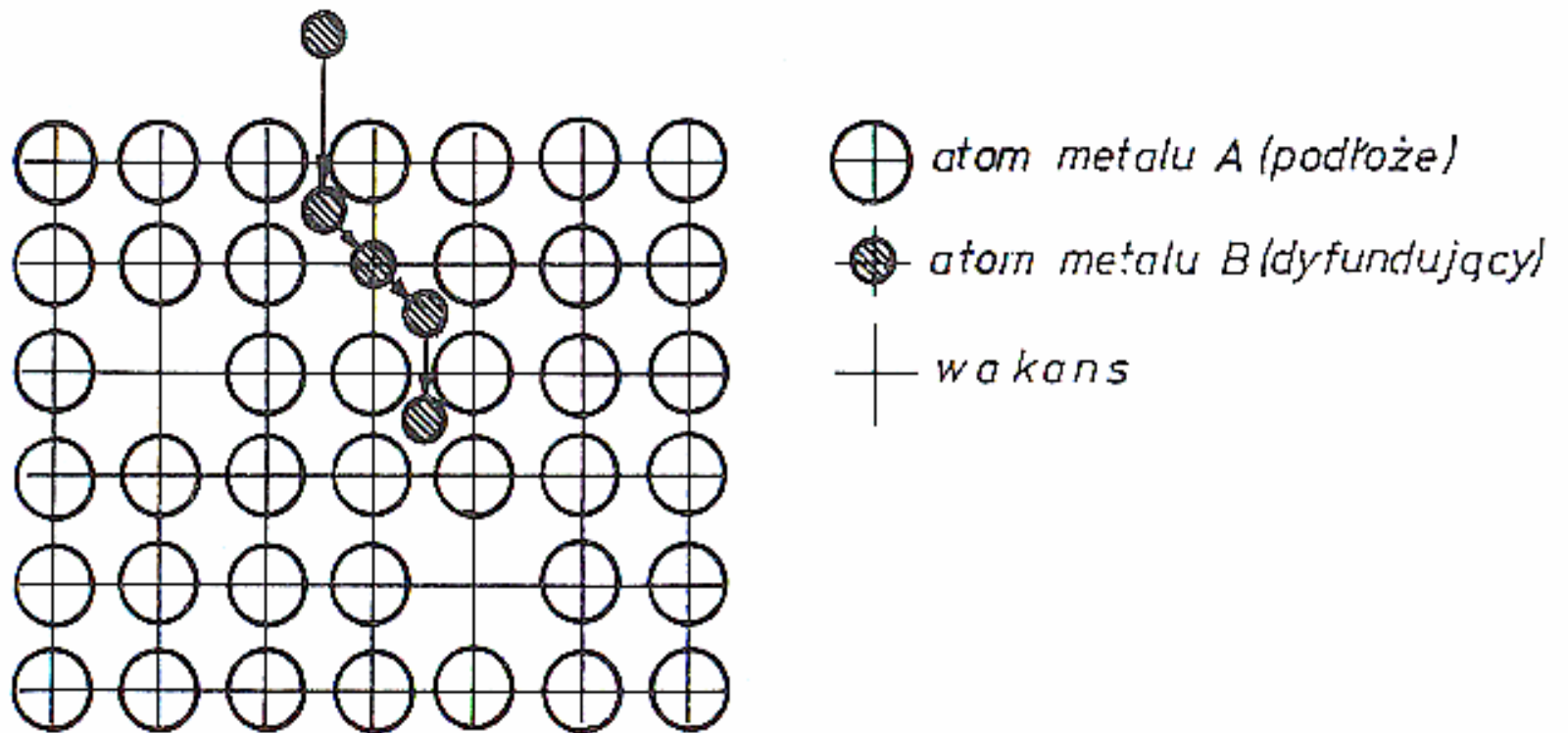
1. DYFUZJA I PRAWA DYFUZJI

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 stwierdza że:

strumień cząstek dyfuzji jest proporcjonalny do gradientu stężenia

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

gdzie:

J - strumień składnika (masa molowa składnika przepływająca przez jednostkowy przekrój w jednostce czasu- ilość atomów składnika nasycającego na jednostkę powierzchni i w jednostce czasu),

