

2. Technologie kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich w wyniku chemicznego oddziaływania ośrodka w podwyższonej temperaturze

2.1. Ogólna charakterystyka obróbki cieplno-chemicznej stali i innych stopów żelaza

Obróbka cieplno-chemiczna jest dziedziną obróbki cieplnej obejmującą zespół operacji i zabiegów umożliwiających zmianę składu chemicznego i struktury warstwy powierzchniowej stopu (a przez to zmianę własności obrabianych elementów) w wyniku zmian temperatury i chemicznego oddziaływania ośrodka. Obróbka cieplno-chemiczna polega zatem na zamierzonej dyfuzyjnej zmianie składu chemicznego warstwy powierzchniowej elementów metalowych w celu uzyskania odpowiednich ich własności użytkowych [8,10,17].

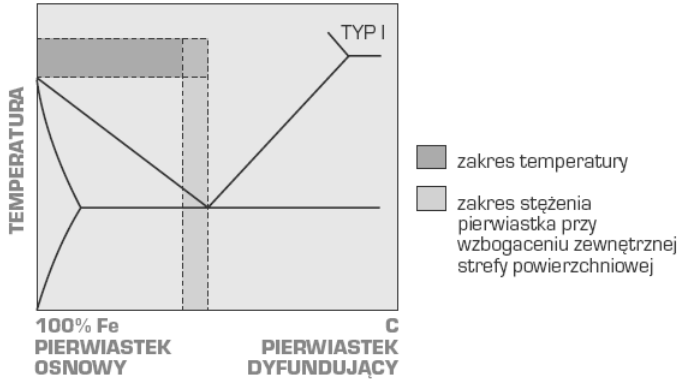
Obróbce cieplno-chemicznej poddaje się zwykle stopy żelaza, głównie stale, chociaż znalazła ona również **zastosowanie** w technologii elementów z metali nieżelaznych, np. molibdenu, wolframu, tytanu i innych. Obróbce cieplno-chemicznej są poddawane zarówno elementy konstrukcyjne, w tym elementy maszyn, jak i narzędzia. Celem obróbki cieplno-chemicznej jest wytworzenie warstw powierzchniowych o zwiększonej odporności na ścieranie i zużycie trybologiczne, o zwiększonej odporności korozyjnej i erozyjnej, często zwiększenie odporności elementów na zmęczenie lub poprawa niektórych własności fizycznych powierzchni.

W przypadku stopów żelaza, procesy obróbki cieplno-chemicznej mogą prowadzić do uzyskania trzech podstawowych typów **układów równowagi fazowej** żelaza, stanowiącego podłoże, ze składnikami nasycającymi (rys. 16-18):

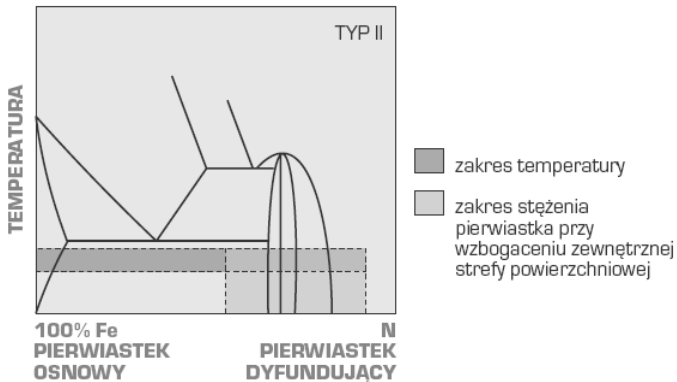
- typ I, np. Fe γ -C,
- typ II, np. Fe α -N,
- typ III, np. Fe-B.

Typ I charakteryzuje się odpowiednio dużym obszarem roztworów stałych żelaza ze składnikami nasycającymi. Wzbogacanie żelaza w składnik nasycający zachodzi tylko do stężeń odpowiadających obszarowi roztworu stałego (rys. 16).

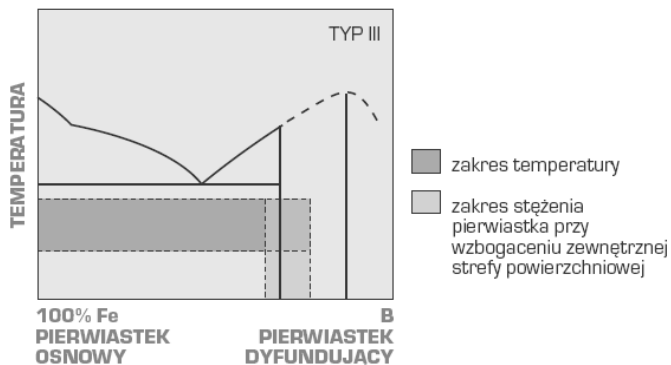
Typ II układów równowagi, takich jak Fe α -N lub Fe α -C, charakteryzuje się występowaniem niewielkiego zakresu stężeń odpowiadających roztworom stałym żelaza i pierwiastka nasycającego. Wzbogacanie stopu pierwiastkiem nasycającym powyżej obszaru rozpuszczalności powoduje powstanie określonych faz (rys. 17).



Rysunek 16. Wykres równowagi Fe-C jako przykład typu I układów równowagi



Rysunek 17. Wykres równowagi Fe-N jako przykład typu II układów równowagi



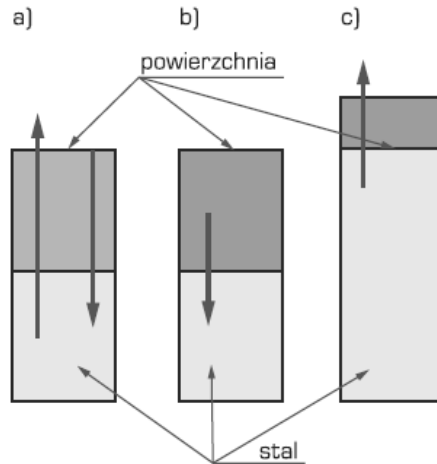
Rysunek 18. Wykres równowagi Fe-B jako przykład typu III układów równowagi

Typ III układów równowagi, takich jak Fe-B, cechuje się występowaniem bardzo małych zakresów stężeń odpowiadających roztworom stałym żelaza i pierwiastków nasycających (rys. 18).

Wzbogacanie pierwiastkami nasycającymi do określonych stężeń powoduje powstawanie faz międzymetalicznych, po utworzeniu których przebiega dyfuzja danego składnika.

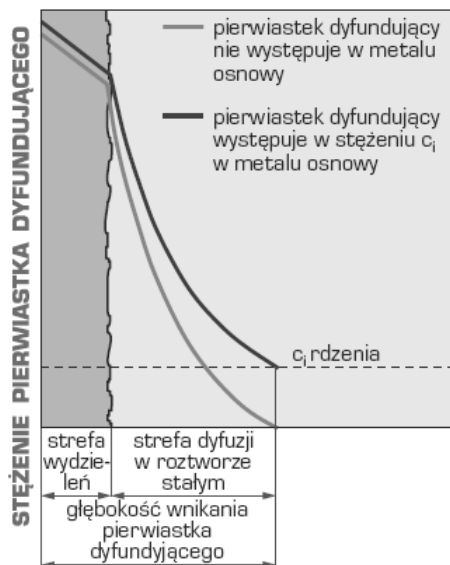
W zależności od typu układu równowagi tworzonego przez obrabiany metal i składnik nasycający można wyróżnić dwa zasadnicze przypadki **budowy powstających warstw powierzchniowych** (rys. 19) [8,10,17] złożonych z:

- **warstwy roztworu stałego,**
- **sekwencji stref faz międzymetalicznych, pośredniej i dyfuzyjnej.**



Rysunek 19. Schemat powstawania warstw powierzchniowych w wyniku obróbki cieplno-chemicznej stali a) zmiana stężenia pierwiastka nasycającego w warstwie powierzchniowej poniżej zakresu jego rozpuszczalności, b) przyrastanie warstwy w wyniku tworzenia się faz pod powierzchnią, c) narastanie warstwy w wyniku tworzenia się faz na powierzchni stali

Pierwszy przypadek, gdy powstają warstwy roztworu stałego, odpowiada nawęglaniu stali. W pozostałych przypadkach budowa tworzącej się warstwy powierzchniowej jest zależna od rodzaju jednorodnej strefy zewnętrznej i przylegającej do niej strefy dyfuzyjnej (rys. 20). Jednorodną strefę zewnętrzną, powstającą w czasie operacji obróbki cieplno-chemicznej, tworzą fazy międzymetaliczne, najczęściej fazy międzywęzłowe, złożone z metalu osnowy i pierwiastka nasycającego, np. węgliki, azotki, borki, krzemki. W strefie dyfuzyjnej sięgającej na głębokość h , odpowiadającą stężeniu c_i pierwiastka nasycającego w rdzeniu, pierwiastek ten może występować w roztworze stałym lub w postaci dyspersyjnych wydzielań. Różnice między warstwami powierzchniowymi odpowiadającymi dwu ostatnim typom wykresów polegają głównie na budowie strefy dyfuzyjnej i strefy pośredniej między jednorodną zewnętrzną strefą faz międzymetalicznych a strefą dyfuzyjną [8,10,17].

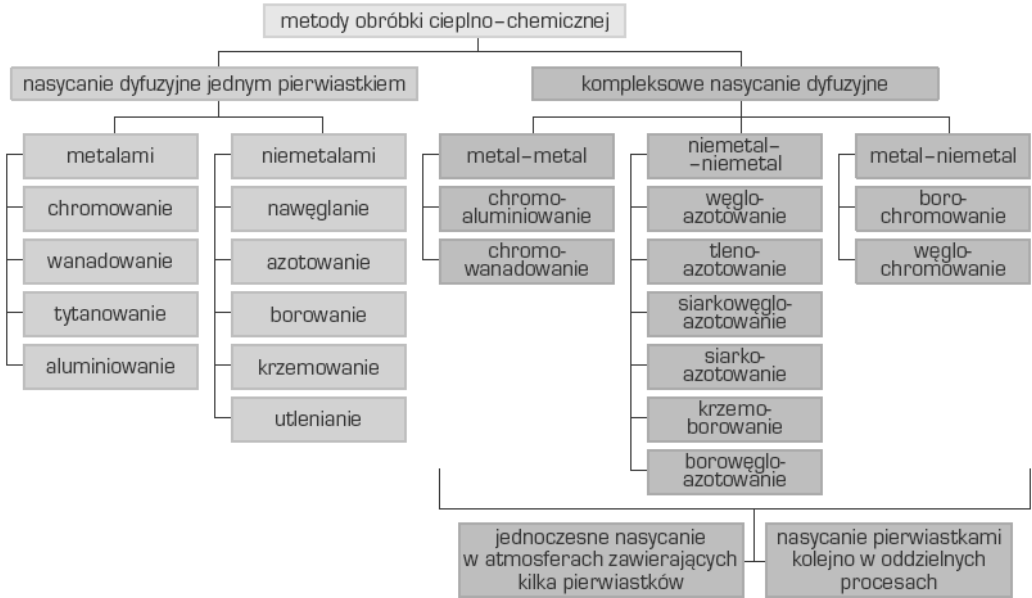


Rysunek 20. Schemat zmian stężenia pierwiastka nasycającego w warstwie przejściowej;
 c_i – stężenie pierwiastka nasycającego w rdzeniu stali obrabianej cieplno-chemicznie

Metody obróbki cieplno-chemicznej stali mogą być podzielone na podstawie różnych kryteriów (tabl. 3). Szczegółowy **podział metod obróbki cieplno-chemicznej** ze względu na rodzaj pierwiastka nasycającego przedstawiono na rysunku 21, a ze względu na stan ośrodka nasycającego – na rysunku 22.

Tablica 3. Podział metod obróbki cieplno-chemicznej

Kryterium podziału	Grupy metod obróbki cieplno-chemicznej
Stan ośrodka nasycającego	w ośrodku stałym w ośrodku ciekłym w ośrodku gazowym
Rodzaj pierwiastka nasycającego	nasycanie metalami nasycanie niemetalami kompleksowe nasycanie metalami i niemetalami
Temperatura operacji	niskotemperaturowe, $<600^{\circ}\text{C}$ wysokotemperaturowe, $\geq 600^{\circ}\text{C}$
Liczba cykli w procesie	jednostopniowe dwustopniowe trójstopniowe
Sposób wytwarzania warstwy dyfuzyjnej	regulowane nieregulowane



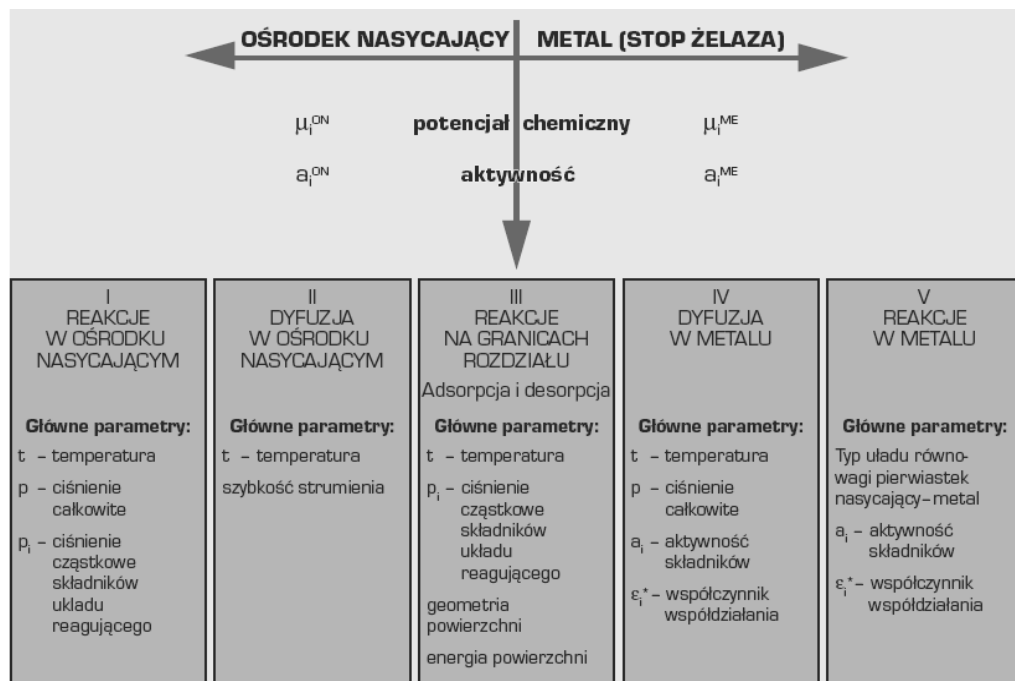
Rysunek 21. Podział metod obróbki cieplno-chemicznej ze względu na rodzaj pierwiastka nasycającego



Rysunek 22. Podział metod obróbki cieplno-chemicznej ze względu na stan ośrodka nasycającego

Obróbka cieplno-chemiczna – poza przekazywaniem ciepła – jest związana z transportem masy. Najogólniej w procesie transportu masy można wyróżnić pięć **procesów składowych** (rys. 23) [8,10,17], do których należą:

- **reakcje w ośrodku nasycającym**, związane z tworzeniem czynnika umożliwiającego transport składnika nasycającego,



Rysunek 23. Schemat procesów składowych decydujących o transporcie masy podczas obróbki cieplno-chemicznej

- **dyfuzja w ośrodku nasycającym**, polegająca na dopływie składnika dyfundującego do powierzchni metalu i często na odpływie produktów reakcji tworzących się na granicy rozdziału faz,
- **reakcje na granicach rozdziału faz**,
- **dyfuzja w metalu**,
- **reakcje w metalu**, np. tworzenie się roztworów stałych lub wydzieleni faz.

