

Technologie Materiałowe II

Wykład 4

Obróbka cieplno-chemiczna stali

dr hab. inż. Jerzy Łabanowski, prof.nadzw. PG

Kierunek studiów: Inżynieria Materiałowa

Studia stacjonarne I stopnia

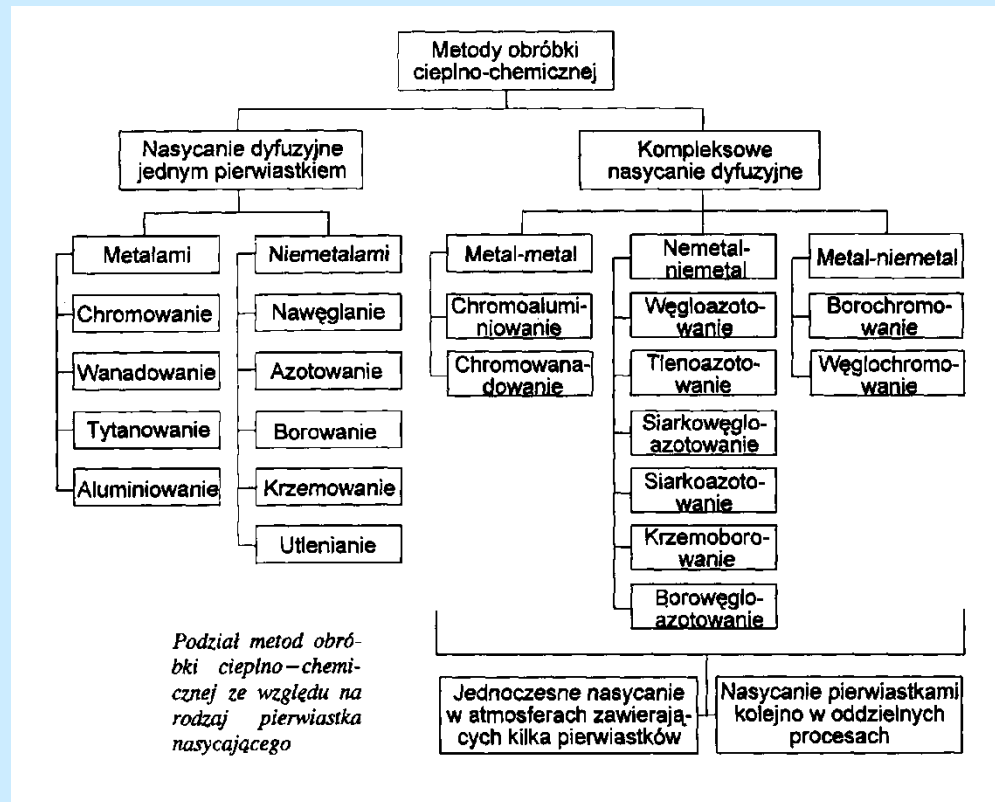
sem. VI

Obróbka cieplno-chemiczna

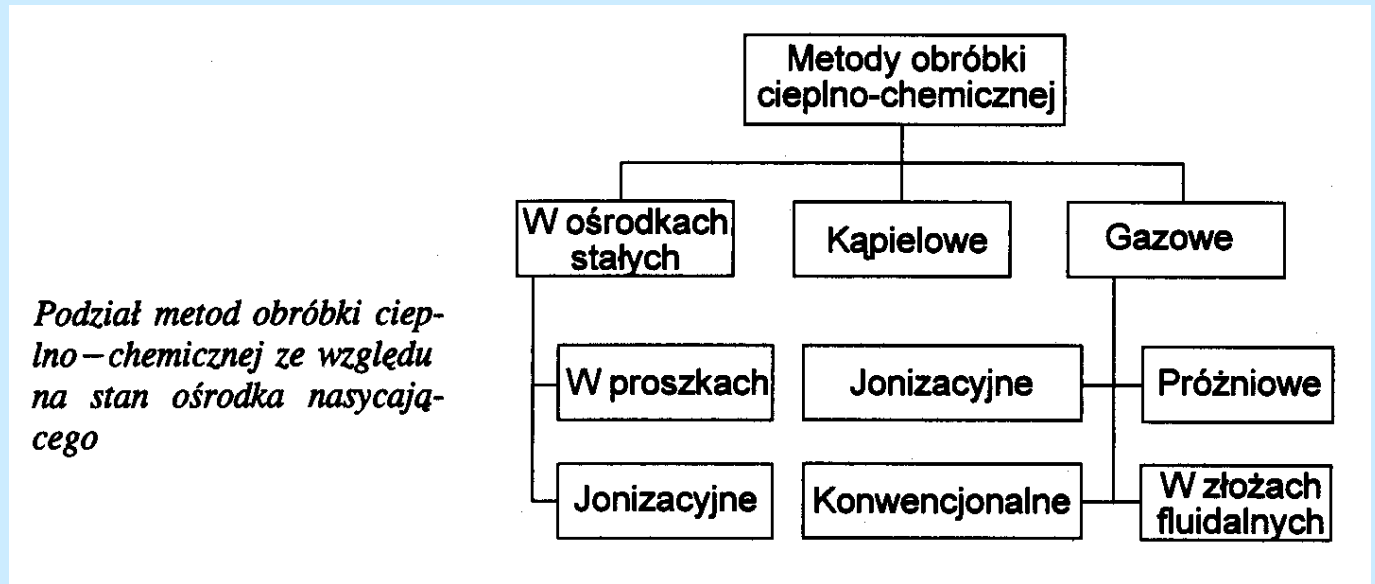
Obróbka cieplno-chemiczna jest dziedziną obróbki cieplnej obejmującą zespół operacji umożliwiających zmianę składu chemicznego i struktury warstwy powierzchniowej stopów w wyniku zmian temperatury i chemicznego oddziaływania środowiska.

Obróbka cieplno-chemiczna polega na zamierzonej dyfuzyjnej zmianie składu chemicznego warstwy powierzchniowej elementów metalowych w celu uzyskania odpowiednich właściwości użytkowych.

Stopowanie – wytwarzanie tworzywa metalicznego w postaci stopu metalu z metalem lub metalu z niemetalem przez nasycanie lub przetopienie.