D - ***współczynnik dyfuzji***,

c - stężenie (ilość substancji) na jednostkę objętości,

x - współrzędna osi, wzdłuż której zachodzi dyfuzja.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

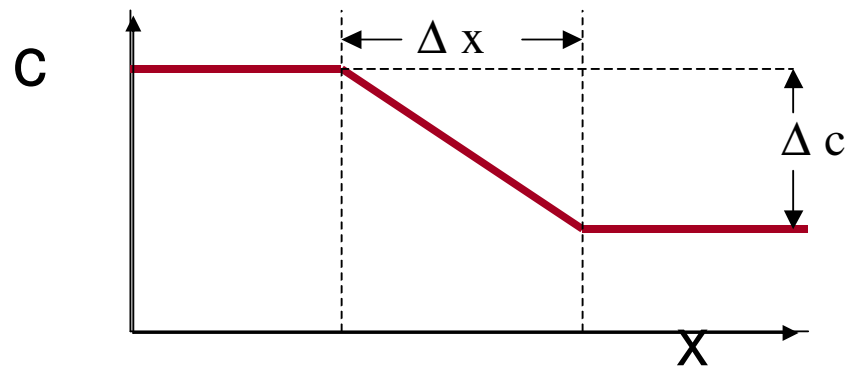
D – współczynnik dyfuzji [cm^2/s],

Q- energia aktywacji dyfuzji,

R – stała gazowa $8,314[\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}]$ (stała fizyczna równa **pracy** wykonanej przez **1 mol** gazu doskonałego podgrzewanego **o 1 kelwin** podczas przemiany izobarycznej),

D₀ – stała zależna od struktury krystalicznej metalu, [

T – temperatura w skali bezwzględnej



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

c – stężenie [$1/\text{cm}^3$],

x – odległość [cm],

Drugie prawo Ficka opisuje zależność rozkładu stężenia dyfundującego pierwiastka od czasu:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left[D \frac{dc}{dx} \right]$$

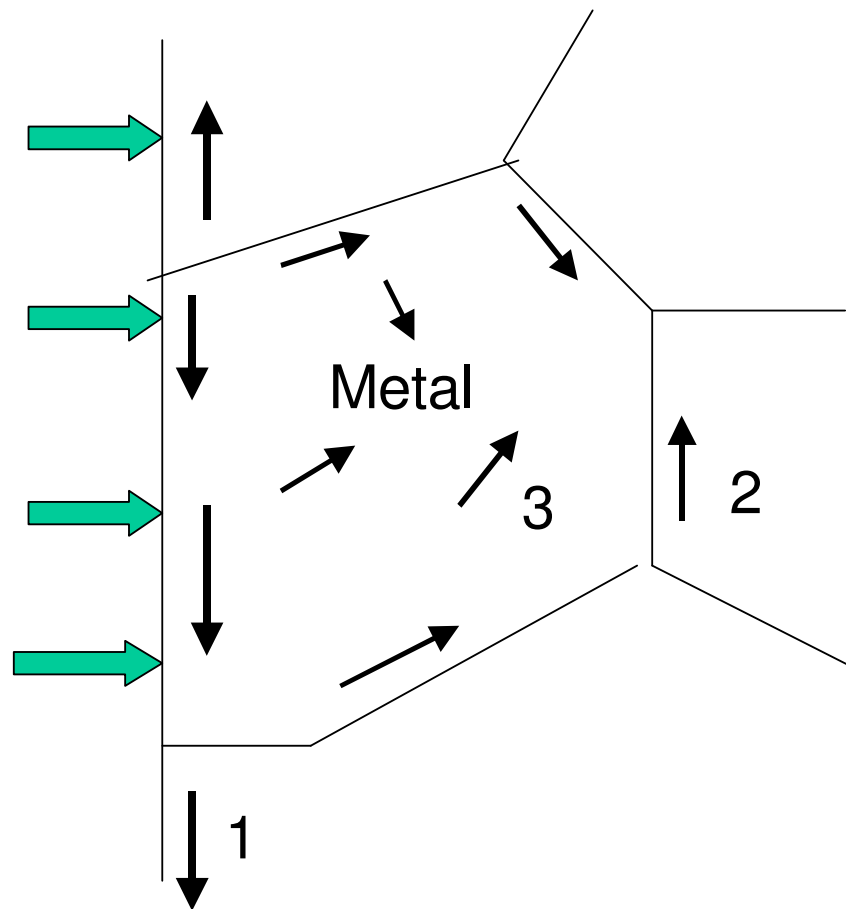
$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left[D \frac{dc}{dx} \right]$$

służy do wyznaczania stężenia (c) dyfundującego pierwiastka w odległości (x) od powierzchni w określonym czasie (t), gdy znany jest współczynnik D_0 oraz rozkład stężenia tych atomów w chwili początkowej $t=0$.