Aktywne atomy jednego lub kilku pierwiastków nasycających powstają w wyniku reakcji dysocjacji, wymiany lub redukcji (rys. 24). Ten proces składowy obróbki cieplno-chemicznej jako jedyny może przebiegać w sposób odizolowany od pozostałych. Umożliwia to uzyskanie, np. aktywnych gazów, w specjalnych generatorach, niezależnie od reakcji przebiegających w metalu podczas obróbki cieplno-chemicznej.

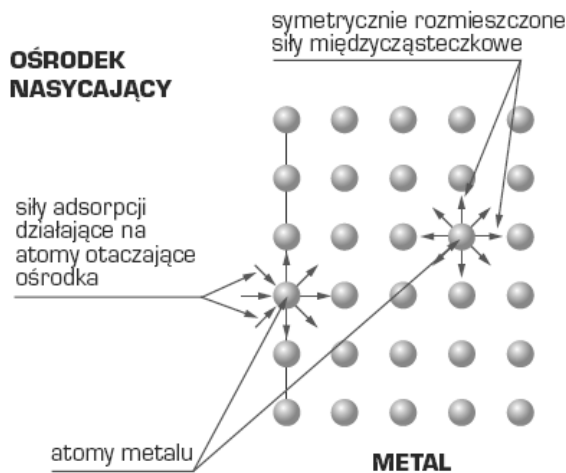
Adsorpcja polega na osadzeniu się wolnych atomów, z fazy gazowej lub ciekłej, na granicy fazy stałej w postaci warstewki o grubości jednego atomu. Przyczyną adsorpcji są siły przyciągania atomów ośrodka gazowego lub ciekłego przez niewysyczone rdzenie atomów występujące na powierzchni metalu (rys. 25). Zjawisko to jest nazywane **adsorpcją fizyczną**.

reakcja	dysocjacja	wymiana	redukcja
ośrodek nasycający	AB	AB	AB+C
granica rozdziału	AB → A+B	AB+M → A+MB	AB+C → A+BC
metal M			

Rysunek 24. Schemat reakcji zachodzących podczas obróbki cieplno-chemicznej

Adsorpcja chemiczna jest związana z tworzeniem warstewki fazy międzymetalicznej złożonej z atomów metalu i ośrodka adsorbowanego.

Dyfuzja jest aktywowanym cieplnie procesem zachodzącym wskutek ruchu atomów w sieci przestrzennej metalu w kierunku wyrównania stężenia składników. Warunkiem przebiegu dyfuzji jest rozpuszczalność w stanie stałym pierwiastka nasycającego w metalu osnowy. Dyfuzję opisują prawa Ficka, które mają jednak ograniczone zastosowanie. Ilościowy opis dyfuzji jest bowiem bardzo skomplikowany i możliwy tylko przy licznych założeniach upraszczających. Ogólnie można stwierdzić, że procesy dyfuzji są zależne od temperatury, czasu i gradientu stężenia dyfundujących pierwiastków. Od czynników tych zależy zatem



Rysunek 25. Schemat działania sił adsorpcji

grubość i struktura warstw powierzchniowych otrzymanych w wyniku obróbki cieplno-chemicznej. Prawa Ficka opisują następujące zależności:

- **pierwsze prawo Ficka** określa strumień dyfuzji J składnika nasycającego:

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad D = D_0 \cdot \exp \frac{Q}{kT}, \quad (1)$$

gdzie:

- D – współczynnik dyfuzji,
- $\frac{dc}{dx}$ – gradient stężenia pierwiastka dyfundującego,
- Q – energia aktywacji dyfuzji,
- k – stała Boltzmannna,
- T – temperatura w skali bezwzględnej,
- D_0 – stała, zależna od struktury krystalicznej metalu;

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

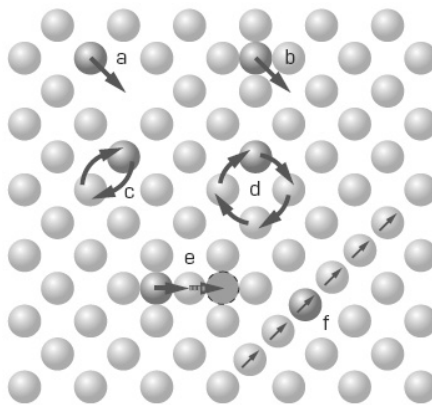
$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right), \quad (2)$$

gdzie:

- τ – czas procesu.

Mechanizmy dyfuzji (rys. 26) [8,10,17] można wyróżnić dwa:

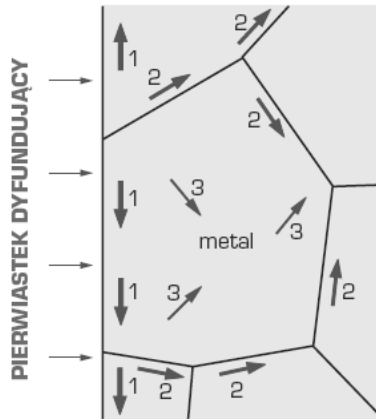
- w roztworach różnowęzłowych – wakansowy (rys. 26a),
- w roztworach międzywęzłowych – międzywęzłowy (rys. 26b), charakterystyczny dla dyfuzji m.in. C, N, B w stopach żelaza.



Rysunek 26. Mechanizmy dyfuzji w kryształach (według Y. Addy i J. Philiberta):
a) wakansowy, b) międzywęzłowy, c) bezpośredniej wymiany, d) pierścieniowy,
e) międzywęzłowo-węzłowy, f) węzłowy szeregowy

W zależności od energii aktywacji różne są **drogi łatwej dyfuzji**, która przebiega (rys. 27):

- wzdłuż powierzchni metalu – najłatwiej,
- wzdłuż granic ziarn – trudniej,
- wewnątrz ziarn – najtrudniej.



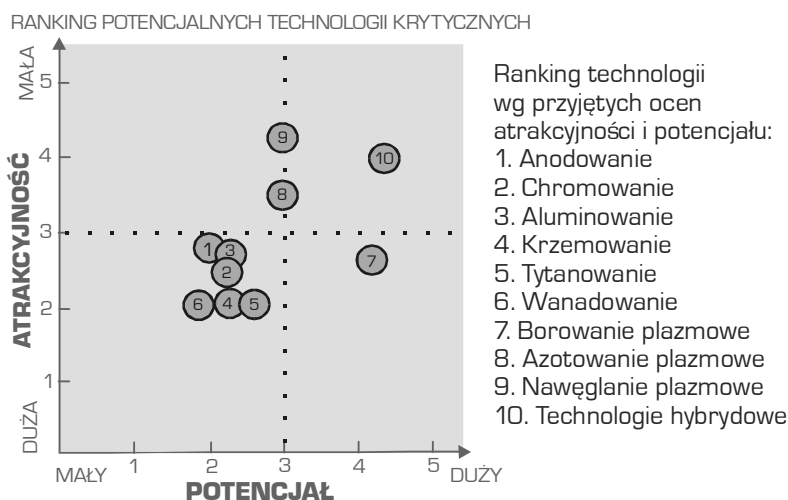
Rysunek 27. Schematyczne przedstawienie kierunków dyfuzji atomów; 1 – wzdłuż powierzchni, 2 – po granicach ziarn, 3 – przez ziarna

Pierwiastki nasycające często reagują z osnową metalu lub wydzieleniami, tworząc nowe fazy o odmiennych strukturach sieciowych. Zjawisko to, charakterystyczne dla obróbki cieplno-chemicznej metali, jest nazywane **dyfuzją reaktywną**. Od kinetyki reakcji chemicznych zachodzących w warstwie powierzchniowej oraz od pozostałych czynników decydujących o przebiegu dyfuzji zależy zatem grubość i struktura warstw powierzchniowych, powstających w wyniku obróbki cieplno-chemicznej, związanej z dyfuzją reaktywną.

2.2. Perspektywy rozwojowe obróbki cieplno-chemicznej stali i innych stopów żelaza

Generalnie znaczenie obróbki cieplno-chemicznej, jako stosowanej praktycznie grupy klasycznych technologii kształtowania struktury i własności materiałów inżynierskich, na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat znacząco zmalało, wobec istotnej konkurencji ze strony innych nowoczesnych i stale rozwijających się procesów, o lepszej efektywności i elastyczności kształtowania struktury i własności oraz bardziej przyjaznych ekologicznie i bardziej uzasadnionych ekonomicznie [8,10,17]. Potwierdzają to liczne opinie ekspertów uczestniczących w badaniach foresightowych metodą delficką [22]. Wśród rozpatrywanych technologii

obróbki cieplno-chemicznej, jako nadal interesujące ze względów praktycznych wymienić można azotowanie plazmowe, azotowanie pod obniżonym ciśnieniem, azotowanie gazowe, kompleksowe obróbki z udziałem azotowania, np. siarkoazotowanie, tlenoazotowanie, nawęglanie gazowe i węgielazotowanie wysokotemperaturowe, nawęglanie plazmowe i pod obniżonym ciśnieniem, aluminiowanie, borowanie, pasywacja, technologie hybrydowe, łączące w sobie przynajmniej dwie metody obróbki, np. azotowanie połączone z fizycznym osadzaniem z fazy gazowej PVD, nawęglanie połączone z chemicznym osadzaniem z fazy gazowej CVD (rys. 28).



Rysunek 28. Analiza wzajemnych zależności wybranych technologii obróbki cieplno-chemicznej ze względu na ich potencjał i atrakcyjność [20]

Najbardziej prawdopodobną ścieżkę rozwoju strategicznego tej grupy technologii wytycza główny cel związany z umacnianiem się, unowocześnianiem, automatyzowaniem, komputeryzowaniem i promowaniem technologii o dużym potencjale w oparciu o dobrą koniunkturę na rynku. Można liczyć się z szybkim rozwojem najbardziej przyszłościowego azotowania plazmowego (jonowego, jarzeniowego) oraz technologii hybrydowych z udziałem azotowania (np. w połączeniu z technologią fizycznego osadzania z fazy gazowej – PVD) przy utrzymującym się na dotychczasowym poziomie rozwoju azotowania pod obniżonym ciśnieniem i malejącym znaczeniu konwencjonalnego azotowania gazowego. Rozwojowi azotowania i jego odmian musi także towarzyszyć polepszanie aspektu ekologicznego omawianych technologii w celu minimalizacji szkodliwych substancji emitowanych do środowiska. Prognoza rozwoju grupy technologii nawęglania i węgielazotowania uwarunkowana jest umacnianiem

i wzrostem znaczenia technologii najbardziej obiecujących, takich jak: węglazotowanie jarzeniowe, nawęglanie w kontrolowanej atmosferze gazu ziemnego oraz odmiany węglazotowania, umożliwiające bezpośrednie hartowanie i niskie odpuszczanie obrabianych elementów. Najślabsze perspektywy rozwojowe wykazuje grupa technologii obejmująca borowanie dyfuzyjne i metalizowanie dyfuzyjne, polegające na dyfuzyjnym nasycaniu metalami, m.in. takimi jak np. chrom lub tytan, albo niekiedy na jednoczesnym nasycaniu dwoma różnymi metalami, których znaczenie najprawdopodobniej w najbliższych 20 latach będzie znacząco maleć, co jest powiązane z ograniczoną efektywnością, wysokimi kosztami i niekorzystnym wpływem tych klasycznych technologii na środowisko i można liczyć się z całkowitym wycofaniem niektórych z nich z rynku. Wariant optymistyczny w odniesieniu do tych technologii może mieć miejsce wyłącznie w przypadku istotnego przełomu, polegającego na odnalezieniu nowego szerokiego zakresu zastosowań przemysłowych i ulepszenia stosowanych obecnie rozwiązań, zwłaszcza w zakresie ochrony środowiska. Niemniej jednak ze względów dydaktycznych omówiono w kolejnych podrozdziałach różne z wymienionych klasycznych technologii obróbki cieplno-chemicznej, które często stały u podstaw dynamicznie rozwijającej się obecnie inżynierii powierzchni, dzieląc je na 3 zasadnicze grupy:

- dyfuzyjne nasycanie niemetalami, gdzie niektóre z technologii omówiono oddzielnie, natomiast niektóre łącznie,
- metalizowanie dyfuzyjne, czyli dyfuzyjne nasycanie metalami,
- kompleksowe dyfuzyjne nasycanie wieloskładnikowe.

2.3. Nawęglanie

Nawęglanie polega na nasycaniu warstwy powierzchniowej stali w węgiel podczas wygrzewania obrabianego przedmiotu w ciągu określonego czasu w ośrodku zawierającym węgiel atomowy. Nawęglanie odbywa się najczęściej w temperaturze 900-950°C.

O grubości warstwy nawęglonej, która zwykle osiąga 0,5-2 mm, decyduje czas nawęglania, który dobiera się tak, aby skład fazowy warstwy powierzchniowej odpowiadał strukturze stali eutektoidalnej [8,10,17].

W **warstwie nawęglonej** stali węglowych można wyróżnić kilka stref:

- nadeutektoidalną – o strukturze perlitu z cementytem, w niektórych przypadkach występującego w postaci szkodliwej siatki na granicach ziarn perlitu,
- eutektoidalną – o strukturze perlitycznej,

- podeutektoidalną – o strukturze perlityczno-ferrytycznej.

W stalach stopowych w warstwie nawęglonej występują ponadto węgliki stopowe.

Twardość stali węglowej nawęglonej i chłodzonej w powietrzu wynosi ok. 250-300 HBW, a jej własności mechaniczne są stosunkowo niskie ze względu na rozrost ziarn zachodzący w czasie procesu. W celu poprawienia własności stal nawęgloną poddaje się dalszej obróbce cieplnej; w szczególności dąży się do:

- otrzymania struktury drobnolistwowego martenzytu z węglnikami w postaci ziarnistej w warstwie powierzchniowej,
- zwiększenia twardości stali na powierzchni do ok. 60 HRC,
- zapewnienia znacznej ciągliwości, odporności na dynamiczne działanie obciążeń oraz wymaganych własności wytrzymałościowych w nienawęglonym rdzeniu.

Nawęglanie w ośrodkach stałych, obecnie praktycznie nie stosowane, odbywa się w proszku węgla drzewnego, często wymieszanego ze sproszkowanymi węglanami sodu, wapnia, litu lub baru, zwykle w temperaturze ok. 900°C. W wyniku reakcji spalania przy niedomiarze tlenu powstaje CO, z którego tworzy się CO₂ i węgiel atomowy, nasycający powierzchnię stali. Do nawęglania mogą być również wykorzystywane pasty zawierające np. 50% sadzy, 20% węglanu baru, 20% węglanu sodu i 10% żelazocyjanku potasu lub 50% sadzy, 40% węglanu sodu, 10% żelazochromu, związane melasą. Sposób ten umożliwia otrzymanie warstw nawęglonych na niektórych wybranych powierzchniach obrabianego przedmiotu [8,10,17].

Nawęglanie wykonywano również przez zanurzanie obrabianych przedmiotów w **roztopionych solach**, zwykle mieszaninach węglanów, chlorków lub cyjanków metali alkalicznych, zawierających np. 47,5% węglanu sodu, 47,5% chlorku potasu i 5% węgla wapnia lub 60% węglanu sodu, 5% węglanu baru, 20% chlorku sodu i 15% węgla krzemu. Temperatura nawęglania w tym ośrodku wynosi 830-850°C. Nawęglanie tą metodą nie jest obecnie wykonywane z powodów ekologicznych.