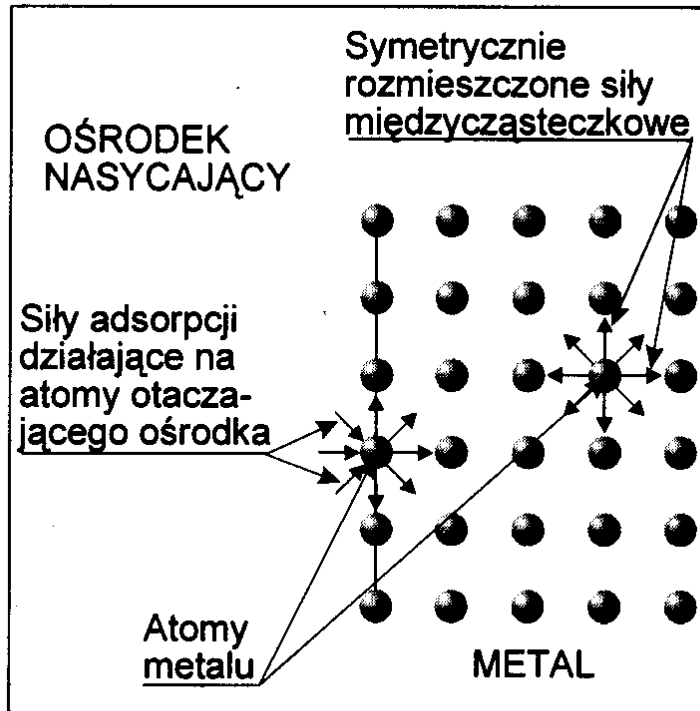
Obróbka cieplno-chemiczna



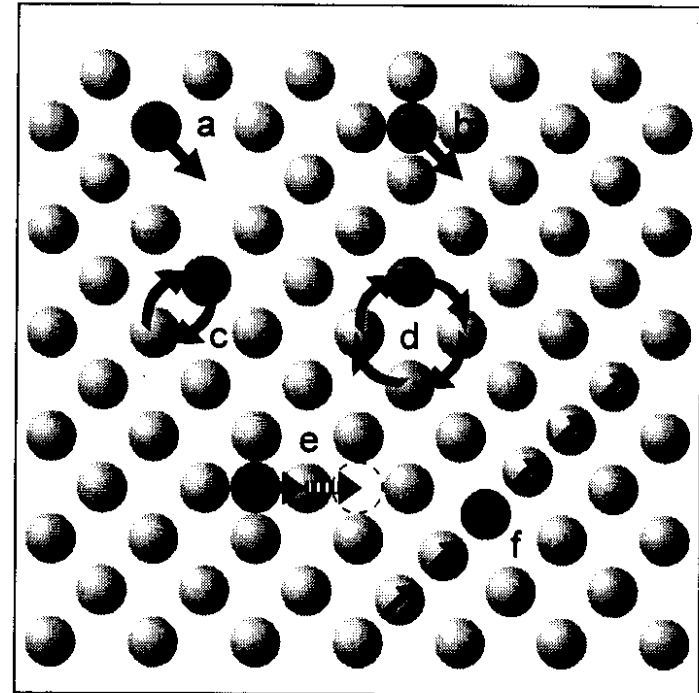
Podstawowe warunki zmiany składu chemicznego warstwy powierzchniowej:

- pierwiastek, który ma dyfundować w warstwę powierzchniową metalu podstawowego, musi być w stanie wolnych atomów mających dużą aktywność,
- na powierzchni metalu podstawowego musi nastąpić nagromadzenie i osadzenie wolnych atomów pierwiastka dyfundującego – adsorpcja,
- pierwiastek, który ma wzbogacić powierzchnię, musi rozpuszczać się w metalu podstawowym lub tworzyć z nim fazy międzymetaliczne.

Obróbka ciepłno-chemiczna



Schemat działania sił adsorpcji



Mechanizmy dyfuzji w krysztalach (według Y. Addy i J. Philiberta): a) wakansowy, b) międzywęzłowy, c) bezpośredniej wymiany, d) pierścieniowy, e) międzywęzłowo-węzłowy, f) węzłowy szeregowy

Obróbka cieplno-chemiczna

- pierwsze prawo Ficka określa strumień dyfuzji J składnika nasycającego:

$$J = -D \frac{dc}{dx}; \quad D = D_0 \cdot \exp \frac{-Q}{k \cdot T}$$

gdzie:

D – współczynnik dyfuzji,

$\frac{dc}{dx}$ – gradient stężenia pierwiastka dyfundującego,

Q – energia aktywacji dyfuzji,

k – stała Boltzmanna,

T – temperatura w skali bezwzględnej,

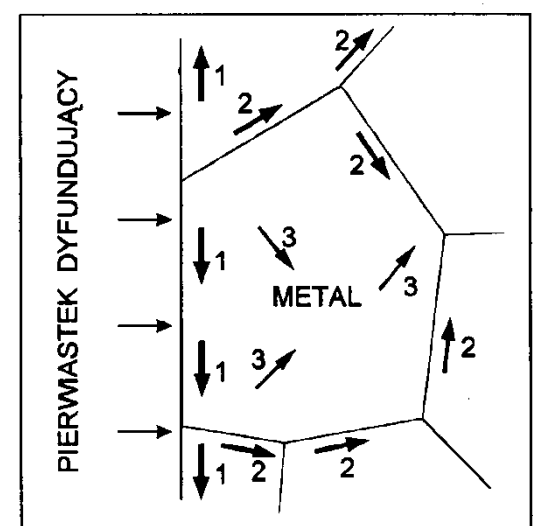
D_0 – stała, zależna od struktury krystalicznej metalu;

- drugie prawo Ficka opisuje zależność rozkładu stężenia składnika od czasu:

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right)$$

gdzie:

τ – czas procesu.



Schematyczne przedstawienie kierunków dyfuzji atomów; 1 – wzdłuż powierzchni, 2 – po granicach ziarn, 3 – przez ziarna

Nawęglanie *ang.: carburizing*

Proces obróbki cieplno-chemicznej stosowany dla części, od których wymagana jest twarda, odporna na ścieranie powierzchnia przy zachowaniu ciągłego rdzenia.

Typowe części: koła zębate, wałki uzębione, wielowypusty, krzywki, itp.

Nawęglanie *ang.: carburizing*

Stale do nawęglania

Są to stale węglowe i stopowe o zawartości węgla do 0,25%

Główne dodatki stopowe to: Cr, Ni, Mn, Mo, Ti, W. Pierwiastki te wprowadzone są do stali w celu podwyższenia hartowności oraz zwiększenia plastyczności rdzenia (Ni)

Znak stali	Średnie stężenie pierwiastków ¹⁾ , %					Orientacyjna temperatura
	C	Mn	Cr	Mo	Ni	
17Cr3, 17CrS3	0,17	0,75	0,85	-	-	
28Cr4, 28CrS4	0,28	0,75	1,05	-	-	
16MnCr5, 16MnCrS5	0,16	1,15	0,95	-	-	
16MnCrB5	0,16	1,15	0,95	-	B: 0,003	nawęglania: 880÷890°C
20MnCr5, 20MnCrS5	0,2	1,25	1,15	-	-	
18CrMo4, 18CrMoS4	0,18	0,75	1,05	0,2	-	
22CrMoS3-5	0,22	0,85	0,85	0,45	-	hartowania właściwego dla rdzenia: 880÷920°C
20MoCr3, 20MoCrS3	0,2	0,75	0,55	0,35	-	
20MoCr4, 20MoCrS4	0,2	0,85	0,45	0,35	-	
16NiCr4, 16NiCrS4	0,16	0,85	0,8	-	0,95	
10NiCr5-4	0,1	0,75	1,05	-	1,35	hartowania właściwego dla rdzenia:
18NiCr5-4	0,18	0,75	1,05	-	1,35	dla rdzenia:

Nawęglanie *ang.: carburizing*

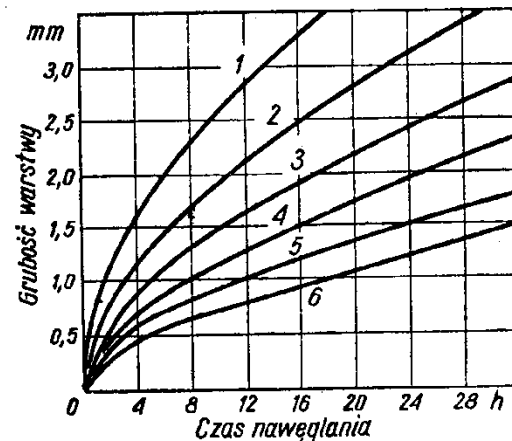
Temperatura nawęglania – powyżej A_{c3} (zakres istnienia austenitu), 900-950°C

Struktura warstwy nawęglanej:

nadeutektoidalna (%C 0,85-1,0) dla części pracujących na ścieranie przy dużych naciskach,

eutektoidalna (%C 0,7- 0,85) dla części pracujących przy dużych naciskach.

Grubość warstwy nawęglonej – zależnie od charakteru pracy – **0,6 – 2,5 mm.**



Wpływ temperatury i czasu nawęglania na grubość warstwy nawęglonej: temperatury nawęglania: 1 — 950°C, 2 — 925°C, 3 — 900°C, 4 — 870°C, 5 — 840°C, 6 — 815°C

Nawęglanie w karboryzatorach stałych (proszkach)

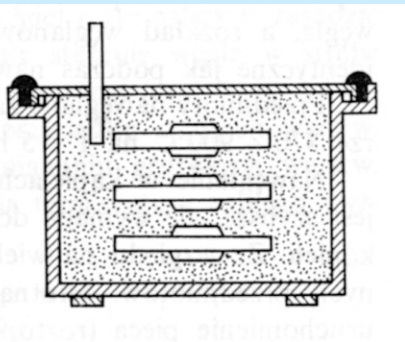
Polega na wygrzewaniu przedmiotów w temp. 880-950°C w ośrodku składającym się z mieszaniny granulowanego węgla drzewnego z i środków przyspieszających

Główny czynnik nawęglający – CO



Skład świeżych proszków do nawęglania

Rodzaj składnika	Zawartość składników w %			
	I	II	III	IV
Węgiel drzewny	72÷75	60÷70	87	85÷90
Węglan baru BaCO ₃	10÷15	8	—	—
Węglan wapnia CaCO ₃	4÷6	2	—	—
Węglan sodu Na ₂ CO ₃	1÷2	2	10	10÷15
Węglan potasu KCO ₃	—	—	3	—
Koks	—	20÷25	—	—
Melasa	5÷7	—	—	—
Smoła	—	3	—	—



Zalety:

- niski stopień trudności procesu,
- łatwa obsługa i powtarzalność wyników nawęglania,

Wady:

- trudność otrzymania cienkich warstw,
- brak możliwości regulacji węgla w warstwie,
- brak możliwości automatyzacji procesu,
- konieczność wielokrotnego grzania przedmiotów (odkształcenia)

Nawęglanie gazowe

Polega na nagraniu i wygrzewaniu części stalowych w atmosferze nawęglającej, przepływającej przez szczelną komorę pieca o temp. 880-950°C.

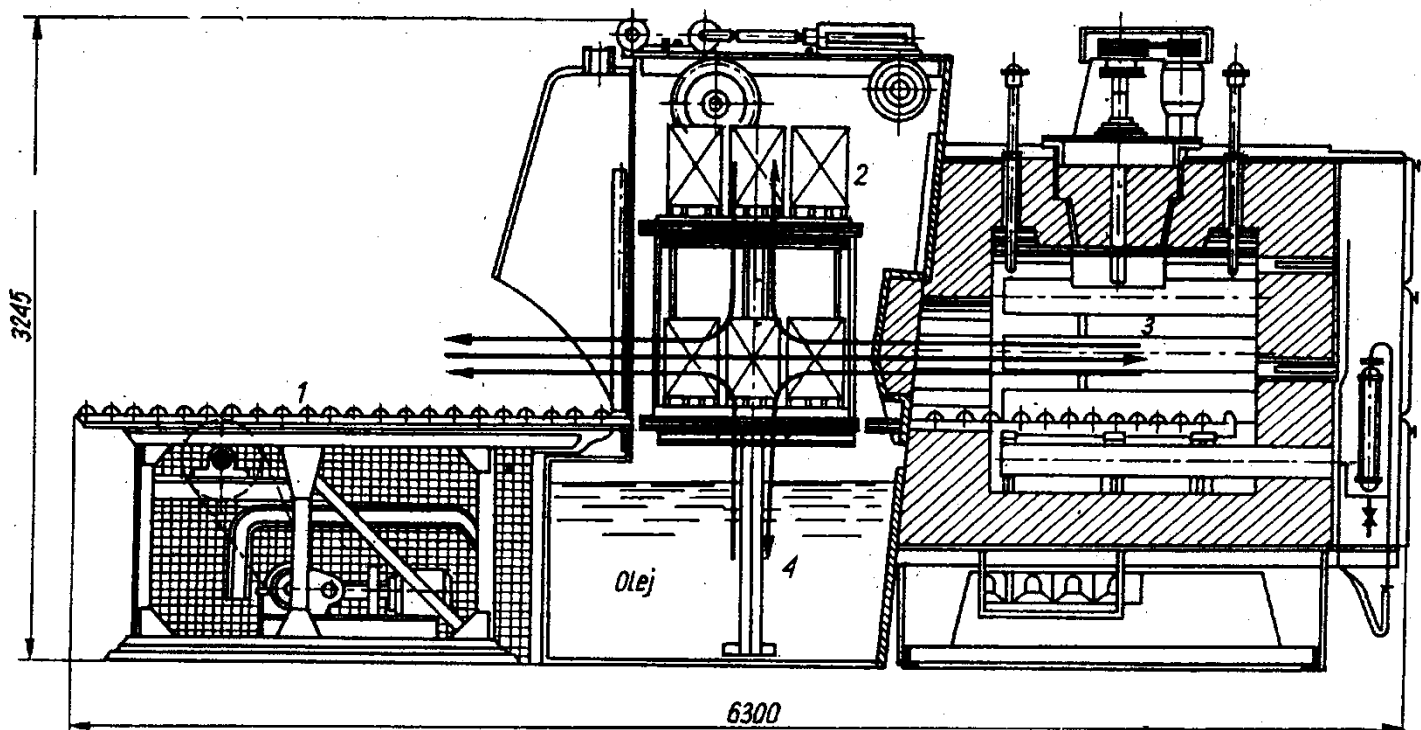
Atmosfery nawęglające:

atmosfery generatorowe, powstałe z gazu ziemnego lub propanu,
atmosfery bezgeneratorowe, utworzone z surowych gazów lub węglowodorów ciekłych.