Drogi dyfuzji:

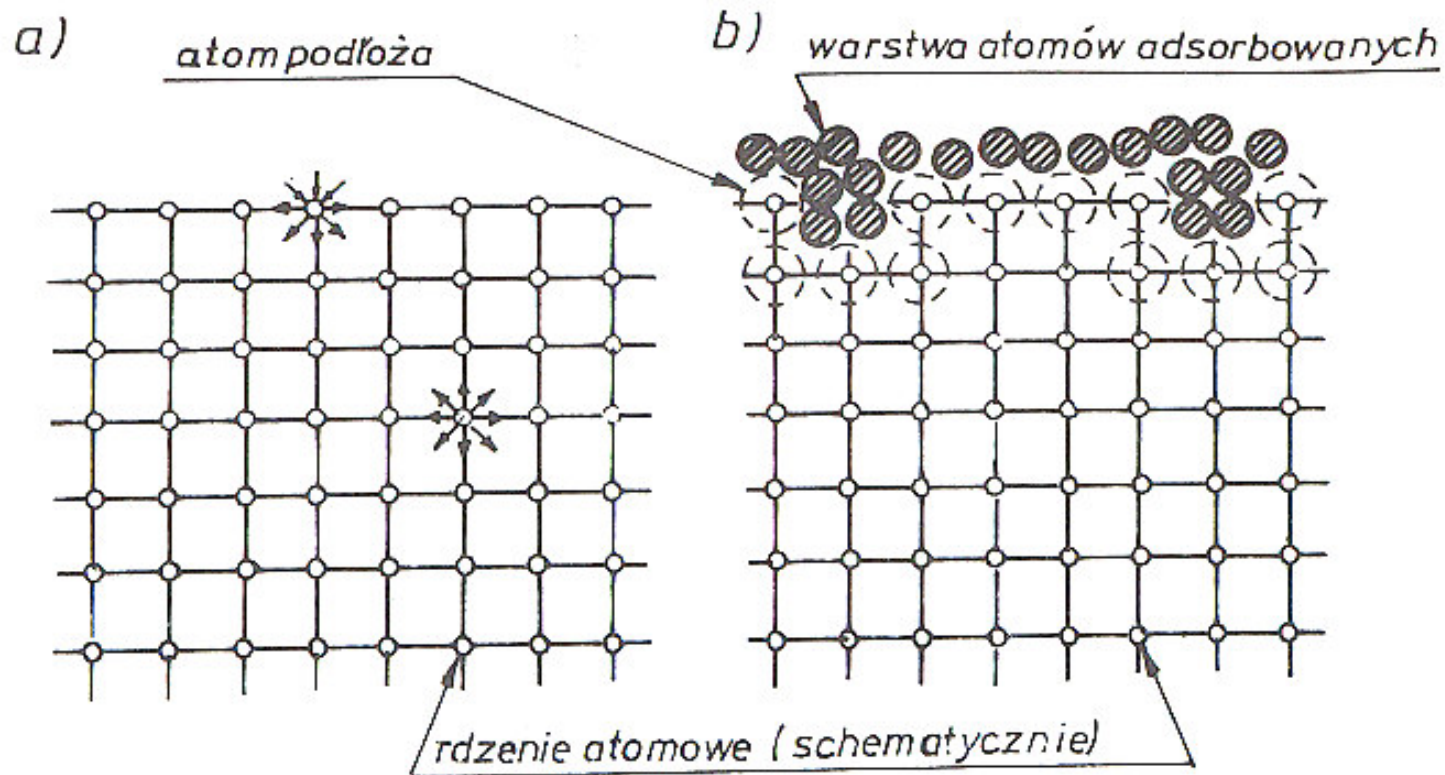
- wzdłuż powierzchni – najłatwiej
- wzdłuż granic ziaren – trudniej
- wewnątrz ziaren - najtrudniej