Podczas **nawęglania gazowego**, często stosowanego obecnie, odbywającego się w temperaturze ok. 920°C w atmosferze tlenku węgla, metody otrzymywania ośrodka nawęglającego mogą polegać na:

- otrzymywaniu tlenku węgla w piecu lub w specjalnych wytwornicach atmosfery nawęglającej – w wyniku spalania węglowodorów w powietrzu,
- wytwarzaniu atmosfery nawęglającej z ciekłych związków organicznych, np. nafty, metanolu lub acetonu, rozkładających się w temperaturze ok. 700°C na węgiel i wodór.

Gazy nawęglające są specjalnie oczyszczane, co zapobiega niekorzystnemu osadzeniu się sadzy na powierzchni obrabianych przedmiotów, utrudniającej adsorpcję węgla. Poza temperaturą i czasem nawęglania o wynikach procesu decyduje potencjał węglowy i natężenie przepływu ośrodka nawęglającego.

Nawęglanie w złożu fluidalnym polega na zanurzaniu jak w cieczy przedmiotów obrabianych cieplno-chemicznie w złożu tworzonym przez cząstki ciała stałego, np. piasku lub tlenku aluminium, utrzymywane w zawieszeniu przez gorący gaz nasycający przepływający przez złoże od dołu ku górze [8,282]. Mieszanaka gazu i powietrza podlega krakowaniu w atmosferze o dużym stężeniu węgla w strefie wewnętrznej złoża w stopniu dostatecznym do fluidyzacji. Atmosferę nawęglającą można regulować tak, by uzyskać odpowiednie stężenie węgla w strefie nawęglanej, przy czym przy dużych szybkościach nagrzewania właściwych dla ogrzewania w złożu fluidalnym osiąga się także duże szybkości nawęglania [8]. Nawęglanie w złożach fluidalnych z powodzeniem można stosować do stali niskowęglowych oraz niskostopowych. Przykładowo, zastosowanie nawęglania elementów samochodowych wykonanych z tych stali w 950°C przez 5 godzin, z następnym chłodzeniem do 850-860°C i kolejnym w oleju i z końcowym niskim odpuszczaniem w 180-200°C przez 1 godzinę, zapewnia wytworzenie warstwy nawęglonej o grubości 1,1-1,15 mm i twardości 58-62 HRC [283-287].

Nawęglanie próżniowe zwane często niskociśnieniowym odbywa się pod obniżonym ciśnieniem w atmosferze metanu, propanu i innych gazów, gdzie atomowy węgiel uzyskuje się w wyniku dysocjacji wymienionych gazów. Proces umożliwia uzyskanie wysokiego stężenia węgla, który jest uwalniany w wyniku katalitycznego oddziaływania pomiędzy gazem nawęglającym a warstwą nawęglaną, w relatywnie bardzo krótkim czasie [288-294], zapewniając wysoki współczynnik przenoszenia węgla z czynnika nawęglającego do powierzchni nawęglanej, w temperaturze 950°C i w początkowej fazie procesu, nawet 250g/m²h [295]. Nawęglanie próżniowe zapewnia więc lepszą adsorpcję węgla z atmosfery o niskim ciśnieniu i mniejsze zużycie gazu. Przy wymaganych grubszych warstwach nawęglanych, na czas procesu w większym stopniu wpływa współczynnik dyfuzji węgla w austenicie, zależny od temperatury procesu, która sięga nawet 1050°C, a także od stężenia węgla i dodatków stopowych w stali, których duże stężenie utrudnia proces dyfuzji. Nawęglanie próżniowe przeciwdziała utlenianiu warstwy wierzchniej, charakterystycznemu dla stali odpornych na korozję wysokochromowych, nawęglanych gazowo w atmosferze endotermicznej lub powstałej z rozkładu związków organicznych [296]. Jako czynnik nawęglający najczęściej

stosowany jest propan (C_3H_8), etylen (C_2H_4), acetylen (C_2H_2) lub mieszaniny tych gazów z wodorem. Dla stali specjalnych i wysokostopowych może być również stosowane cykliczne nawęglanie i wygrzewanie próżniowe [288,293,294,297,298].

Nawęglanie plazmowe zwane też jonizacyjnym polega na wygrzewaniu stali w piecu próżniowym w atmosferze mieszaniny węglowodorów gazowych (metan i propan oraz wodór i argon lub azot) o niskim ciśnieniu, z jednoczesnym przyłożeniem wysokiego napięcia stałego między obrabianym przedmiotem, który stanowi katodę, a anodą. W warunkach tych następuje wyładowanie jarzeniowe i wytworzenie plazmy. W wyniku aktywacji plazmą powstają jony węgla, przyspieszane w polu potencjału w pobliżu obrabianego materiału, który jest przez nie bombardowany, co znacznie ułatwia adsorpcję węgla przez metal podłoża [299-303]. Metoda ta zapewnia wysoką wydajność oraz umożliwia regulację grubości i struktury warstwy nawęglonej. Twardość powierzchni jest przeważnie nieco mniejsza niż po azotonawęglaniu, ale warstwa dyfuzyjna jest przeważnie grubsza. W nawęglaniu plazmowym nie dochodzi do znaczącego utleniania powierzchni, a proces przebiega intensywniej niż w trakcie nawęglania gazowego, jest czystszy i bardziej ekologiczny. Proces jest realizowany w $850-1050^\circ C$ pod ciśnieniem 200-3000 Pa, choć zwykle pomiędzy 130 a 700 Pa, a napięcie między przedmiotem obrabianym a anodą wynosi 350-1000 V. Proces nawęglania plazmowego przebiega bardzo intensywnie. Przykładowo aby otrzymać warstwę nawęgloną o grubości 1 mm wystarczy w temperaturze $1050^\circ C$ prowadzić proces przez 10 minut. Nawęglanie plazmowe może być stosowane do różnych grup stali, zarówno martenzytycznych jak i austenitycznych, a także stopów metali nieżelaznych, zwłaszcza tytanu [299-305].

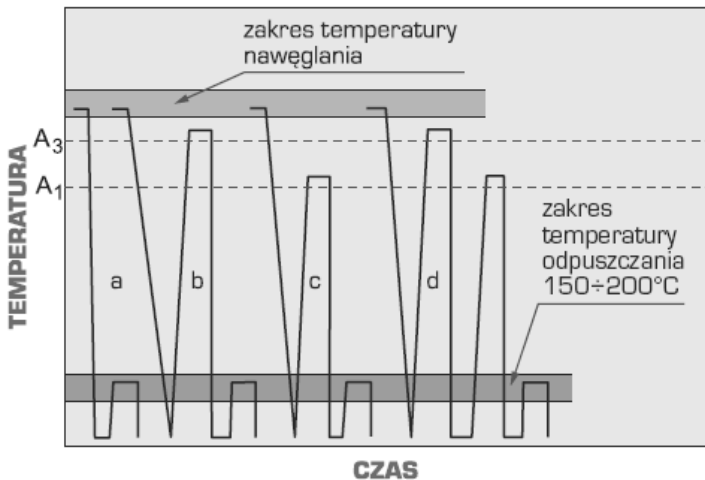
Nawęglanie elektrolityczno-plazmowe wykonuje się w wodnych roztworach zawierających związki węgla, np. w elektrolicie o składzie $10 \text{ dcm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $1 \text{ dcm}^3 \text{ C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ i $1 \text{ kg NH}_4\text{Cl}$. Elementy stalowe stanowią katodę i po podłączeniu do źródła prądu stałego o napięciu kilkuset V, przy ich powierzchni tworzy się warstewka zjonizowanych gazów, głównie wodoru. Jony uderzające w powierzchnię stali szybko nagrzewają ją do temperatury ok. $800-1000^\circ C$ i powodują przyspieszone wzbogacanie warstwy wierzchniej w węgiel. Po założonym czasie procesu i wyłączeniu zasilania, następuje natychmiastowe hartowanie obrabianych elementów w chłodnym elektrolicie [306-309]. Grubość i struktura uzyskanej warstwy wierzchniej jest zależna od bardzo wielu czynników, w tym m.in. od składu elektrolitu i warunków prądowych procesu. Technologia nawęglania elektrolityczno-plazmowego jest w fazie badań i nie jest stosowana w warunkach przemysłowych.

Obróbka cieplna stali nawęglonej polega na hartowaniu z temperatury właściwej dla rdzenia – wyższej od A_{c3} – i ponownym hartowaniu z temperatury wyższej od A_{c1} , właściwej dla nawęglonej warstwy powierzchniowej (rys. 29). Nowoczesne stale stopowe do nawęglania (odporne na rozrost ziarn austenitu podczas nawęglania) umożliwiają stosowanie jednokrotnego hartowania elementów maszyn bezpośrednio z temperatury nawęglania gazowego, co znacznie upraszcza proces technologiczny (rys. 29a). Przedmioty nawęglone i zahartowane poddaje się niskiemu odpuszczaniu w temperaturze 160-180°C przez 1,5-2 h.

Nawęglanie bez następnego hartowania i odpuszczania jest błędem technologicznym i staje się niecelowe.

Nawęglanie z następnym hartowaniem i niskim odpuszczaniem zapewnia dużą twardość powierzchni obrobionych elementów, dużą odporność na ścieranie i naciski powierzchniowe, znaczną wytrzymałość zmęczeniową. Rdzeń stali po takich operacjach obróbki cieplno-chemicznej i cieplnej wykazuje dużą ciągliwość, sprężystość i odporność na dynamiczne działanie obciążeń [8,10,17].

W celu zapewnienia wymienionych własności **nawęglanie jest stosowane** między innymi w procesach technologicznych kół zębatych, wałków zębatych i z wielowypustami, wałków rozrządu, sworzni tłokowych i kulistych, pierścieni i wałków łożysk tocznych o dużych wymiarach.



Rysunek 29. Schemat obróbki cieplnej stali po nawęglaniu; a – hartowanie bezpośrednie z temperatury nawęglania i niskie odpuszczenie, b – jednokrotne hartowanie z temperatury właściwej dla rdzenia, c – jednokrotne hartowanie z temperatury właściwej dla warstwy powierzchniowej, d – dwukrotne hartowanie z niskim odpuszczeniem

2.4. Azotowanie

Azotowanie polega na nasyceniu warstwy powierzchniowej stali azotem podczas wygrzewania obrabianego przedmiotu przez określony czas w ośrodku zawierającym wolne atomy azotu. Operacja ta jest wykonywana w temperaturze niższej od A_{c1} .

Azotowanie może być:

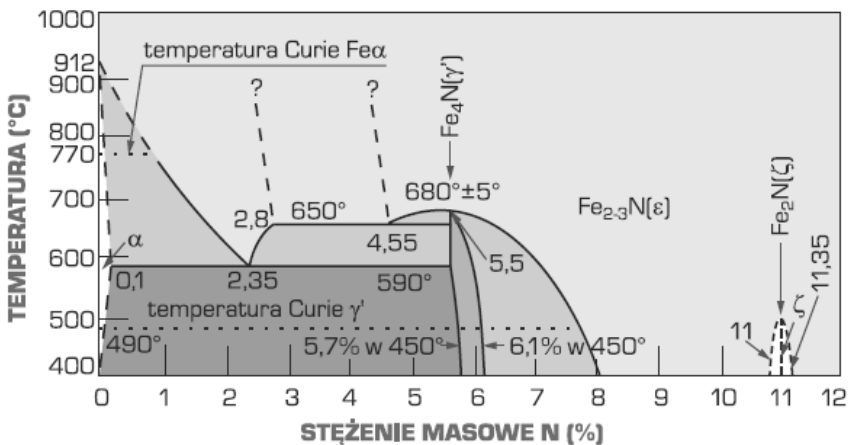
- krótkookresowe, gdy czas jego trwania wynosi od kilkunastu minut do kilku godzin,
- długookresowe, gdy wynosi kilkadziesiąt godzin.

Przy stałej temperaturze azotowania struktura warstw wierzchnich obrabianej stali zależy od czasu tej operacji.

W wyniku azotowania długookresowego na powierzchni stali tworzy się ciągła strefa azotków typu ϵ w stali węglowej $Fe_{2,3}N$, a często węglikoazotków $Fe_2(C,N)_{1-x}$. W sprzyjających warunkach pod strefą azotków ϵ powstaje cienka strefa azotków γ' . Strefa ta przechodzi w wewnętrzną strefę dyfuzyjną ferrytu przesyconego z wydzieleniami azotków γ' i metastabilnych azotków $\alpha''-Fe_{16}N_2$. W stalach stopowych w strefie wewnętrznej występują ponadto bardzo drobne azotki i węglikoazotki, których struktura i ilość zależą od stężenia azotu i pierwiastków stopowych. Morfologia i skład fazowy warstwy azotowanej w stalach zależą od stężenia azotu w poszczególnych strefach [8,10,16,17] (rys. 30).

Strefa azotków i węglikoazotków ϵ decyduje o **odporności na ścieranie** stali węglowych.

W przypadku stali stopowych na własności te wpływa dodatkowo strefa dyfuzyjna. Warstwa



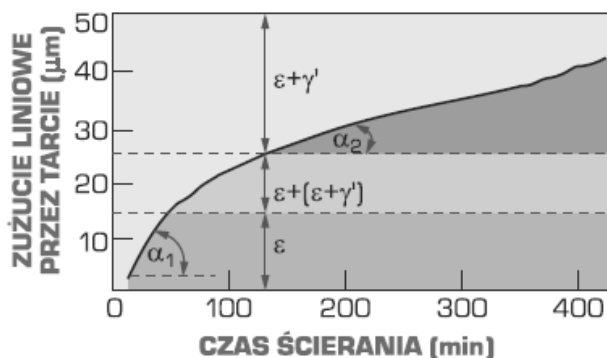
Rysunek 30. Fragment układu równowagi fazowej żelazo-azot (według D.T. Hawkinsa)

azotowana wykazuje największą odporność na ścieranie, gdy jest twarda i nieporowata i gdy jej grubość wynosi 0,020-0,025 mm. Pod względem strukturalnym warstwa taka jest złożona z mieszaniny azotków i węglikoazotków $\epsilon + \gamma'$. W miarę wzrostu czasu azotowania narasta wyłącznie powierzchniowa strefa azotków i węglikoazotków ϵ , porowata i krucha. Jednocześnie następuje przesuwanie się w głąb strefy mieszaniny azotków i węglikoazotków $\epsilon + \gamma'$ o stałej grubości 0,020-0,025 mm, zwartej, bez porów i o dużej twardości 800-1200 HV_{0,05}. Z tego względu warstwy uzyskane w wyniku azotowania krótkookresowego cechują się wysoką odpornością na ścieranie.

W przypadku azotowania krótkookresowego, zwłaszcza stali narzędziowych, w ciągu kilkunastu lub kilkudziesięciu minut, na powierzchni stali nie tworzy się ciągła strefa azotków, lecz jedynie strefa dyfuzyjna ferrytu przesyconego azotem z wydzieleniami azotków i węglikoazotków γ' i α'' [8,10,16,17].