Zalety:

duża ekonomiczność procesu dzięki skróceniu czasu procesu,
możliwość łatwego regulowania zawartości węgla w warstwie nawęglanej,
możliwość bezpośredniego hartowania po nawęglaniu,
wysoki stopień mechanizacji procesu,
wysoka wydajność pieców.

Nawęglanie gazowe



Schemat pieca PEKAT-1:

1 — przenośnik załadowczy, 2 — przedsionek, 3 — komora pieca, 4 — zbiornik olejowy

Atmosfery regulowane (nawęglające)

Atmosfera endotermiczna – wytwarzana w wyniku niepełnego spalania gazu ziemnego w obecności katalizatora (Ni).

- składniki atmosfery nawęglające – CO i CH₄
- składniki atmosfery odwęglające – CO₂, H₂, H₂O

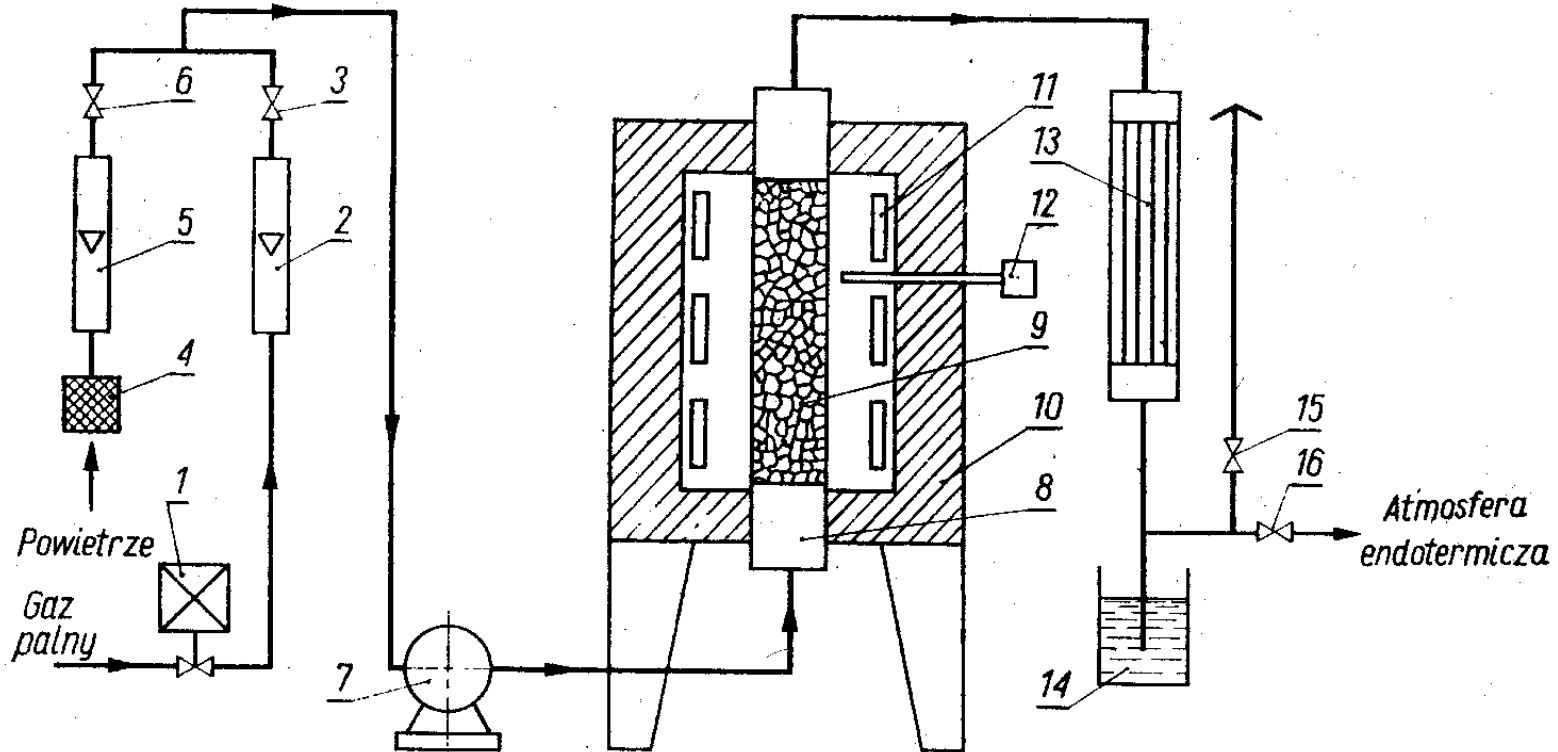
Potencjał węglowy – stężenie węgla w procentach wagowych na powierzchni wsadu stalowego, będące w danej temperaturze w równowadze z otaczającym środowiskiem gazowym.



Średni skład chemiczny atmosfer endotermicznych wytwarzanych z różnych gazów opałowych [11]

Nazwa gazu opałowego	Stosunek powietrza do gazu	Skład chemiczny w % obj.				
		CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂
Propan	7,5 : 1,0	0,3	31,2	23,8	0,1	44,6
Butan	9,8 : 1,0	0,5	30,2	24,1	0,1	45,1
Gaz ziemny	2,5 : 1,0	0,5	39,8	20,3	0,1	39,3
Gaz miejski	1 : 2,4	0,6	47,4	28,5	0,1	23,4

Atmosfery regulowane (nawęglające)