Pierwiastek
dyfundujący



Procesy składowe transportu masy w obróbce cieplno-chemicznej:

1. Reakcje w ośrodku nasycającym, związane z utworzeniem aktywnych wolnych atomów składnika nasycającego, np. $\text{CH}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{C}$
2. Dyfuzja w ośrodku nasycającym, m.in. dopływ atomów składnika nasycającego do powierzchni metalu
3. Adsorpcja, czyli osadzanie wolnych atomów składnika nasycającego na granicy fazy stałej w postaci warstewki o grubości zbliżonej do średnicy jednego atomu
4. 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: $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$, $\text{BaCO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{BaO} + 2\text{CO}$,
 $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C}_{\text{at}} + \text{CO}_2$

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 (CH₄).

- 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.

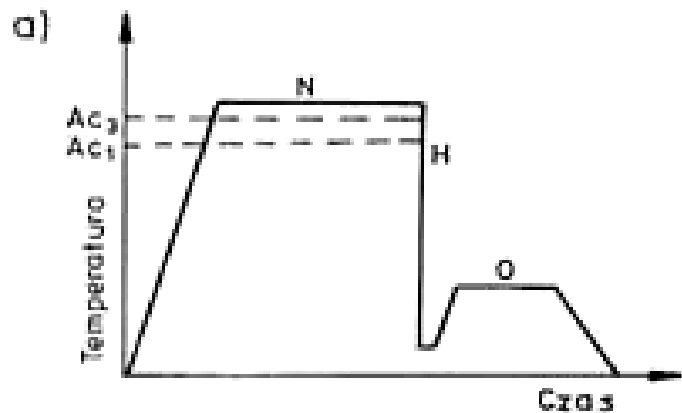
Zawartość węgla w stali po nawęglaniu: ~0,8 % w strefie przypowierzchniowej, malejąca w kierunku rdzenia

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.

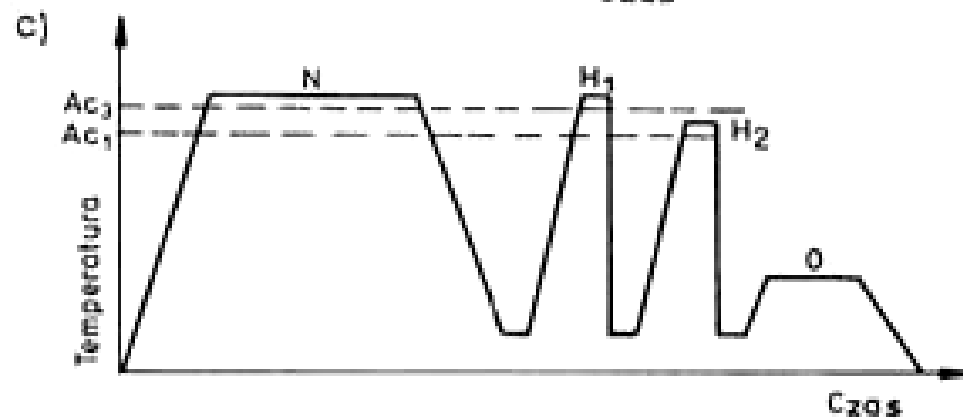
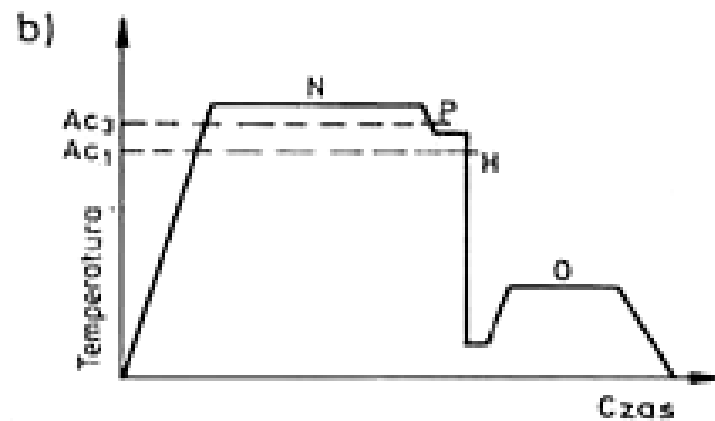