Na rysunku 31 przedstawiono charakterystykę zużycia poszczególnych stref warstwy azotowanej. Kąt nachylenia stycznej do krzywej α charakteryzuje szybkość zużycia. Wyniki tych badań wskazują na największą szybkość zużycia strefy azotków ϵ i najmniejszą – mieszaniny azotków $\epsilon + \gamma'$. Wraz ze zmniejszeniem się stężenia azotu w warstwie azotowanej w kierunku rdzenia zmniejsza się twardość tej warstwy (rys. 32 i 33). Azotowanie powoduje zwiększenie **odporności stali na korozję** i zmniejszenie współczynnika tarcia. W wyniku azotowania następuje niewielki przyrost wymiarów, o 10^{-3} - 10^{-2} mm.

Azotowanie jest ostatnią operacją w procesie technologicznym. Dlatego azotowaniu poddaje się przedmioty zahartowane i odpuszczone, najkorzystniej w temperaturze wyższej od

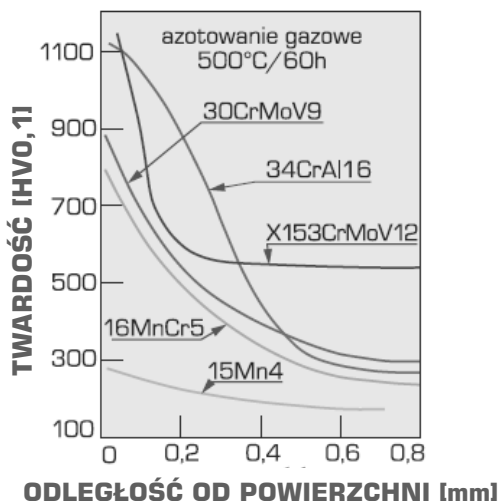


Rysunek 31. Zużycie liniowe w funkcji czasu ścierania stali C45 azotowanej w amoniaku w temperaturze 580°C przez 8 h

temperatury azotowania. W niektórych przypadkach operacja odpuszczania może być połączona z operacją azotowania. Ze względu na małą grubość warstwy azotowanej przedmioty azotowane nie mogą być poddawane szlifowaniu.

Azotowanie jest stosowane do elementów ze stali niestopowych i stopowych, maszynowych i narzędziowych, narażonych podczas pracy na zużycie ściernie, do elementów narażonych na korozję w środowisku wodnym lub wilgotnej atmosfery, a także do narzędzi skrawających. Azotowaniu są poddawane bardzo liczne elementy silników i pomp wytwarzanych w przemyśle lotniczym, okrętowym i motoryzacyjnym, np. wały korbowe, korbowody, tuleje cylindrowe, koła zębate, wałki, tłoki, pierścienie i sworznie tłokowe, cylindry, nurniki pomp. W przemyśle obrabiarkowym azotowanie znalazło zastosowanie np. do śrub pociągowych, wrzecion, kół zębatach, elementów przekładni ślimakowych i sprzęgieł elektromagnetycznych. Do narzędzi poddawanych azotowaniu należą np. matryce kuźnicze, ciągadła i inne narzędzia do obróbki plastycznej, formy do tworzyw sztucznych oraz elementy wtryskarek i wytłaczarek, narzędzia skrawające ze stali szybko tnących, takie jak frezy, wiertła, gwintowniki i narzędzia do obróbki kół zębatach [8,10,16,17].

Azotowanie w proszkach jest stosowane bardzo rzadko. Proszek stosowany do takiego azotowania może zawierać 80% cyjamidu wapniowego $\text{CaC}(\text{CN})$, 15% węgla sodowego Na_2CO_3 , 3% żelazomanganu i 2% węgla krzemu SiC . Temperatura operacji zależy od rodzaju stali oraz wymiarów obrabianego przedmiotu i wynosi 500-600°C. Czas azotowania



Rysunek 32. Rozkład twardości na przekroju warstw naazotowanych w niektórych stalach

w proszkach wynosi zwykle 0,5-10 h w zależności od wymiarów i przeznaczenia obrabianego przedmiotu oraz gatunku stali.

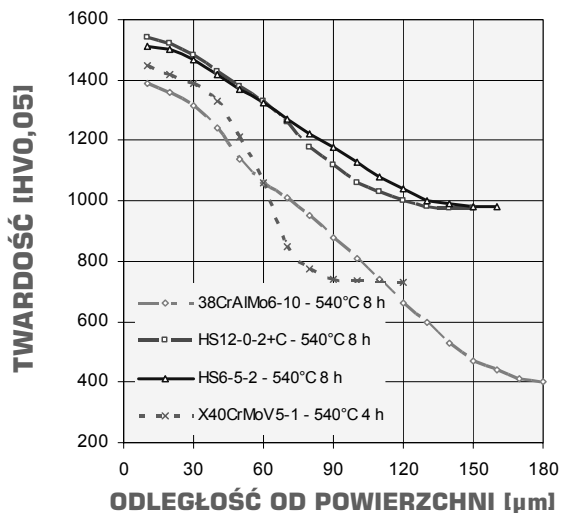
Azotowanie gazowe odbywa się najczęściej w strumieniu zdysocjowanego amoniaku w temperaturze 500-600°C [8,10,17]:



Żelazo działa katalitycznie na przebieg tej reakcji.

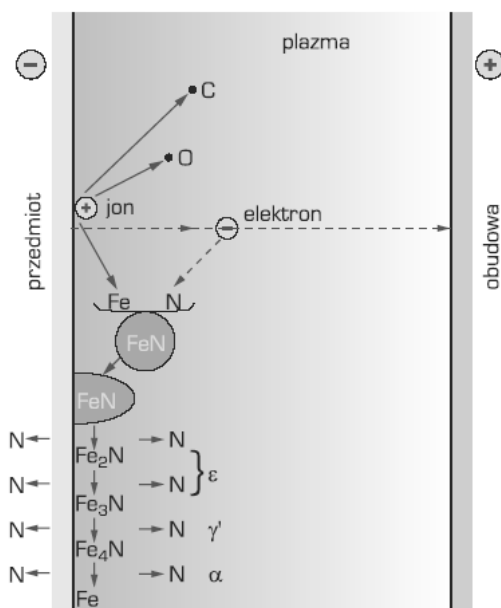
Podczas azotowania gazowego stężenie azotu w warstwie powierzchniowej zmienia się w sposób niekontrolowany. Potencjał atmosfery azotującej utworzonej w wyniku dysocjacji amoniaku może być regulowany przez rozcieńczenie czystym azotem. Umożliwia to kontrolowanie składu warstwy powierzchniowej w stali azotowanej, gdyż w danej temperaturze nasycanie tej warstwy przebiega znacznie wolniej niż podczas azotowania w czystym amoniaku.

Azotowanie plazmowe zwane też jonizacyjnym lub jarzeniowym [37] odbywa się w atmosferze zjonizowanego azotu w urządzeniu składającym się ze szczelnej retorty, pompy próżniowej, urządzenia dozującego gaz oraz zasilacza. Azotowane przedmioty, odizolowane od ścianek retorty, są umieszczane w retorcie, stanowiącej anodę, i podłączone do bieguna ujemnego. Przyłożone napięcie wynosi 0,5-1,5 kV, a ciśnienie azotu lub mieszaniny z wodorem w retorcie jest obniżane do 10^{-2} -1 Pa. Wysokie napięcie powoduje jonizację gazu w wąskiej strefie spadku napięcia przy katodzie (rys. 34). W wyniku zderzeń jonów azotu z powierzchnią



Rysunek 33. Zmiany mikrotwardości wybranych stali narzędziowych i szybko tnących zahartowanych i odpuszczonych a następnie azotowanych gazowo w 540°C [37]

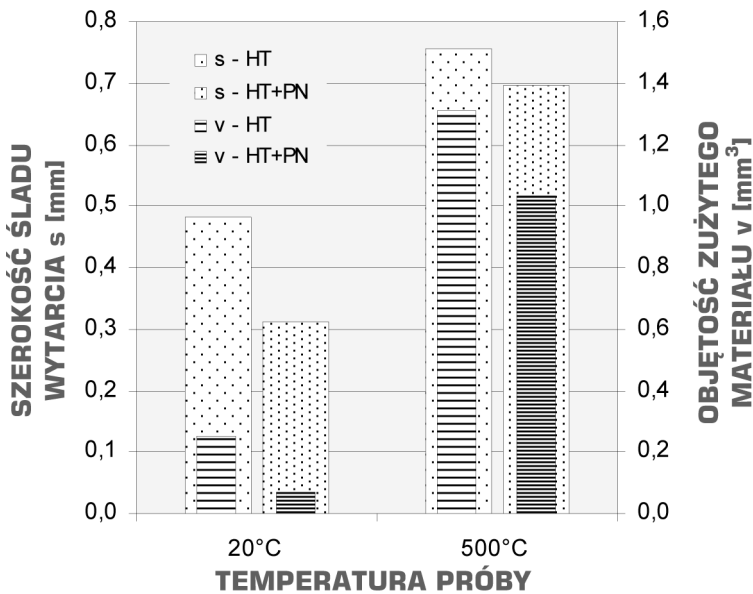
obrabanego przedmiotu wydziela się ciepło, a obrabiany przedmiot nagrzewa do temperatury wystarczającej do azotowania. Atomy żelaza wybite z powierzchni tworzą azotki FeN, ulegające następnie kondensacji na powierzchni metalu i rozkładowi z wykorzystaniem azotu atomowego dyfundującego w głąb metalu. Zjawiska te można regulować przez zmianę napięcia, ciśnienia oraz składu chemicznego gazu. Umożliwia to regulowanie struktury warstwy powierzchniowej i uzyskanie na powierzchni albo ciągłej strefy azotków $\epsilon + \gamma'$, lub samej strefy dyfuzyjnej. Warstwy powierzchniowe wytworzone w tym procesie odznaczają się wysoką odpornością na ścieranie i wytrzymałością zmęczeniową oraz znacznie większą ciągliwością w porównaniu z warstwami uzyskiwanymi podczas azotowania innymi metodami. Azotowanie plazmowe zachodzi już w temperaturze 450°C [310], a zwykle waha się od 450-600°C w czasie od 10 minut do 48 godzin [311-314]. Tę technologię stosuje się do przedmiotów o złożonych kształtach. Azotowaniu plazmowemu poddawane są nie tylko stale martenzytyczne [315-317], austenityczne [318-321], stale typu duplex [322,323], ale również stopy tytanu [324-329], stopy Ni-Ti z efektem pamięci kształtu [330-332], stopy tantalu, niobu [333] oraz stopy magnezu [334]. Do najważniejszych zalet azotowania plazmowego w porównaniu z azotowaniem gazowym zaliczyć można mniejsze zużycie energii, możliwość automatyzowania procesu, zmniejszone zagrożenie dla środowiska, możliwość maskowania obszarów



Rysunek 34. Schemat mechanizmu azotowania plazmowego (według B. Edenhofera)

nie wymagających azotowania, mniejsze zniekształcenie obrabianych przedmiotów, możliwość dokładniejszej regulacji grubości warstwy, niższą temperaturę azotowania (nawet od 375°C), możliwość wytworzenia strefy azotków (tzw. białej) tylko z fazą ϵ lub γ' lub też wytworzenie warstwy naazotowanej bez strefy azotków. Własności tak obrabianych stali przedstawiono na rysunku 35. Do wad należy długi czas procesu i relatywnie duży koszt urządzeń.

Azotowanie w złożach fluidalnych złożonych z sypkiego materiału obojętnego, takiego jak np. piasek odlewniczy, nagrzewanych za pomocą elementów grzejnych do 450-650°C, fluidyzowanych przez ulegający częściowej dysocjacji gazowy amoniak doprowadzany od dołu do nagrzanego złoża, w którym umieszczone są przedmioty poddawane obróbce. Po zakończeniu azotowania obrabiane przedmioty schładza się do 100-400°C w gazach odlotowych, uchodzących ze złoża i następnie spalanych w płomieniu gazu opałowego [335]. Grubość warstwy naazotowanej może wynosić 175 μm [283]. Zaletą tej metody jest większa szybkość przebiegu procesu w porównaniu do azotowania w atmosferach zawierających amoniak w zamkniętych retortach bez złoża fluidalnego oraz wyeliminowanie stosowania toksycznego cyjanku baru i uzyskanie lepszych powierzchni obrabianych otrzymanych innymi metodami azotowania [335].



Rysunek 35. Szerokość pasma wytarcia i objętość usuniętego materiału obrabianej cieplnie (HT) i azotowanej plazmowo (PN) stali narzędziowej stopowej do pracy na gorąco X37CrMoV5-1, w próbie pin-on-disc po 7500 obrotach [37]

2.5. Kompleksowe nasycanie azotem i innymi niemetalami

Coraz szersze znaczenie praktyczne zyskują procesy technologiczne **kompleksowego nasycania azotem i innymi niemetalami**, w tym m.in.:

- węglem,
- tlenem,
- siarką.

Węglazotowanie jest dyfuzyjnym procesem obróbki cieplno-chemicznej, polegającym na jednoczesnym nasycaniu powierzchni stali węglem i azotem w ośrodkach gazowych lub ciekłych, które w istocie jest połączeniem procesów nawęglania i azotowania [8,37]. W zależności od temperatury, procesy te można podzielić na [8,10,16,336]:

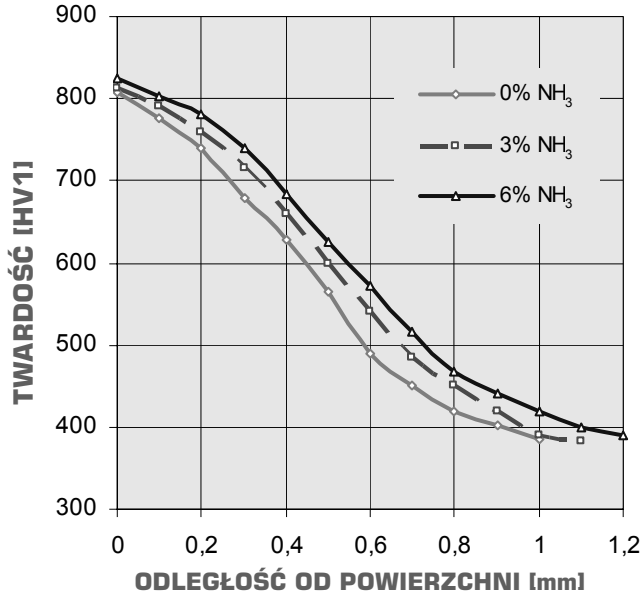
- **wysokotemperaturowe** – w 750-950°C, stosowane powszechnie np. dla elementów konstrukcyjnych w przemyśle samochodowym,
- **niskotemperaturowe** zwane niekiedy azotonawęglaniem – w 450-600°C.

Strukturę warstwy powierzchniowej uzyskanej w wyniku węglazotowania wysokotemperaturowego po następnym hartowaniu i odpuszczaniu, zbliżoną do charakterystycznej dla nawęglania, stanowi martenzyt drobnolistwowy z niewielkim udziałem austenitu szczątkowego. Niedopuszczalne są wydzielenia węglików w postaci ziarnistej lub siatki na granicach ziarn austenitu pierwotnego, a także występowanie bainitu w warstwie powierzchniowej. Optymalne stężenie węgla w warstwie powierzchniowej, zapewniające wystąpienie pożądanej struktury, wynosi 0,7-0,8%, a azotu 0,2-0,3%.

Elementy poddane węglazotowaniu wysokotemperaturowemu obrabia się cieplnie w taki sam sposób jak przedmioty nawęglane. Strukturę rdzenia stali prawidłowo węglazotowanej wysokotemperaturowo stanowi martenzyt lub bainit, nie zaś struktura bainityczno-ferrytyczna.