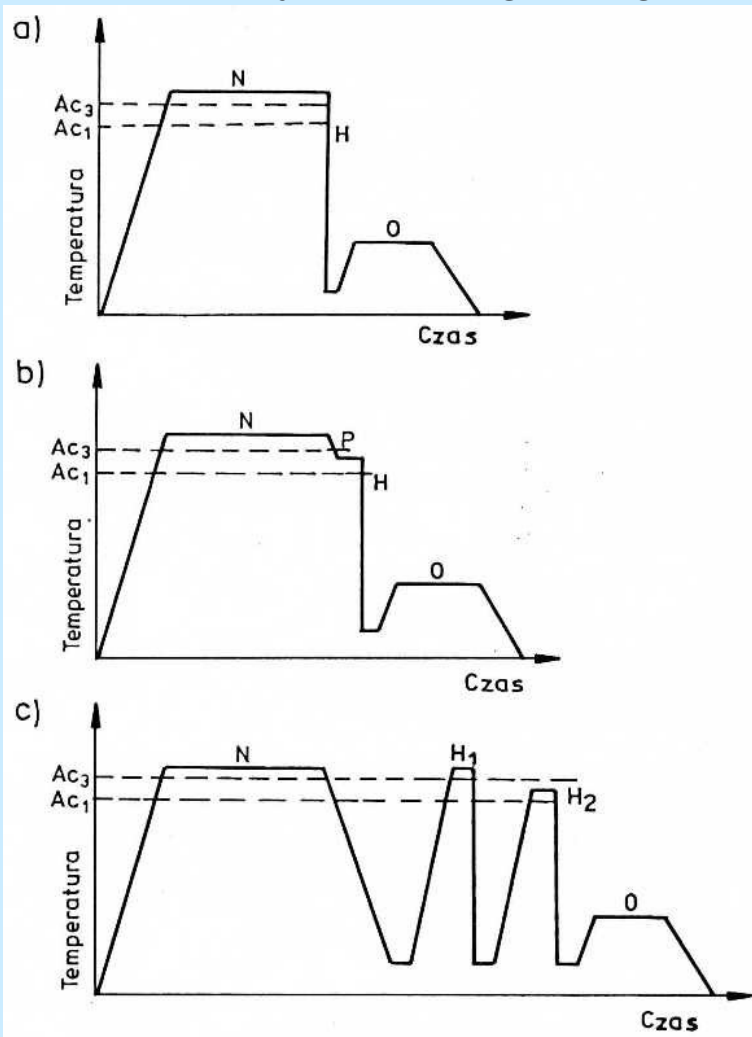


Schemat endotermicznego generatora atmosfery

1 — regulator ciśnienia zerowego, 2 — rotametr gazu, 3 — zawór gazu, 4 — filtr powietrza, 5 — rotametr powietrza, 6 — zawór regulacyjny powietrza, 7 — pompa, 8 — retorta, 9 — katalizator, 10 — piec, 11 — elementy grzewcze, 12 — termoelement, 13 — chłodnica, 14 — bezpiecznik wodny, 15, 16 — zawory

Cele obróbki cieplnej po nawęglaniu

- uzyskanie dużej twardości warstwy wierzchniej (60-62 HRC)
- wytworzenie drobnoziarnistej mikrostruktury rdzenia
- usunięcie gruboziarnistej struktury warstwy nawęglonej i siatki cementytu wtórnego po granicach ziaren.



Schematy wybranych sposobów obróbki cieplnej stali po nawęglaniu:

- a) – hartowanie bezpośrednie,
b) – hartowanie z podchładzaniem,
c) – hartowanie dwukrotne,
gdzie:

N – nawęglanie,
H – hartowanie,
P – podchładzanie,
O – odpuszczanie niskie

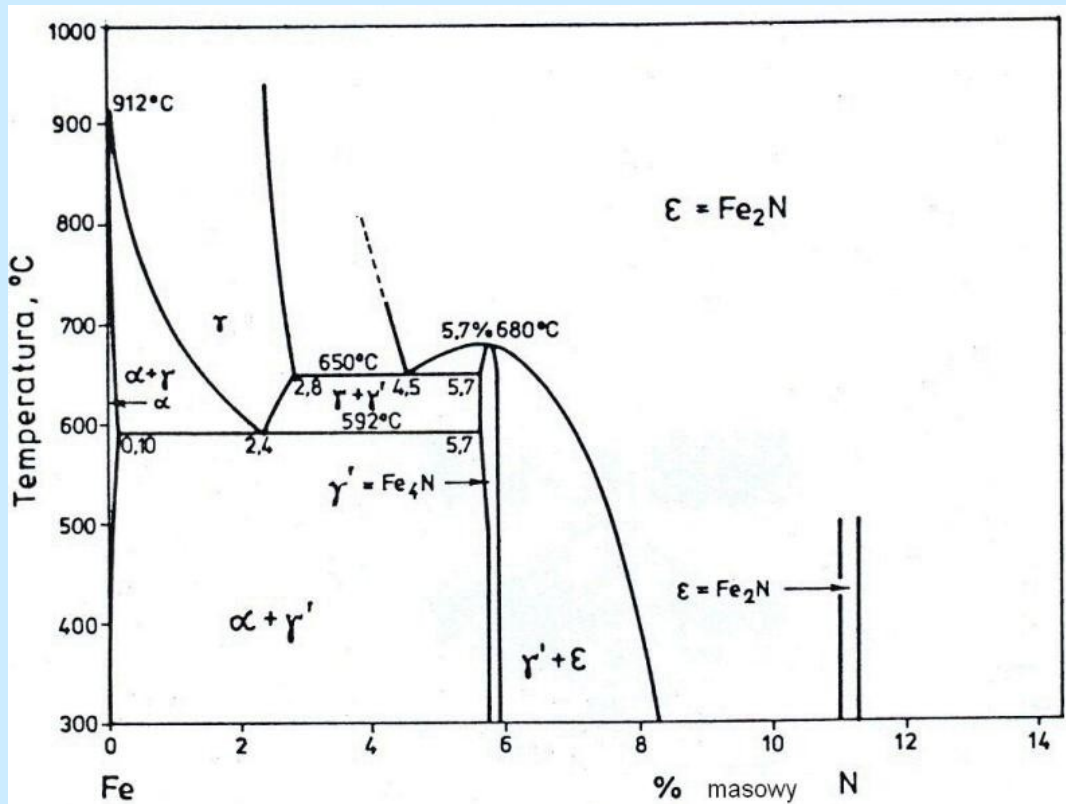
Sposoby zabezpieczenia powierzchni nie podlegających nawęglaniu

- pokrywanie pastami ochronnymi,
- miedziowanie elektrolityczne,
- pozostawienie naddatku materiału o grubości większej niż głębokość warstwy nawęglonej.

Azotowanie stali i żeliw ang.: nitriding

Azotowanie – proces nasycania azotem powierzchni przedmiotów stalowych lub żeliwnych.

Celem azotowania jest nadanie przedmiotom wysokiej twardości powierzchniowej, odporności na ścieranie oraz wysokiej odporności zmęczeniowej.



faza α - ferryt azotowy (roztwór stały azotu a żelazie α)

faza γ - austenit azotowy (roztwór stały azotu a żelazie γ)

faza γ' – azotek żelaza (Fe_4N)

faza ϵ - azotek żelaza (Fe_2N)

Azotowanie

- Zakres temperatur azotowania 480-800°C,
- Obróbka cieplna przed azotowaniem + ulepszenie cieplne, bez obróbki cieplnej po azotowaniu,
- Czasy azotowania – długie – do 100 godz.

Azotowanie utwardzające (długookresowe) przeprowadza się w temperaturze 480÷560°C w czasie od kilkunastu do kilkadziesiąt godzin. Grubość warstwy wynosi od 0,2÷0,8 mm w zależności od temperatury i czasu. Twardość stali niestopowych po azotowaniu utwardzającym nie przekracza 1100 HV i wiąże się z wytworzeniem na powierzchni fazy γ' (Fe_4N).