N – nawęglanie

H – hartowanie,

P – podchładzanie

O – odpuszczanie niskie

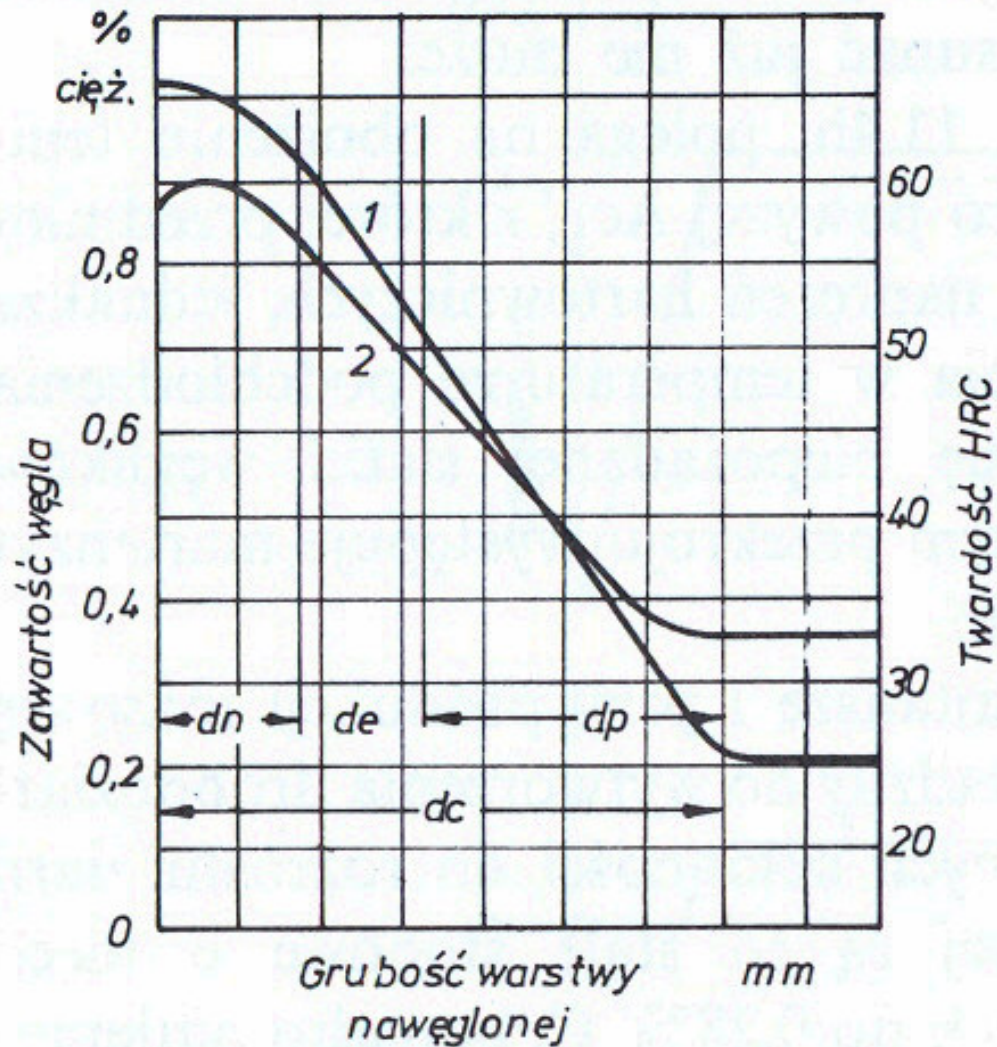


Schematy obróbki cieplnej stali
po nawęglaniu:

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:

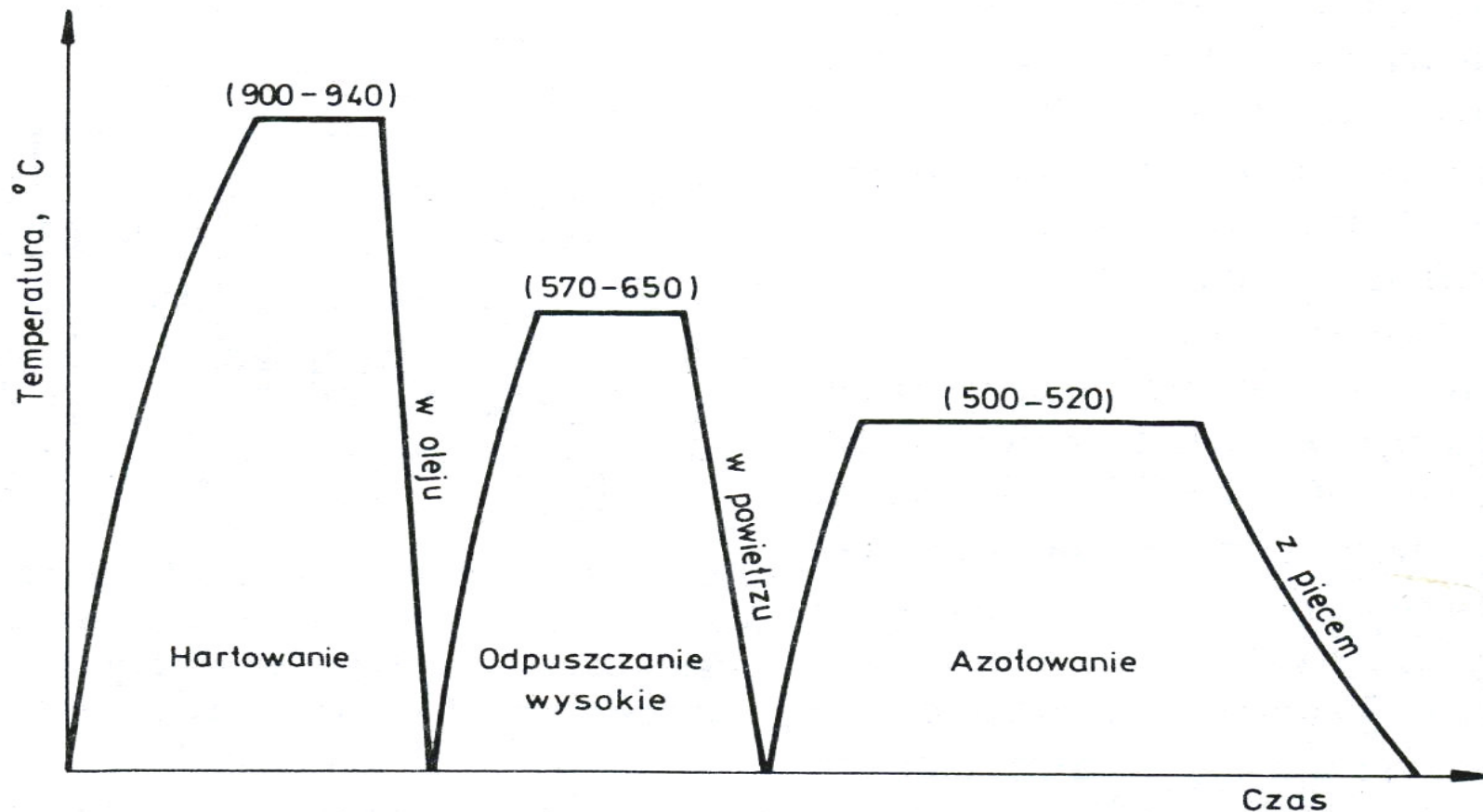
- uzyskania bardzo trwałej i odpornej na zużycie ściernie warstwy wierzchniej elementów obrabianych przy zachowaniu wysokich własności mechanicznych rdzenia - **azotowanie utwardzające** (sposób konwencjonalny lub jonowy),
- poprawienia odporności stali i żeliw na działanie środowiska korozyjnego – **azotowanie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