Warstwy powierzchniowe uzyskane w wyniku węglazotowania niskotemperaturowego mają budowę zbliżoną do warstw azotowanych. W zewnętrznej monofazowej strefie ϵ występują jednak węglikoazotki. Warstwy węglazotowane niskotemperaturowo i azotowane różnią się stężeniem węgla. W odróżnieniu od azotowania, podczas węglazotowania i azotonawęglania węgiel dyfunduje do strefy węglikoazotków ϵ zarówno z ośrodka nasycającego, jak i z rdzenia stalowego. Strefa węglikoazotków ϵ uzyskana w wyniku węglazotowania charakteryzuje się mniejszą twardością i odpornością na ścieranie od warstw otrzymanych podczas azotowania.

Węglazotowanie gazowe wysokotemperaturowe najczęściej jest wykonywane we wzbogaconej atmosferze endotermicznej. Gazami wzbogacającymi może być mieszanina 1-8% amoniaku oraz 1-4% propanu lub 3-10% gazu ziemnego [8,16,37]. Na rysunku 36 przedstawiono rozkład twardości na powierzchni stali 18CrMnTi4-4 węglazotowanej gazowo w temperaturze 880°C przez 5 godzin i następnie hartowanej z 840°C, w porównaniu ze stalą poddaną nawęglaniu.



Rysunek 36. Rozkład twardości na powierzchni stali 18CrMnTi4-4 węglazotowanej gazowo w 880°C przez 5 godzin i następnie hartowanej z 840°C, w porównaniu ze stalą poddaną nawęglaniu [37]

Innymi środkami wykorzystywanymi do węglazotowania gazowego są ciekłe związki organiczne zawierające azot, a w szczególności trójetanoloamina ($C_2H_4OH)_3N$. W wyniku jej rozkładu w temperaturze procesu w skład atmosfery gazowej wchodzi tlenek i dwutlenek węgla, wodór, metan i cyjanowodór. Zastosowanie znajduje również mieszanina terpentyny, etanolu, acetonu i pirydyny w stosunku 4 : 3 : 3 : 2.

Niskotemperaturowe węglazotowanie gazowe wykonuje się w atmosferach wytworzonych z amoniaku oraz gazu nawęglającego lub ciekłych węglowodorów. Przykładowo atmosferami węglazotującymi mogą być mieszaniny zawierające 50% amoniaku i 50% metanu, 50% amoniaku i 50% gazu endotermicznego lub 33% amoniaku i 67% gazu egzotermicznego.

Węглоazotowanie niskotemperaturowe odbywa się najczęściej w temperaturze 560-580°C przez 2-5 h [337,338]. W czasie procesu przebiegają reakcje:



oraz dysocjacja amoniaku, umożliwiające następną adsorpcję i dyfuzję atomów węgla i azotu w głąb stali.

Węглоazotowanie kąpielowe ma obecnie zmniejszające się znaczenie ze względu na silne toksyczne oddziaływanie stosowanych kąpeli solnych. Wysokotemperaturowe węглоazotowanie kąpielowe wykonuje się bowiem w temperaturze 750-850°C w mieszaninie soli cyjanowych, np. NaCN, z solami obojętnymi, np. NaCl lub Na₂CO₃.

Niskotemperaturowe węглоazotowanie kąpielowe odbywa się zwykle w roztopionych mieszaninach cyjanoków i cyjanianów, które w podwyższonej temperaturze rozpadają się, dostarczając wolnych atomów azotu i węgla. Udział cyjanianu w kąpeli powinna wynosić ponad 42% w celu zapewnienia optymalnych warunków azotowania. Azot atomowy i węgiel o niewielkim stężeniu, powstające w wyniku rozkładu cyjanianu, dyfundują jednocześnie do powierzchniowej warstwy stali. Rozpadający się cyjanian powinien być uzupełniany. Niekorzystny wpływ na strukturę warstwy powierzchniowej wywiera żelazo przedostające się do kąpeli i tworzące Na₂Fe(CN)₆ w postaci kruchej i porowatej strefy pośredniej. Można temu zapobiec przez zastosowanie tygli tytanowych i stałą renowację częściowo zużytej kąpeli. Temperatura niskotemperaturowego węглоazotowania kąpielowego wynosi ok. 570°C, a czas trwania procesu – od kilkunastu minut do trzech godzin [8,10,17].

Węглоazotowanie plazmowe zwane też jonizacyjnym lub jarzeniowym wykonuje się w zbiorniku próżniowym w zakresie ciśnień 1-10 hPa i temperatury 350-650°C. Obrabiany przedmiot stanowi biegun ujemny wyładowania jarzeniowego czyli katodę i odizolowany jest od zbiornika stanowiącego dodatni biegun wyładowania czyli anodę. Pod wpływem przyłożonego napięcia 400-1500 V występuje wokół katody wyładowanie jarzeniowe, powodujące uaktywnienie atmosfery oraz powierzchni obrabianego przedmiotu na drodze bombardowania jonowego. W zależności od składu atmosfery i udziału zawartego w niej azotu uzyskuje się różne struktury warstw. Jeśli w atmosferze oprócz związków azotu występują też związki węgla, to uzyskana warstwa składa się z przypowierzchniowej strefy węглоazotków oraz położonej poniżej strefy azotowania wewnętrznej złożonej z roztworu azotu w ferrycie, z azotkami γ' (Fe₄N) oraz azotkami dodatków stopowych takich jak Al, Cr, Mo, W, V, Ti

zawartych w stali. Tak wytworzone warstwy charakteryzują się wysoką twardością, co w warunkach tarcia tocznego lub ślizgowego nie jest jednak korzystne, gdyż prowadzi do intensywnego zużycia powierzchni w wyniku ścierania nierówności, co występuje np. na powierzchniach obrobionych w ten sposób zębów współpracujących kół zębatych [339-342]. Wadą jest również obniżona odporność warstw na zatarcie i korozję, w szczególności warstwy naazotowanej zbudowanej jedynie ze strefy azotowania wewnętrznego lub z monofazową strefą przypowierzchniową azotków. Ponadto warstwy te odznaczają się niską emisyjnością cieplną, co powoduje silne nagrzewanie się powierzchni, zwłaszcza narzędzi skrawających z dużymi szybkościami. Wadom tym zapobiega się przez wytworzenie strefy tlenków na powierzchni warstw azotowanych [339]. Przy relatywnie najmniejszym udziale związków azotu w atmosferze węglaozotującej, uzyskana warstwa składa się wyłącznie ze strefy azotowania wewnętrznego, będącej roztworem azotu w ferrycie z azotkami γ' (Fe_4N) oraz azotkami dodatków stopowych. Przy zwiększonym udziale związków azotu w atmosferze uzyskana warstwa azotowana składa się ze strefy przypowierzchniowej azotków γ' oraz ze strefy azotowania wewnętrznego utworzonej tak jak uprzednio z roztworu azotu w ferrycie, z azotkami γ' (Fe_4N) oraz azotkami dodatków stopowych zawartych w stali.

Tlenoazotowanie jest wykonywane w atmosferze składającej się z częściowo zdysocjowanego amoniaku i pary wodnej [37]. Tlenoazotowanie wykonuje się w retortach pieców, głównie wgłębnych, typowo używanych do obróbki cieplnej, do których doprowadza się mieszaninę amoniaku i pary wodnej lub wody, względnie wodę amoniakalną. Proces jest czaso- i pracochłonny, a ponadto wymaga dodatkowego urządzenia, tak zwanego przepustu gazów odlotowych, w celu zapobieżenia zanieczyszczeniu otoczenia amoniakiem [343]. Na powierzchni stali następuje adsorpcja tlenu i azotu atomowego. W warstwie tlenoazotowanej występuje zewnętrzna strefa tlenków Fe_3O_4 lub Fe_2O_3 (w stalach szybko tnących $\text{FeO}\cdot\text{WO}_4$), a pod nią strefy bogate w azot. Struktura stref wzbogaconych w azot jest taka sama jak w przypadku azotowania w czystym amoniaku. Ze względu na mniejsze stężenie azotu nie tworzy się jednak ciągła monofazowa strefa azotków ϵ . Tlenoazotowanie stosuje się do narzędzi skrawających – np. frezów, przepychaczy, przeciągaczy, wiertel i gwintowników, oraz do narzędzi do obróbki plastycznej, takich jak wykrojniki i matryce do pracy na gorąco. W procesie tlenoazotowania wytwarza się również warstwy wierzchnie na stalach austenitycznych przeznaczonych np. do zastosowań w medycynie [344-347].

Tlenoazotowanie w złożu fluidalnym ziarnistego węgla, fluidyzowanym powietrzem z oddzielnym dodawaniem do złoża amoniaku, aczkolwiek możliwe do zastosowania, cechuje się szybkim ścieraniem się ziarn węgla w złożu i wynikającym stąd pyleniem i brudzenie przedmiotów poddawanych takiej obróbce cieplno-chemicznej. Ponadto ze względu na dodawanie amoniaku do złoża, atmosfera tlenoazotująca ma zróżnicowany skład w różnych miejscach złoża, a uchodzący z nad złoża amoniak powoduje zanieczyszczanie środowiska. Według innego sposobu tlenoazotowanie powierzchni przedmiotów metalowych wykonuje się w złożu nagrzanego, sypkiego, odpornego na ścieranie, nie pyłącego i nie brudzącego materiału obojętnego, takiego jak np. piasek odlewniczy, sfluidyzowanego mieszaniną amoniaku z powietrzem, przy czym amoniak w nagrzanym złożu ulega częściowej konwersji z tlenem zawartym w powietrzu z doprowadzanej mieszaniny i tworzy atmosferę tlenoazotującą [343]. Zaletą tego sposobu w porównaniu z tlenoazotowaniem w retortach jest szybki rozruch ze względu na dużą przewodność cieplną materiału sfluidyzowanego, szybkie nagrzanie wsadu i krótszy czas procesu ze względu na intensywne przenoszenie ciepła i wzmaganie procesów adsorpcyjnych w złożu sfluidyzowanym, wyeliminowanie czynności zamykania, otwierania i płukania retorty, umożliwienie równoczesnego poddawania obróbce różnych wsadów w różnym czasie z załadowaniem i wyładowaniemżądanego przedmiotu w dowolnej chwili, uzyskanie większej równomierności rozkładu temperatury tlenoazotowania w złożu materiału sypkiego, niż w retortach, ze względu na własności złoża do wyrównywania temperatury, a ponadto wykorzystanie ciepła spalania części amoniaku do grzania wsadu [343].

Siarkoazotowanie polega na jednoczesnym nasycaniu powierzchni stali siarką i azotem. Proces ten odbywa się w atmosferze amoniaku z dodatkiem siarkowodoru w ilości 0,1-1%. W warstwie siarkoazotowanej występuje ciągła cienka strefa zewnętrzna siarczków żelaza FeS i Fe₂S, a pod nią strefy bogate w azot o strukturze zbliżonej do warstw azotowanych. W strefie monofazowej azotków ε występują dyspersyjne siarczki FeS i Fe₂S. Metoda niskotemperaturowego elektrolitycznego siarkowania w kąpeli złożonej z 80% rodanku potasowego, 15% rodanku sodowego oraz 5% Na₂S₂O₃. W wyniku ukształtowania warstwy wierzchniej stali bogatej w siarkę i azot tą metodą zapewniono wzrost trwałości narzędzi poddanych obróbce pomiędzy 10 a 400%. Warstwy siarkoazotowane cechuje wysoka odporność na zatarcie, przy nieco mniejszej od warstw azotowanych odporności na zużycie i wytrzymałości zmęczeniowej, stąd siarkoazotowanie znalazło zastosowanie do elementów maszyn i narzędzi szczególnie narażonych na zatarcie.

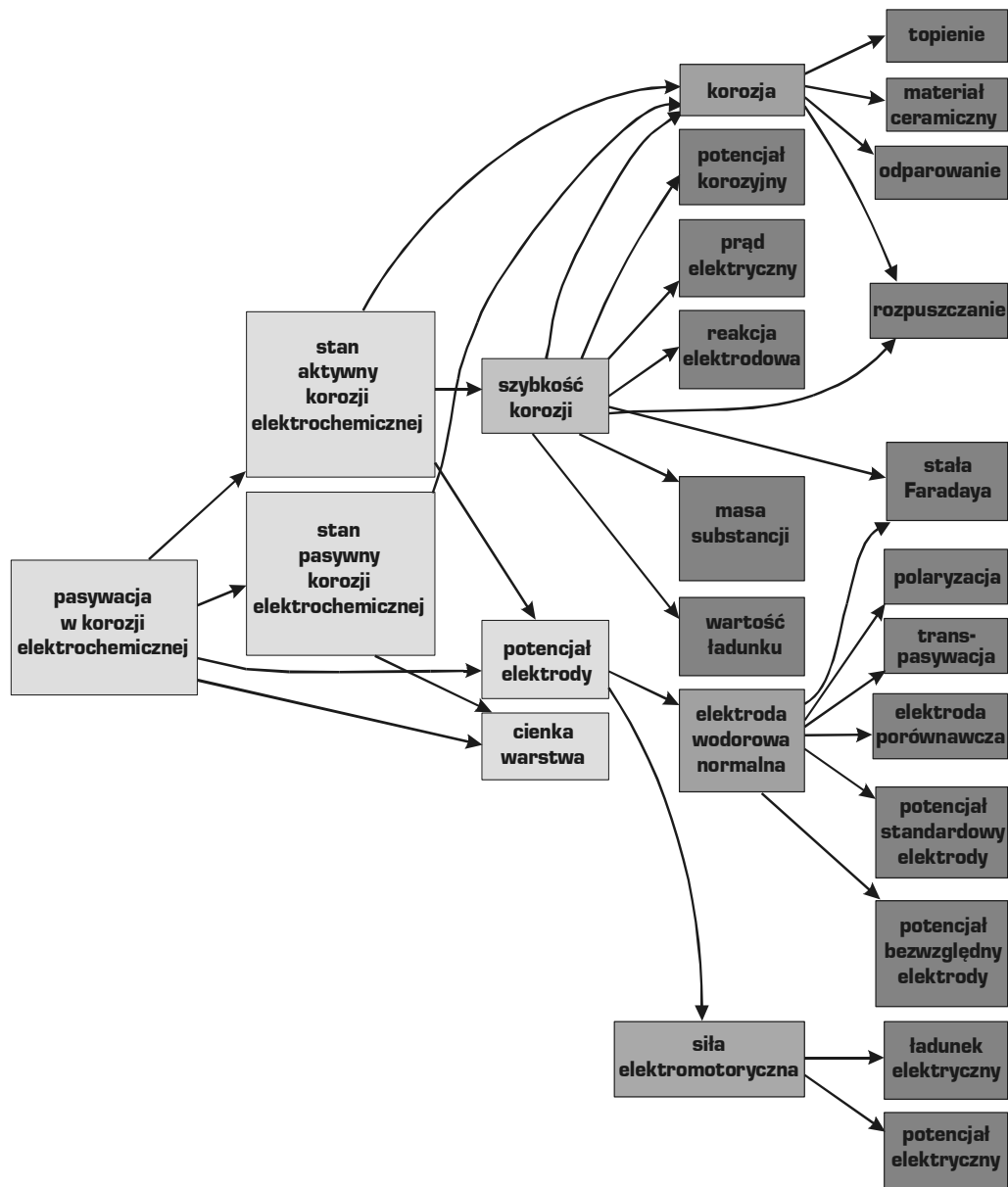
2.6. Pasywacja

Pasywacja jest związana z przejściem aktywnej chemicznie powierzchni materiału inżynierskiego, najczęściej metalowego, ale także np. krzemu, w stan nieaktywny lub o mniejszej aktywności chemicznej lub elektrochemicznej zwany pasywnym (stąd powszechnie stosowana nazwa procesu), związany z powstawaniem cienkich warstw powierzchniowych, w wyniku reakcji chemicznych danego materiału z otoczeniem (powietrzem, wodą lub innymi gazami i cieczami), w efekcie tego zapobiegających dalszej korozji danego materiału inżynierskiego, często odpowiednio gazowej lub elektrochemicznej. O pasywacji jest mowa, gdy powłoka ta jest całkowicie odporna na dalsze reakcje z tym środowiskiem i jednocześnie na tyle szczelna, że stanowi barierę ochronną dla ewentualnej korozji od- i dordzeniowej. Zjawisko to może mieć charakter naturalny [37].