Azotowanie antykorozyjne (krótkookresowe) prowadzi się w temperaturze 600-800°C w czasie 1÷6 godzin. Grubość warstw może wynosić od 0,005÷0,03 mm.. Czas procesu dobiera się w zależności od wymaganej grubości warstwy azotku typu $\epsilon = \text{Fe}_2\text{N}$.

Azotowanie

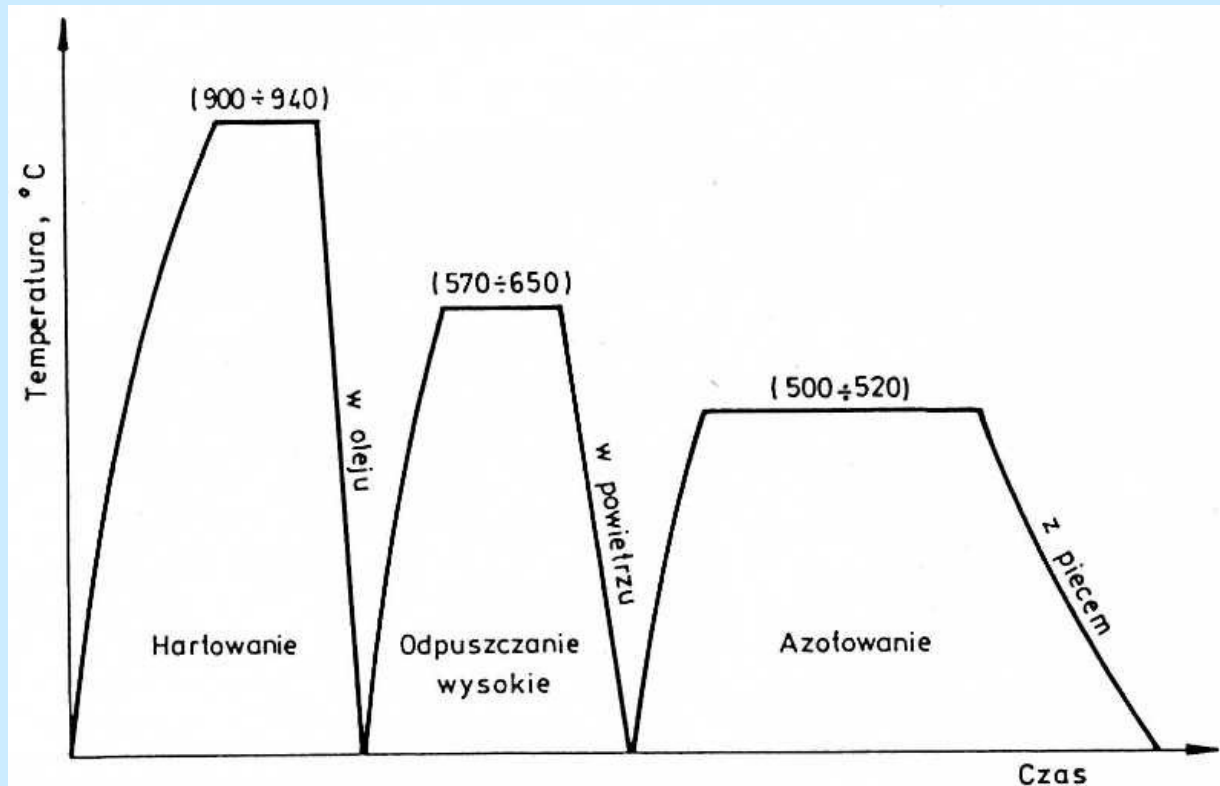
Właściwości warstw azotowanych

dużą twardość (do 1200 HV - stal maszynowa do azotowania; do 1500 HV - stal narzędziowa, wysokostopowa),
dobra wytrzymałość zmęczeniowa,
wyższa odporność w podwyższonej temperaturze (do temperatury azotowania),
dobra odporność na zacieranie i zużycie o charakterze adhezyjnym, niska temperatura procesu (500-590°C), pozwalającą na konstytuowanie utwardzonej warstwy wierzchniej na uprzednio ulepszonym cieplnie rdzeniu bez zmian jego właściwości,
małe odkształcenia w procesie technologicznym

Stale do azotowania PN-EN 10085:2000

Znak stali	Średnie stężenie pierwiastków ¹⁾ , %						Temperatura, °C	
	C	Cr	Mo	V	Al	Ni	hartowania	odpuszczania
24CrMo13-6	0,24	3,3	0,6	-	-	-	870÷970	
31CrMo12	0,31	3	0,4	-	-	-	870÷930	
31CrMoV9	0,3	2,5	0,2	0,15	-	-	870÷930	580÷700
33CrMoV12-9	0,33	3	0,85	0,2	-	-	870÷970	
40CrMoV13-9	0,39	3,3	0,95	0,2	-	-	870÷970	
32CrAlMo7-10	0,32	1,7	0,3	-	1	-	870÷930	
34CrAlMo5-10	0,34	1,2	0,2	-	1	-	870÷930	
34CrAlNi7-10	0,34	1,7	0,2	-	1	1	870÷930	580÷700
41CrAlMo7-10	0,41	1,7	0,28	-	1	-	870÷930	

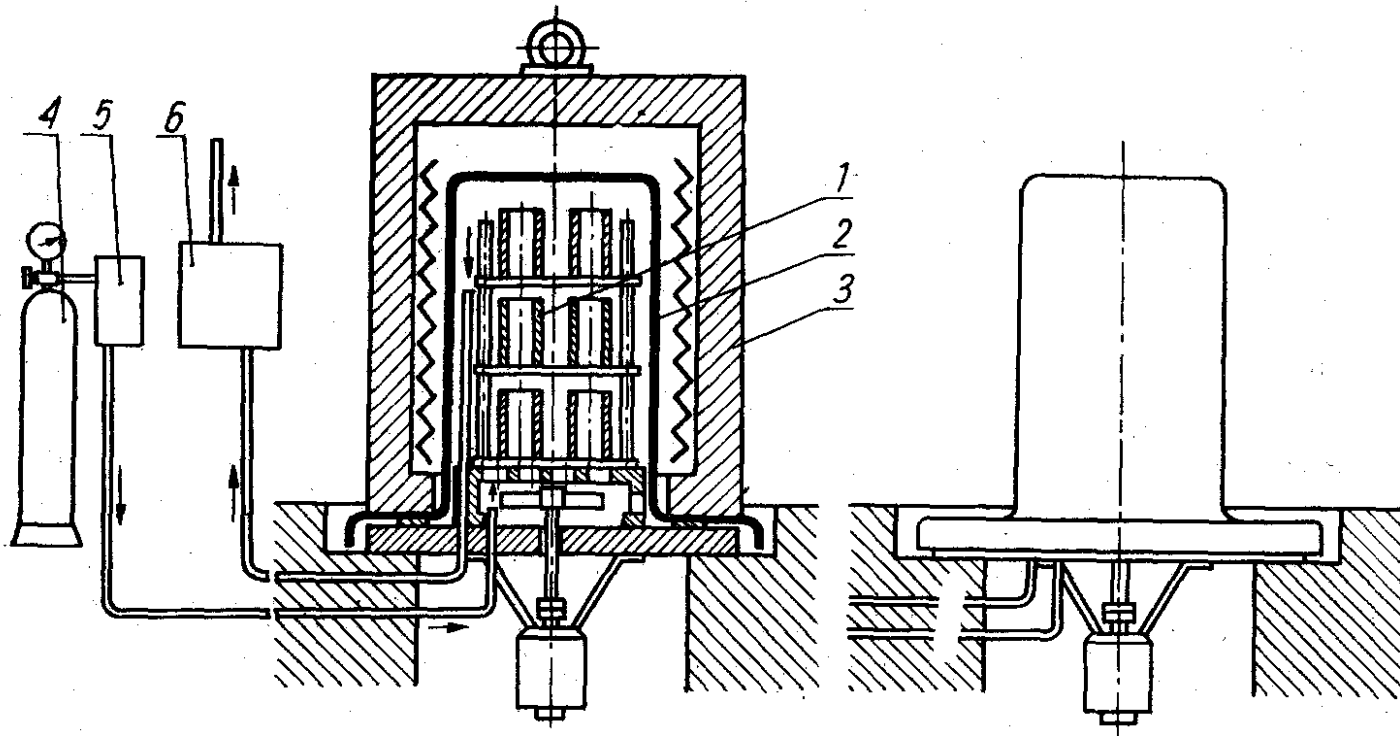
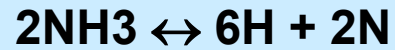
Azotowanie