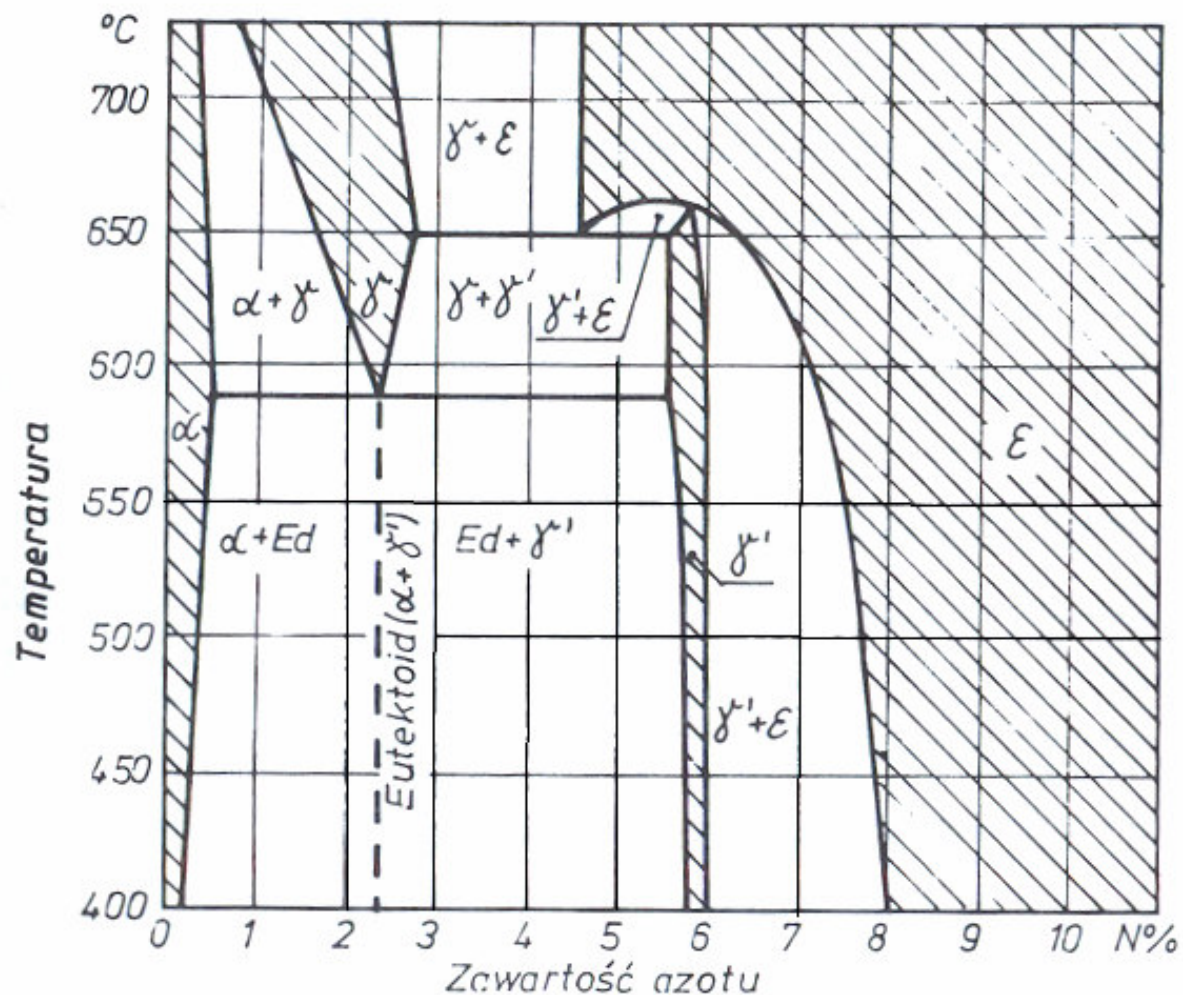
Stale do azotowania utwardzającego (PN-EN 10085:2003),
skład chemiczny:

- 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 - nitroferryt, roztwór azotu w Fe α ,

γ – nitroaustenit, roztwór azotu w Fe γ ,

ε - azotek Fe₂N, γ' – azotek Fe₄N

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*: 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 **400-1000 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 wytłaczarek 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

Inne rodzaje obróbki cieplno-chemicznej

- **Aluminiowanie** – odporność korozyjna (pasywacja!)
- **Naborowywanie** - odporność korozyjna, żaroodporność, twardość
- **Chromowanie** - odporności na zużycie, własności termicznych, estetyczne
- **Siarkowanie** - odporności na ścieranie
- **Tytanowanie** - twardość powierzchni, odporność na ścieranie, szczególnie w podwyższonych temperaturach
- **Węgloazotowanie (cyjanowanie)** - skrócenie czasu procesu w stosunku do czasu nawęglania, bardzo twarde powłoki odpornych na ścieranie, stosunkowo niska temperatura procesu.