Zwykle zjawiska pasywacji polegają na spontanicznym tworzeniu twardych i nietaktywnych chemicznie warstw lub cienkich powłok tlenków lub azotków o grubości kilku nanometrów, które przylegając do powierzchni metali zapobiegają korozji, co ilustruje schemat zawarty na rysunku 37 [348]. W powietrzu zjawiska pasywacji dotyczą niemal wszystkich metali, z wyjątkiem metali szlachetnych, a do najlepszych przykładów należą aluminium, cynk, tytan, ale także krzem, który jest niemetalem. Przykładem naturalnej pasywacji może być odporność na czynniki atmosferyczne niektórych metali niebędących metalami szlachetnymi, np. powstawanie patyny na podłożu miedzianym. Przedmiotem zainteresowań niniejszego rozdziału są jednak procesy technologiczne, wykonywane w skali technicznej, dla osiągnięcia zamierzonych celów związanych z kształtowaniem struktury i własności materiałów inżynierskich. Celem tych działań jest zapobieganie korozji, ze względów konstrukcyjnych, a także estetycznych.

W przypadku metali i ich stopów, stan pasywny jest osiągany, gdy własności elektrochemiczne metali lub stopów złożonych z takich metali, cechujących się ujemnym potencjałem elektrodowym o dużej aktywności w szeregu napięciowym, osiągają w wyniku tego procesu analogiczne własności odpowiadające metalom szlachetnym lub mniej aktywnym. Metale lub stopy pasywne ulegają w bardzo małym stopniu korozji elektrochemicznej. Do metali tych należą np. chrom, nikiel, molibden, a stopami pasywnymi są np. stale stopowe odporne na korozję i stop niklu z miedzią, zawierający 70% Ni i 30% Cu. W celu pasywacji wielu metali i ich stopów wykorzystuje się roztwory wodorotlenków, stosowanych do wytworzenia trudno rozpuszczalnych związków, w tym m.in. chromianów, molibdenianów, azotanów.

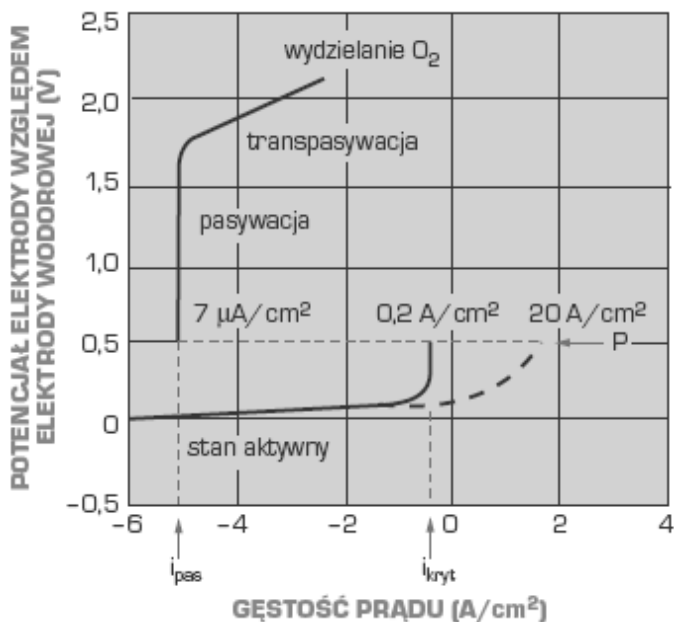
Teoria warstwy tlenkowej zakłada, że o pasywności metali decyduje szczelna warstwa tlenków lub innych związków, tworząca się na powierzchni metalu i oddzielająca go od środowiska korozyjnego, uniemożliwiająca dyfuzję produktów korozji w głąb metalu.



Rysunek 37. Schemat zjawisk i mechanizmów decydujących o tworzeniu warstw pasywnych na powierzchni materiałów metalowych [348]

Adsorpcyjna teoria pasywacji zakłada, że metal pasywny jest pokryty zaadsorbowaną chemicznie warstwą, np. tlenu, podwyższającą nad napięcie anodowe. Warstwa taka nie stanowi bariery uniemożliwiającej dyfuzję.

Pasywację metali i stopów charakteryzuje **potencjostatyczna krzywa polaryzacji**, uzyskiwana w potencjostacie, określająca zależność prądu polaryzacji i potencjału elektrody z badanego metalu względem wzorcowej elektrody odniesienia. Przykładowo – potencjostatyczną krzywą polaryzacji anodowej żelaza w jednonormalnym wodnym roztworze kwasu siarkowego przedstawiono na rysunku 38. Przy potencjale niższym od potencjału pasywacji P żelazo Fe jest aktywne, korodując anodowo do Fe^{3+} . Zwiększenie potencjału do wartości P , której odpowiada krytyczna gęstość prądu i_{kryt} , powoduje skokowe zmniejszenie gęstości prądu do wartości odpowiadającej gęstości prądu pasywacji i_{pas} . Dalsza zmiana potencjału do wartości równowagowej, ok. 1,7 V, nie powoduje zmiany gęstości prądu, a produktem korozji są jony Fe^{3+} w związkach w postaci cienkiej warstwy pasywnej. Znaczne zwiększenie potencjału elektrody ponad wartość równowagową, o tzw. nad napięcie wydzielania tlenu, powoduje zwiększenie wydzielania tlenu, co jest związane z szybkością korozji znacznie większą niż przy mniejszym potencjale elektrody. Zjawisko takie jest nazywane **transpasywacją**.

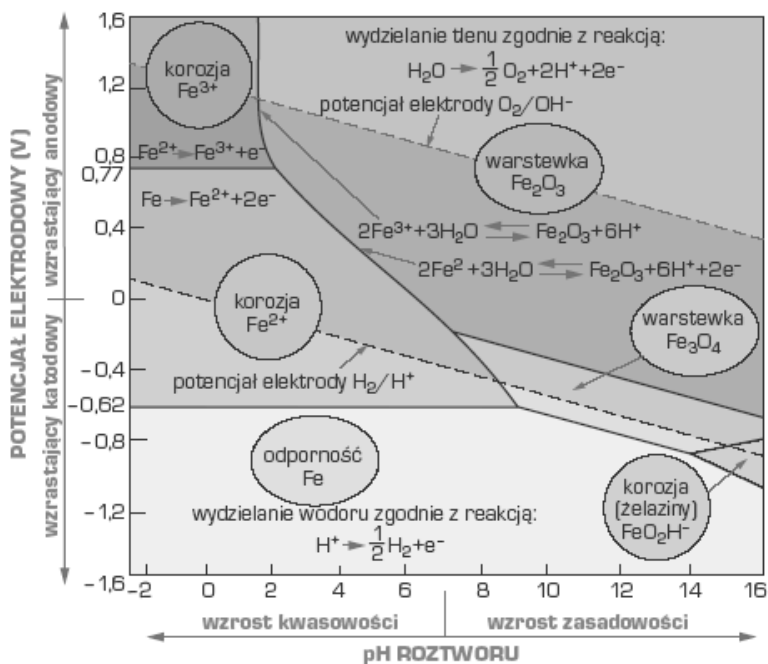


Rysunek 38. Potencjostatyczna krzywa polaryzacji anodowej żelaza w jednonormalnym roztworze H_2SO_4 (według K. Bonkoöffera)

Rodzaj związków stechiometrycznych, które mogą tworzyć się w wyniku korozji elektrochemicznej w różnych warunkach, umożliwiając m.in. pasywację metali, podają **wykresy PKR** zależności reakcji korozyjnych R od potencjału P i kwasowości elektrolitu K . Ponieważ wykresy te mają charakter termodynamiczny, nie informują o szybkości procesów korozyjnych, określając tylko warunki, w których mogą one zachodzić. Na rysunku 39 podano taki wykres dla żelaza. Linie na wykresie oznaczają odpowiednie reakcje. Niektóre z powstających związków, widocznych na tym wykresie, w tym Fe_2O_3 i Fe_3O_4 , sprzyjają powstawaniu warstw pasywnych na powierzchni żelaza i jego stopów.

Na rysunku 40 porównano własności eksploatacyjne wiertel krętych ze stali HS6-5-2 po zahartowaniu i odpuszczaniu poddanych pasywacji w parze wodnej (P), z wiertłami azotowanymi plazmowo (PN), siarkoazotowanymi i azotowanymi próżniowo (VN), tlenoazotowaniu w złożu fluidalnym (ON) i azotowanych selektywnie (SN).

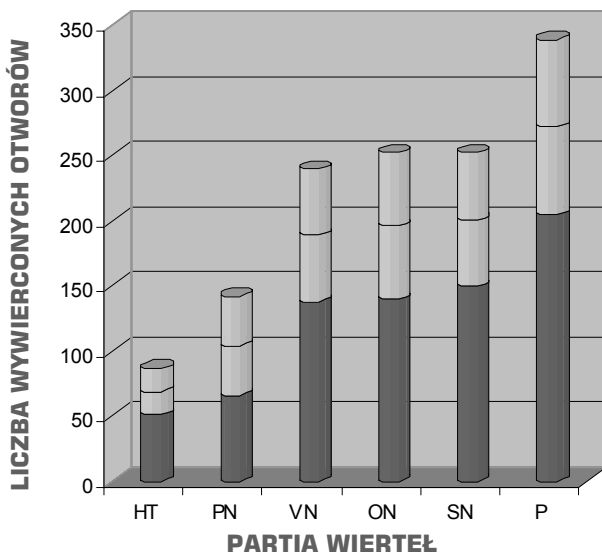
Stopy żelaza, w tym stale, mogą być zabezpieczone przed korozją przez pasywację w wyniku utleniania (j. ang.: *oxidation*) i następną konwersję w kwasie fosforowym i późniejsze zabezpieczenie korozyjne przez odpowiednie powłoki, nie wykluczając malarskich. Ponieważ



Rysunek 39. Wykres PKR (potencjał – kwasowość elektrolitu – reakcje korozyjne) dla żelaza (według M. Pourbaixa)

niepokryte powłoki są rozpuszczalne w wodzie, zalecane jest wytwarzanie na powierzchni związków manganu lub cynku w procesie znanym jako konwersja fosfatów lub tzw. parkerising. Starsze i mniej efektywne procesy to konwersja elektrochemiczna powłok w procesach tzw. czernienia, polegających na wytworzeniu na powierzchni metalu zabarwionej na czarno lub granatowo warstewki tlenków lub bruniowania (z j. wł.: brązowanie), które nadal znajdują zastosowanie m.in. w rusznikarstwie. Stale niestopowe są poddawane pasywacji w ośrodkach alkalicznych.

Stale odporne na korozję, pomimo swego przeznaczenia i odpowiednio ukształtowanej struktury austenitycznej, w pewnym stopniu narażone są jednak na korozję, polegającą m.in. na reakcji utleniania niektórych atomów żelaza na granicach ziarn podczas szlifowania (j. ang.: *rouging*). W takich przypadkach proces czyszczenia powierzchni polega na przemywaniu wodorotlenkiem sodu i kwasem cytrynowym, następnie kwasem azotowym o stężeniu 20% w temperaturze ok. 50°C, z końcowym przepłukaniem wodą, w wyniku czego przywrócona zostaje warstwa pasywna, a tlenki powstałe podczas spawania lub zabrudzenia są usuwane [349]. Wyplukanie przez 40-60 min w roztworze kwasu azotowego i następne przemycie wodą zapewni również pasywację tych stali.



Rysunek 40. Porównanie własności eksploatacyjne wiertel krętych ze stali HS6-5-2 po zahartowaniu i odpuszczaniu poddanych pasywacji w parze wodnej (P), z wiertłami azotowanymi plazmowo (PN), siarkoazotowanymi i azotowanymi próżniowo (VN), tlenoazotowaniu w złożu fluidalnym (ON) i azotowanych selektywnie (SN) [37]

Nikiel z kolei może być poddany działaniu fluoru w celu utworzenia pasywnych warstw fluorku niklu, co jest wykorzystywane w technologiach wody i ścieków.

Na powierzchni aluminium w atmosferze powietrza lub tlenu, w naturalny sposób w procesie utleniania powstaje Al_2O_3 , jako spinel tworzący naturalną barierę fizyczną dla następnych procesów utleniania w wielu ośrodkach chemicznych. Z tego powodu zjawisko pasywacji aluminium zostało wykorzystane przy wytwarzaniu wykonanych z niego cystern do przewożenia stężonego kwasu azotowego, który reagując z aluminium tworzy powłokę jako barierę ochronną, uniemożliwiającą dalszą reakcję, a właściwości fizyczne i chemiczne kwasu nie ulegają przy tym zmianie. Niemniej jednak stopy aluminium wykazują słabą odporność na korozję, pomimo uprzedniej pasywacji. Wśród trzech możliwości zaradczych można wymienić:

- pokrywanie aluminium (j. ang.: *alclading*), czyli proces platerowania stopów aluminium cienkimi foliami czystego aluminium,
- powłoki utworzone w wyniku konwersji chromianów (j. ang.: *chromate conversion coatings*) (stosowane także dla stopów cynku, kadmu, miedzi, srebra, magnezu i cyny [350], w zmodyfikowanych procesach [351] w kąpeli kwasu chromowego, znanego jako chrom sześciowartościowy (j. ang.: *hexavalent chromium*), pomimo jego silnej toksyczności,
- anodowanie (j. ang.: *anodising*) w procesie elektrolitycznym powiększania grubości naturalnych warstw tlenków na powierzchni aluminium i jego stopów [352-355] (ale też stopów tytanu, cynku, magnezu, niobu lub tantalu, a także stali), gdzie obrabiane elementy stanowią anodę w obwodzie elektrycznym, stosowane do ochrony przed korozją oraz na zużycie, ale także dla celów estetycznych, zwiększenia przyczepności warstw odblaskowych i dielektrycznych.

W przypadku krzemu mono- lub polikrystalicznego warstwy pasywne Si_3N_4 , SiO_2 lub TiO_2 mogą ograniczać rekombinację powierzchniową, co ma istotne znaczenie dla poprawy efektywności ogniw fotowoltaicznych.

2.7. Dyfuzyjne nasycanie innymi niemetalami

Wśród technologii obróbki cieplno-chemicznej związanych z dyfuzyjnym nasyceniem niemetalami historyczne raczej znaczenie mają procesy **borowania i krzemowania**.