Schemat obróbki cieplnej stali gat. 32CrAlMo7-10 przeznaczonej do azotowania

Azotowanie gazowe

Źródło azotu – amoniak:

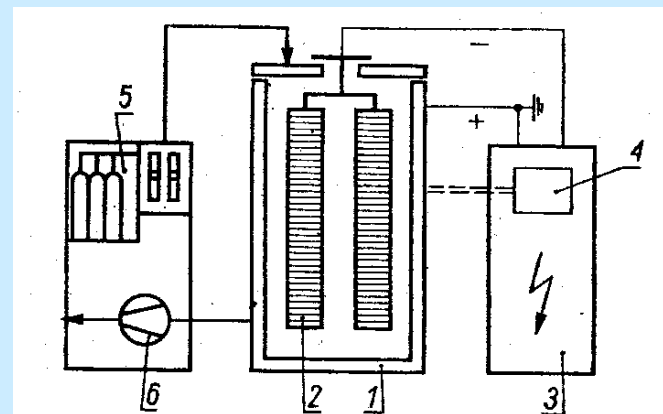


Schemat dzwonowego azotowania gazowego:

1 — przedmioty azotowane, 2 — retorta, 3 — piec, 4 — butla z amoniakiem, 5 — osuszacz amoniaku wypełniony chlorkiem wapnia (CaCl_2), 6 — miernik dysocjacji amoniaku

Azotowanie jonowe

- Polega na wyładowaniach jarzeniowych przebiegających w rozrzedzonej atmosferze azotu tzw. próżni azotowej pomiędzy katodą (przedmioty azotowane) i anodą (obudowa urządzenia).
- W wyniku uderzania o powierzchnię przedmiotów jonów o dużej energii wzrasta temperatura przedmiotów do 350 – 600 °C (zależy od napięcia, prądu i ciśnienia).
- Atomy żelaza wybijane są z powierzchni przedmiotów, reagują chemicznie z azotem z atmosfery tworząc związki, które osadzają się na powierzchni przedmiotów. Azot z tych związków przenika w głąb materiału, w wyniku czego powstaje warstwa azotowana



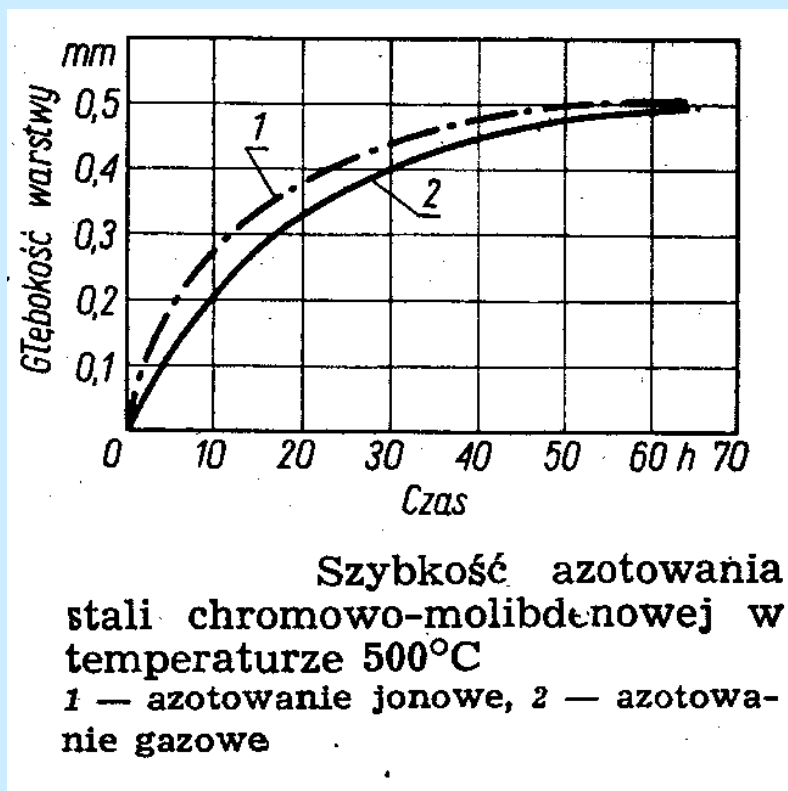
Schemat urządzenia do azotowania jonowego:

1 — komora pieca próżniowego, 2 — przedmioty azotowane, 3 — zespół zasilania elektrycznego, 4 — zespół pomiarowo-regulacyjny temperatury, 5 — regulator dopływu gazu, 6 — pompa próżniowa

Azotowanie jonowe

Azotowanie jonowe, w porównaniu z azotowaniem gazowym ma wiele zalet. Do najważniejszych należy zaliczyć:

- znacznie krótszy czas procesu, szczególnie dla warstw o głębokościach mniejszych od 0,3 mm;
- lepszą jakość warstwy dyfuzyjnej, w wyniku czego uzyskuje się zmniejszenie kruchości, podwyższenie plastyczności oraz zwiększenie odporności na zużycie i korozję;
- mniejsze zużycie amoniaku.



Węглоazotowanie (cyjanowanie) *ang.: carbonitriding*

Obróbka cieplno-chemiczna polegająca na jednoczesnym nasycaniu powierzchni stali azotem i węglem.

Cel – wytworzenie na powierzchni przedmiotów stalowych warstwy o wysokiej twardości i odporności na ścieranie w znacznie większym stopniu niż dla warstw nawęglanych.