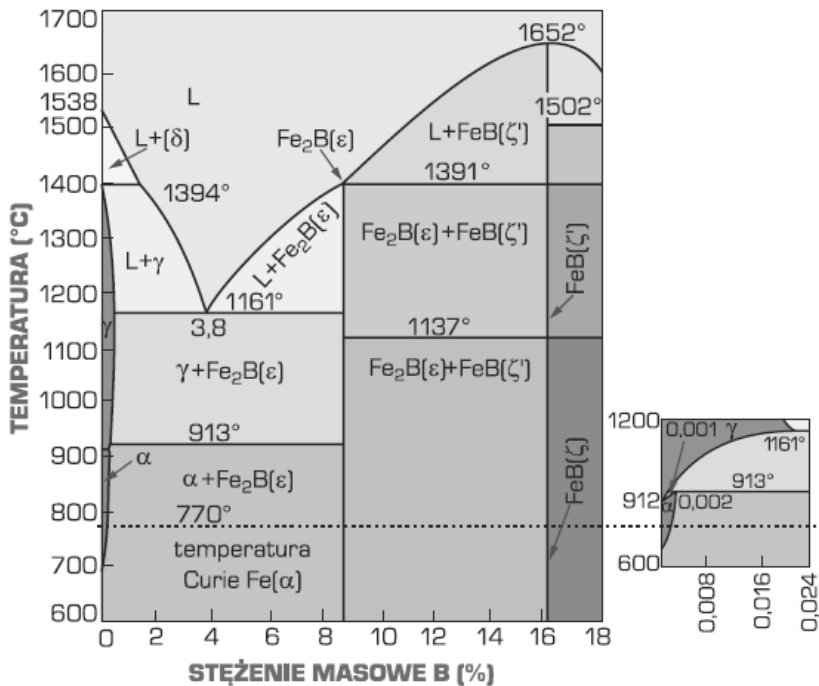
Borowanie polega na dyfuzyjnym nasycaniu warstwy powierzchniowej stali w bor w temperaturze 900-1000°C przez kilka do kilkunastu godzin [37]. Bor zaadsorbowany przez

powierzchnię dyfunduje w głąb stali, tworząc warstwę boroków o budowie iglastej i grubości ok. 0,03-0,15 mm, zależnej od temperatury, metody borowania oraz składu chemicznego stali. W zależności od stężenia boru w warstwie powierzchniowej stali tworzą się boroki Fe_2B i FeB (rys. 41). Naborowane warstwy stali cechują się bardzo dużą twardością, zależną od warunków borowania. Największą twardość, wynoszącą 2000-2400 HV, wykazują warstwy boroku FeB , nieco mniejszą – 1600-2000 HV – Fe_2B .

Borowanie odbywa się najczęściej w **proszkach lub pastach** [37]. Składnikami proszków do borowania są węgiel boru B_4C , czteroboran sodu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{C}_7$ lub amorficzny bor, wypełniacz – zwykle tlenek aluminium – i aktywatory, do których należą chlorek amonowy NH_4Cl , fluorek sodu NaF i fluoroboran potasu KBF_4 .

Proces borowania ułatwiają pasty, szczególnie przydatne podczas obróbki miejscowej. W skład pasty do borowania może wchodzić np. 55% węgliku boru i 45% kriolitu, związanych szkłem wodnym lub klejami organicznymi.

Borowanie kąpielowe jest wykonywane w roztopionym czteroboranie sodu z dodatkiem węgliku boru i chlorku sodu.

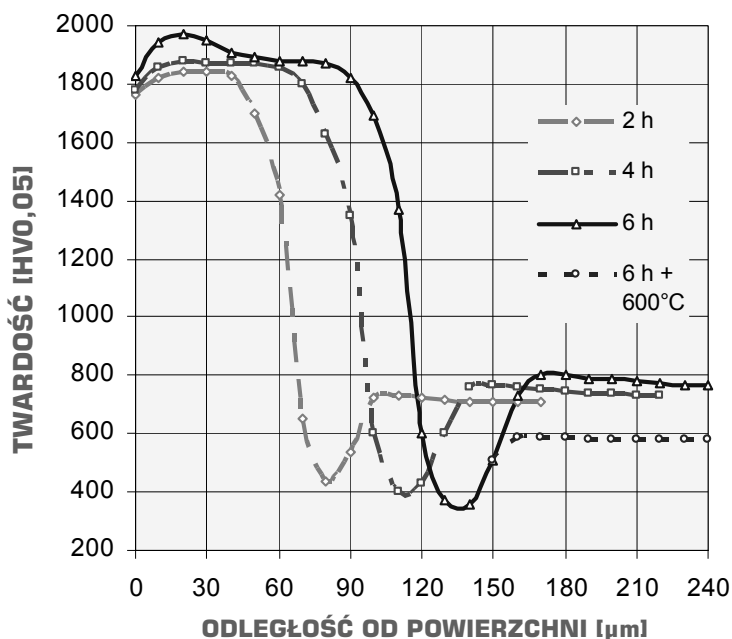


Rysunek 41. Fragment układu równowagi fazowej żelazo-bor (według A.R. Mardera)

Borowanie gazowe odbywa się w atmosferze stanowiącej mieszaninę dwuborowodoru B_2H_6 lub trójchlorku boru BCl_3 z gazem nośnym, którym jest wodór, argon lub azot. Nie znalazło ono szerszego zastosowania ze względu na toksyczność, wybuchowość i korozyjne działanie atmosfer borujących.

Stal naborowana jest poddawana **obróbce cieplnej** polegającej na hartowaniu i niskim odpuszczaniu. Elementy z niektórych stali stopowych można hartować bezpośrednio z temperatury borowania. Na rysunku 42 przedstawiono przykładowo rozkład mikrotwardości warstwy powierzchniowej stali X40CrMoV5-1 naborowanej w $1030^\circ C$ przez 2-4 godziny i bezpośrednio zahartowanej i dwukrotnie odpuszczonej w $600^\circ C$.

Krzemowanie polega na dyfuzyjnym nasyceniu warstwy powierzchniowej stali w krzem w temperaturze $800-1000^\circ C$ przez kilkadziesiąt minut do kilkunastu godzin w proszkach lub pastach złożonych np. z żelazokrzemu (75% obj.), szamotu (20%) i chlorku amonu NH_4Cl (5%) albo w złożu fluidalnym złożonym np. z proszków krzemu (10%), Cu_2O (0,2%) AlF_3 (1%) i korundu (Al_2O_3) – reszta [356]. Wykorzystanie złożów fluidalnych może znacząco zintensyfikować proces krzemowania stali. Ponadto krzemowanie w złożach fluidalnych z dodatkiem



Rysunek 42. Rozkład mikrotwardości warstwy powierzchniowej stali X40CrMoV5-1 naborowanej w $1030^\circ C$ przez 2-4 godzin i bezpośrednio zahartowanej i dwukrotnie odpuszczonej w $600^\circ C$ [37]

Cu_2O obniża kruchość i zmniejsza porowatość wytworzonej warstwy, a także podwyższa odporność na zużycie, na oddziaływanie wysokiej temperatury i odporność korozyjną, co wskazuje na interesujące nadal perspektywy wykorzystania tej technologii dla stali narażonych na korozję i zużycie w podwyższonej temperaturze [356].

Poprzez krzemowanie w temperaturze 1000°C przez 5 godzin w piecu kwarcowym w zamkniętych węglowych tyglach ze sproszkowanym krzemem w niskiej próżni, można znacznie podwyższyć odporność na utlenianie stopów TiAl zawierających 48% Al i złożonych z faz międzymetalicznych $\gamma\text{-TiAl}$ i $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, przez wytworzenie na powierzchni warstwy Ti_5Si_3 o grubości zależnej od temperatury krzemowania oraz bardzo cienkiej warstwy bogatej w krzem. Stop ten krzemowany w tych warunkach charakteryzuje się bardzo wysoką odpornością na cykliczne utlenianie w temperaturze 850°C przez 350 godzin w atmosferze mieszanki gazów 10% O_2 + 7% CO_2 + 6% H_2O + reszta N_2 [357].

2.8. Metalizowanie dyfuzyjne

Metalizowanie dyfuzyjne polega na dyfuzyjnym nasycaniu metalami, takimi jak chrom, aluminium lub cynk, rzadziej wanad, molibden, wolfram lub tytan, albo niekiedy na jednoczesnym nasycaniu dwoma różnymi metalami, np. chromem i aluminium (chromoaluminowanie), lub chromem i wolframem (chromowolframowanie), powierzchniowej warstwy obrabianych elementów ze stali lub żeliwa, w ośrodkach stałych, ciekłych lub gazowych. Warstwy metalizowane dyfuzyjnie cechują się dobrą przyczepnością, jako warstwy wierzchnie i nie wykazują nadmiernej porowatości, a ponadto bardzo wysoką twardością i w zależności od pierwiastka nasycającego przykładowo także podwyższoną odpornością na ścieranie (warstwy chromowane na stali wysokowęglowej), zwiększoną odpornością na utlenianie w podwyższonej temperaturze (warstwy aluminiowane) lub podwyższoną odpornością na korozję (warstwy chromowane na stali niskowęglowej). Warstwy metalizowane dyfuzyjnie charakteryzują się strukturą odpowiadającą układom równowagi żelazo-pierwiastek nasycający. W przypadku aluminiowania struktura warstwy wierzchniej składa się z prawie czystego aluminium na powierzchni, nieco w głąb z kruchych faz pośrednich i fazy α , będącej roztworem stałym aluminium w żelazie, najbliższej rdzenia. Ponieważ dyfuzja atomów metali w żelazie jako pierwiastków różnowęzłowych przebiega znacznie wolniej niż międzywęzłowych atomów węgla lub azotu, metalizowanie dyfuzyjne wymaga długotrwałego wygrzewania przez kilka do

kilkunastu godzin w temperaturze 1000-1200°C. W przypadku metalizowania w ośrodku stałym w tej temperaturze w wyniku reakcji między składnikami ośrodka, którym jest mieszanina sproszkowanego żelazostopu, np. żelazochromu lub żelazoaluminium i salmiaku NH_4Cl , powstaje lotny chlorek danego metalu, np. odpowiednio CrCl_3 lub AlCl_3 , który ulega dysocjacji przy zetknięciu się z metaliczną powierzchnią obrabianych elementów, a wolne atomy danego metalu nasycającego dyfundują następnie w głąb stali lub żeliwa, tworząc warstwę dyfuzyjną [358]. W przypadku metalizowania kąpielowego, stosowanego głównie dla aluminiowania i cynkowania stali, obrabiany element jest zanurzany w roztopionym metalu nasycającym (porównaj rozdz. 4.2), natomiast w przypadku metalizowania gazowego ośrodkiem nasycającym są lotne chlorki odpowiednich metali.

Chromowanie dyfuzyjne polega na nasycaniu warstwy powierzchniowej stali chromem w temperaturze 900-1050°C przez kilka do kilkunastu godzin. Chromowanie w ośrodkach stałych przebiega w sproszkowanej mieszaninie chromu lub żelazochromu z tlenkiem aluminium oraz aktywatorami, najczęściej chlorkiem lub jodkiem amonu. Chromowanie kąpielowe odbywa się w stopionych solach, np. chlorkach chromu zawierających chrom, zmieszanych z solami obojętnymi, np. BaCl_2 lub NaCl . Chromowanie gazowe jest wykonywane w atmosferze gazowej zawierającej związek chromu, utworzonej w wyniku reakcji wymiany, redukcji lub dysocjacji halogenków chromu wymieszanych z obojętnym gazem nośnym, np. azotem lub argonem. Prowadzone są także badania wytwarzania warstw wierzchnich wzbogaconych w chrom metodą elektrolityczno-plazmową [359]. Elementy do chromowania są przygotowywane na gotowo. Po zakończeniu chromowania poddaje się je obróbce cieplnej, zapewniającej odpowiednie własności rdzenia. Warstwy powierzchniowe wytworzone w wyniku chromowania dyfuzyjnego zawierają węgliki $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ i $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ niekiedy także węglikoazotki $(\text{Cr,Fe})_2(\text{C,N})$. Pod strefą węglików w warstwie wierzchniej występuje strefa zubożona w węgiel. Grubość warstwy węglików chromu wynosi 0,005-0,04 mm, a jej twardość ok. 1500 HV. Chromowaniu dyfuzyjnemu są poddawane niektóre narzędzia do pracy na zimno i na gorąco, narzędzia tnące, skrawające i pomiarowe, formy do odlewania pod ciśnieniem, narzędzia do szkła i tworzyw sztucznych, a także elementy maszyn, np. w łańcuchach Galla, sprężyny.

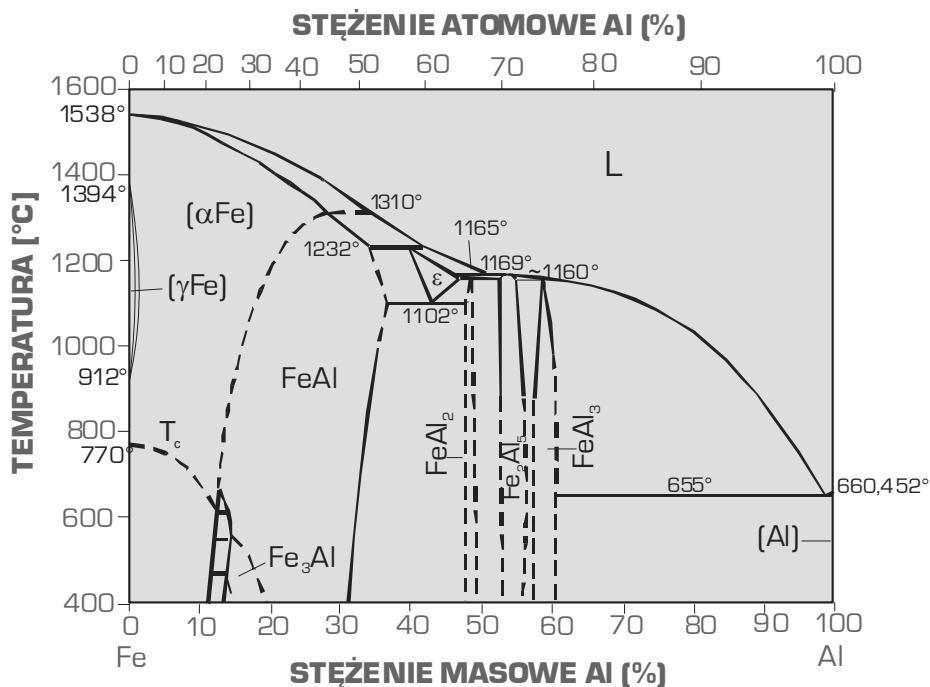
Chromowanie próżniowe wykonuje się pod obniżonym ciśnieniem w podwyższonej temperaturze w parach aktywnego chromu, których źródłem jest rozdrobniony metaliczny chrom i/lub żelazo-chrom o wielkości ziarna od 0,05-5,0 mm zależnej od temperatury procesu.

Nagrzewanie obrabianych elementów i źródła par chromu do temperatury wygrzewania wykonuje się w próżni dynamicznej 10^{-2} - 10^{-3} Pa, a wygrzewanie odbywa się w 950-1300°C przez 1-30 godzin w próżni statycznej 10^{-1} -1 Pa. Chłodzenie obrabianych elementów następuje z piecem w próżni dynamicznej 10^{-1} - 10^{-3} Pa lub statycznej od $0,5$ - 10^4 Pa [360,361]. Chromowanie próżniowe można połączyć z następującym po nim osadzaniem łukowo-próżniowym azotków, co umożliwi otrzymywanie powierzchniowych warstw gradientowych odznaczających się dużą twardością, zwiększoną odpornością na zużycie ściernie oraz bardzo dobrą odpornością korozyjną. Warstwy te można stosować przede wszystkim w przemyśle chemicznym, spożywczym, włókienniczym oraz w energetyce i oczyszczalniach ścieków, m.in. na narzędzia, elementy instalacji i maszyn narażonych na jednoczesne działania trybologiczne i korozyjne.