Cyjanowanie kąpielowe w niskich temperaturach

- Temperatura procesu 550-600°C,
- czas – 15-30 min.,
- środowisko NaCN, KCN,
- grubość otrzymanej warstwy 0.02 – 0,04 mm, duża zawartość azotu i mała zawartość węgla,
- zastosowanie – dla zwiększenia twardości krawędzi tnących stali szybko tnących.

Węглоazotowanie (cyjanowanie) *ang.: carbonitriding*

Cyjanowanie kąpielowe w wysokich temperaturach

- Temperatura procesu 780-950°C,
- czas – do 5 godz.,
- środowisko **$2\text{NaCN} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + 2\text{N}$**
- grubość otrzymanej warstwy 0,5 – 1,5 mm, duża zawartość węgla i mała zawartość azotu,
- po nasyceniu powierzchni węglem i azotem – hartowanie i odpuszczanie,
- twardość po procesie ok. 2-3 HRC wyższa od warstw nawęglanych,
- zastosowanie – narzędzia precyzyjne, części pomp i silników hydraulicznych.

Siarkoazotowanie

Obróbka cieplno-chemiczna polegająca na jednoczesnym nasycaniu powierzchni stali azotem i siarką.

Cel – wytworzenie na powierzchni przedmiotów stalowych warstwy o podwyższonej twardości i dużej odporności na zatarcie. Stosowane m.in. w częściach silników hydraulicznych.

- Siarkoazotowanie kąpielowe przeprowadzane w kąpielach cyjankowych z dodatkiem związków siarki.
- Temperatura procesu 560-570°C,
- Czas 0,5-1,0 godz.
- grubość warstwy – do 0,05 mm.
- Siarkoazotowanie gazowe – w atmosferze NH_3 + max. 1% H_2S

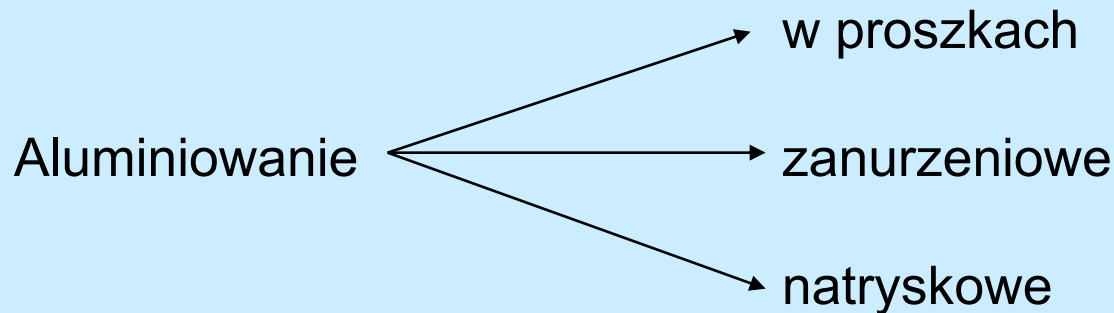
METALIZOWANIE DYFUZYJNE

Aluminiowanie dyfuzyjne

Obróbka cieplno-chemiczna polegająca na powierzchniowym nasycaniu powierzchni stali lub żeliwa aluminium.

Cel: Zwiększenie odporności na korozję oraz utlenianie w wysokich temperaturach (900-1000°C),

Typowe zastosowania: armatura piecowa, ruszty żeliwne, tygle pieców do kąpeli solnych i ołowiowych, urządzenia kotłowe, rury wydechowe.



METALIZOWANIE DYFUZYJNE

Aluminiowanie dyfuzyjne

Aluminiowanie w proszkach:

- czas: 1-10 godz.
- grubość warstwy 0,1 – 0,6 mm
- twardość 400-500HV
- Budowa warstwy: cienka porowata strefa nasycona AL → strefa faz międzymetalicznych FeAl₂, FeAl₃, FeAl₅ → roztwór stały Al w żelazie.

Aluminiowanie zanurzeniowe:

- wygrzanie przedmiotów w kąpeli stopionego Al lub stopu Al z Fe + 5-10% F
- temp. 680-800°C,
- czas do 1,5 godz.

Aluminiowanie natryskowo-dyfuzyjne:

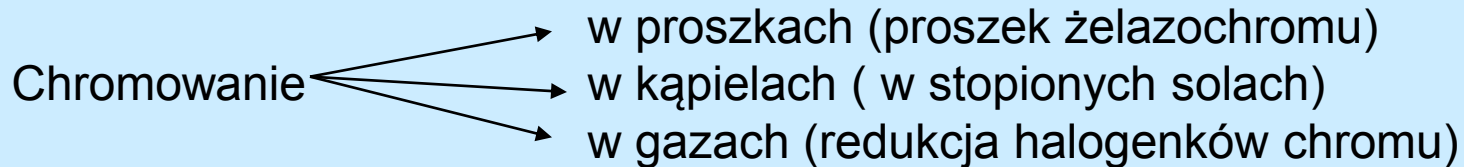
- pokrycie przedmiotów warstwą aluminium za pomocą pistoletów natryskowych a następnie wyżarzanie w temp. 800°C w czasie 2 godz.

Chromowanie dyfuzyjne

Obróbka cieplno-chemiczna polegająca na powierzchniowym nasycaniu powierzchni stali lub żeliwa chromem.

Cel: Zwiększenie odporności na ścieranie, korozję oraz podniesienie żaroodporności do temp. 850°C,

Typowe zastosowania: narzędzia do pracy na zimno i na gorąco, narzędzia tnące, formy do odlewania pod ciśnieniem, narzędzia do obróbki szkła



- czas: 1-12 godz.
- grubość warstwy do 0,050 mm
- twardość do 1400HV
- Budowa warstwy: warstwy węglkowe (na stalach o %C>0,2) $(CrFe)_{23}C_6$, $(CrFe)_7C_3$,

Obróbka cieplna żeliwa (żeliwa szare)

- wyżarzanie odprężające, normalizujące, zmiękczejące,
- ulepszanie cieplne,
- hartowanie zwykłe, z przemianą izotermiczną i powierzchniowe,
- azotowanie i inne zabiegi obróbki cieplno-chemicznej.

Wyżarzanie odprężające

- temperatura 450-550°C,
- nagrzewanie do 100°C/godz.
- czas wytrzymania – 25 min na 10 mm grubości przedmiotu,
- chłodzenie – z piecem, nie więcej niż 50°C/godz.
- cel: usunięcie naprężeń odlewniczych.

Ulepszanie cieplne

- Stosowane do żeliw szarych perlitycznych zawierających 2,0-2,5% wolnego węgla
- Cel: polepszenie właściwości mechanicznych.
- Parametry hartowania podobne jak dla stali.
- Chłodzenie w oleju.
- Niska hartowność żeliw szarych niestopowych. Głębokość utwardzenia 10-15 mm.
- Temperatura odpuszczania 320-350°C.