Aluminiowanie (zwane także aliterowaniem lub kaloryzowaniem) wykonywane jest metodą proszkową (przy użyciu proszków aluminium, tlenku aluminium, salmiaku, żelazo-aluminium) albo metodą zanurzeniową (w kąpeli czystego aluminium lub jego stopów – porównaj rozdz. 4.2) w temperaturze około 900°C przez 24 godz., co zapewnia uzyskanie warstwy o grubości 1 mm, zawierającej około 50% Al, o zwiększonej odporności na korozję i żaroodporności [362].

Obróbka mechaniczna powierzchni stali niskowęglowej, poddanej uprzednio wyżarzaniu odprężającemu w temperaturze 950°C przez 2 godziny w próżni, za pomocą uderzających w nią kul (SMAT – j. ang.: *surface mechanical attrition treatment*) i poddanej następnie aluminiowaniu w temperaturze 500°C przez 8 godzin w mieszaninie proszków 50% Al + 2% NH_4Cl + 48% Al_2O_3 powoduje czterokrotne zwiększenie grubości warstwy aluminidków $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5$ (rys. 43) [363] w stosunku do próbek wyżarzonych oraz kolejne jej pięciokrotne pogrubienie po aluminiowaniu w 600°C [364]. Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że aluminiowanie w połączeniu z technologią SMAT jest użyteczną i przydatną techniką podwyższania własności powierzchni stali.

Aluminiowaniu poddaje się przedmioty przeznaczone do pracy w podwyższonej temperaturze w atmosferze utleniającej. Obrobione w ten sposób stale niestopowe odporne są na działanie temperatury do 950°C, a stale stopowe – do 1200°C [365]. Aluminiowanie zwiększa również istotnie odporność na korozję w środowiskach roztworów wodnych, w gazach spalinowych i w płynnej siarce. Stosowane jest szeroko, m.in. w przemyśle motoryzacyjnym oraz przy budowie pieców i innych urządzeń grzewczych oraz ich osprzętu. Celem obniżenia



Rysunek 43. Układ równowagi fazowej Fe-Al [363]

kruchości uzyskanych warstw, wywołanej przez tworzące się fazy międzymetaliczne oraz celem zwiększenia grubości warstwy, stosuje się po aluminiowaniu dodatkowo wyżarzanie dyfuzyjne w 900-1050°C przez 3 do 5 godzin. O ile wytworzone na stalach niestopowych powłoki aluminiowe nadają im żaroodporność do temperatury 600°C, o tyle po wyżarzaniu w temperaturze ok. 800°C powłoki stają się odporne na oddziaływanie temperatury do 900°C, a po wyżarzaniu w 1100°C – nawet powyżej 900°C.

Tytanowanie dyfuzyjne jest to wytwarzanie warstw węglików tytanu w warstwie powierzchniowej stali w temperaturze 1000-1080°C przez 2-5 godzin w ośrodkach gazowych w mieszaninie czterochlorku tytanu, metanu i wodoru lub stałych zazwyczaj w mieszaninie sproszkowanego żelazotytanu, (ok. 95-99%) i 1-5% chlorku amonu. Grubość uzyskiwanych warstw tytanowych wynosi 0,010-0,015 mm dla tytanowania w ośrodkach gazowych oraz 0,1 mm dla tytanowania w proszkach. Podczas tytanowania stali średnio- i wysokowęglowych powstają warstwy złożone z węglików TiC w postaci warstwy powierzchniowej, fazy międzymetalicznej TiFe₂ na granicach ziarn roztworu stałego tytanu w żelazie, a w niektórych przypadkach z niewielkim udziałem TiFe₂ lub TiFe, na granicy podłoża z warstwą węglików.

Morfologia warstw wierzchnich zależy od czasu i warunków tytanowania oraz stężenia węgla w stali. Węgliki TiC powstałe najbliżej powierzchni mają budowę słupkową i są zorientowane prostopadle do powierzchni. Na granicy z podłożem mogą występować drobne, równoosiowe ziarna węglików. Twardość warstw tytanowanych osiąga 3000-5000 HV. Celem procesu jest zwiększenie odporności na ścieranie i zużycie w temperaturze do 500°C, ponieważ powyżej tej temperatury węgliki tytanu ulegają utlenieniu. Tytanowanie stosuje się do narzędzi wykonanych z wysokowęglowych stali stopowych i niestopowych przeznaczonych na narzędzia do obróbki plastycznej na zimno stali i metali nieżelaznych, formy do przetwórstwa materiałów polimerowych, narzędzia pomiarowe, matryce do prasowania tlenków i proszków metali. Po tytanowaniu produkty poddaje się hartowaniu w celu utwardzenia osnowy warstwy powierzchniowej i podwyższeniu wytrzymałości rdzenia. Podczas obróbki cieplnej koniecznym jest stosowanie atmosfery ochronnej lub próżni dla zabezpieczenia warstwy węglików tytanu.

Wanadowanie dyfuzyjne wykonywane jest w proszkowej mieszaninie składającej się z 60-70% masowo żelazwanadu, 30-40% kaolinu lub dwutlenku tytanu jako wypełniacza i 0,25-2% aktywatora, którym najczęściej jest chlorek amonu lub chlorek sodu, w temperaturze 900-1200°C w celu uzyskania powłoki dyfuzyjnej o żądanej grubości [366]. Ponieważ żelazowanad jest stosunkowo kosztowny, użycie podanej mieszaniny jest nieekonomiczne, tym bardziej, że z rozdrobnionego żelazostopu wykorzystane są w procesie wanadowania jedynie ziarna żelazowanadu o ograniczonym zakresie granulacji. Mieszanina może być używana pięciokrotnie i każdorazowo wymaga jedynie uzupełnienia aktywatora [366]. Uzyskane powłoki są barwy srebrzystej. Ich chropowatość jest niekiedy znaczna i występują w nich duże naprężenia, które powodują często odpryskiwanie warstwy wanadowanej od podłoża. Zwiększenie intensywności dyfuzji wanadu w materiale podłoża uzyskano przez nasycanie wanadem stali niskowęglowej w kąpieli w boraksie z dodatkiem 7% V₂O₅ i 3% proszku aluminium oraz dodatkowo lantanu i ceru w temperaturze 950°C [367]. Dodatki pierwiastków ziem rzadkich są katalizatorem w procesie wanadowania kąpielowego w boraksie stanowiąc silny reduktor i reagują z Fe₂O₃ powstającym na powierzchni obrabianej stali oraz z tlenkiem wanadu, uwalniając zarówno żelazo, jak i wanad w stanie atomowym. Wanadowanie z dodatkami ziem rzadkich zapewnia większą twardość, większą odporność na zużycie ścierne i lepszą odporność korozyjną. Zwiększenie intensywności wanadowania przez dodatki ziem rzadkich o ok. 30% w stosunku do wanadowania bez nich, ma także duże znaczenie ekonomiczne, ze względu na oszczędności energetyczne.

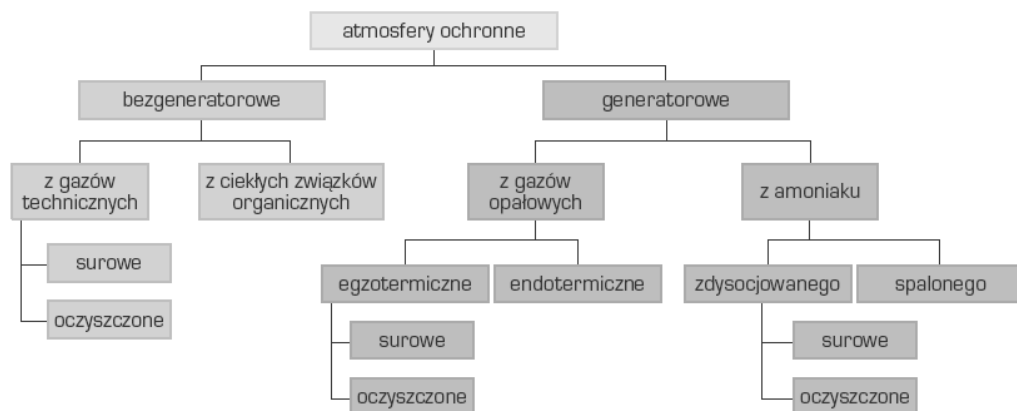
2.9. Atmosfery ochronne i obróbka cieplna w próżni

Oprócz przypadków, gdy w czasie grzania w procesach obróbki cieplno-chemicznej obrabiane przedmioty stykają się ze środowiskiem, które działa chemicznie na ich powierzchnię, również podczas obróbki cieplnej zwykłej może następować oddziaływanie środowiska na powierzchnię elementów obrabianych cieplnie. Działanie to może być utleniające, redukujące, nawęglające lub odwęglające. W celu ochrony powierzchni przedmiotów obrabianych cieplnie przed utlenianiem i odwęglaniem stosuje się atmosfery ochronne. Atmosfery chroniące przed utlenianiem mają zastosowanie w obróbce cieplnej stali średnio- lub wysokowęglowych w temperaturze niższej niż 700°C oraz stali niskowęglowych w całym zakresie temperatury obróbki cieplnej. Obróbkę stali średnio- i wysokowęglowych w temperaturze wyższej od 700°C wykonuje się w atmosferach chroniących przed utlenianiem i odwęglaniem. Proces taki, charakteryzujący się uzyskaniem powierzchni nieodwęglonej, pozbawionej tlenku, jest nazywany **grzaniem jasnym** bez odwęglania. Można wykonać również grzanie jasne z odwęglaniem oraz tzw. **grzanie czyste**, w wyniku którego powierzchnia obrabianych elementów pokrywa się cienką warstwą tlenków o dobrej przyczepności do podłoża [8,10].

Ze względu na metody wytwarzania **atmosfery ochronne** można podzielić na (rys. 44):

- bezgeneratorowe,
- generatorowe.

Atmosferami bezgeneratorowymi są głównie jednoskładnikowe gazy, np. argon, azot i wodór, po osuszeniu wprowadzane bezpośrednio do pieca. Atmosferami tymi są również

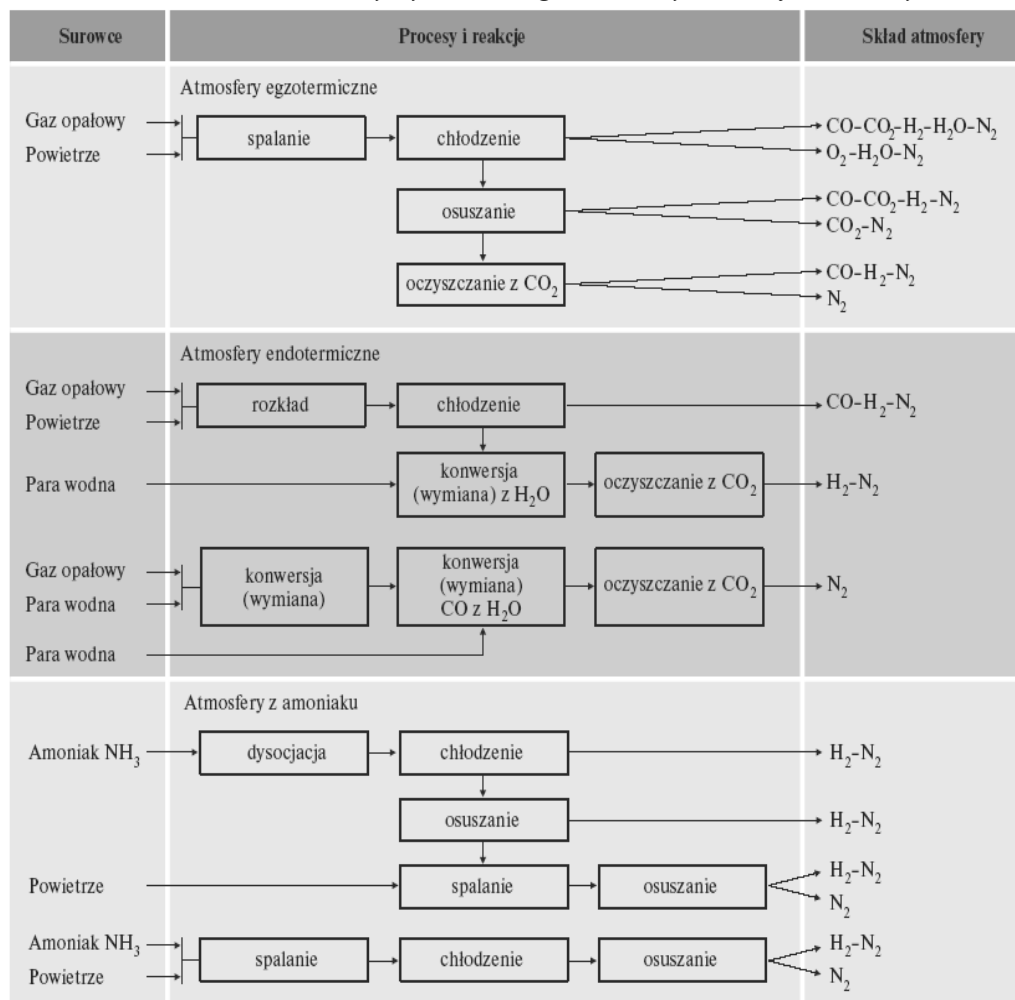


Rysunek 44. Podział atmosfer ochronnych

produkty rozkładu ciekłych związków organicznych (np. alkoholi i ciekłych węglowodorów lub ich mieszanin), następującego bezpośrednio w komorze grzejnej pieca. Wytwarzanie atmosfer bezgeneratorowych nie wymaga specjalnych urządzeń poza systemem doprowadzania gazów lub cieczy do komory grzejnej pieca.

Atmosfery generatorowe są wytwarzane w specjalnych urządzeniach, zwanych generatorami, i w gotowej postaci doprowadzane do komory grzejnej pieca, w którym odbywa się obróbka cieplna. Podstawowe procesy i reakcje chemiczne, w wyniku których powstają atmosfery generatorowe, przedstawiono w tabelicy 4.

Tablica 4. Schemat blokowy wytwarzania generatorowych atmosfer ochronnych



Wymagania dotyczące jasnej i czystej powierzchni spełnia obróbka cieplna stali w próżni, polegająca na grzaniu w ośrodku gazowym o ciśnieniu znacznie mniejszym od atmosferycznego. Podczas obróbki cieplnej większości gatunków stali stosuje się próżnię 10^{-2} - 10^{-4} hPa. Wyjątek stanowią stale wysokostopowe, zawierające Ti, Mn, Si, Cr, wymagające próżni 10^{-4} - 10^{-5} hPa.

Obróbka cieplna w próżni wykazuje następujące zalety:

- umożliwia otrzymywanie jasnej, srebrzystej powierzchni,
- brak chemicznego oddziaływania na wsad, nie występuje zatem np. odwęglanie, nawęglanie, nawodorowywanie, azotowanie,
- w całej komorze grzejnej jest jednakowe oddziaływanie na powierzchnię wsadu,
- brak szkodliwych gazów poprawia warunki pracy,
- nie ma potrzeby długotrwałego płukania pieca atmosferą.

Do wad obróbki cieplnej w próżni należą:

- wysoki koszt inwestycyjny urządzeń,
- niezbyt równomierne nagrzewanie, szczególnie w niskiej temperaturze, wynikające z przenoszenia ciepła wyłącznie przez promieniowanie,
- ograniczona wydajność urządzeń.