

6. Kompleksowe nasycanie azotem i innymi pierwiastkami

Coraz szersze znaczenie praktyczne zyskują procesy technologiczne **azotowania z jednoczesnym nasycaniem innymi pierwiastkami**, głównie:

- węglem,
- tlenem,
- siarką.

Węглоazotowanie polega na jednoczesnym nasycaniu powierzchni stali węglem i azotem w ośrodkach gazowych lub ciekłych. W zależności od temperatury procesu węглоazotowanie może być:

- wysokotemperaturowe (azotonawęglanie) – w $750\div 950^{\circ}\text{C}$, stosowane powszechnie np. dla elementów konstrukcyjnych w przemyśle samochodowym,
- niskotemperaturowe – w $450\div 600^{\circ}\text{C}$.

Strukturę warstwy powierzchniowej uzyskanej w wyniku węглоazotowania wysokotemperaturowego po następnym hartowaniu i odpuszczaniu, zbliżoną do charakterystycznej dla nawęglania, stanowi martenzyt drobnolistwowy z niewielkim udziałem austenitu szczątkowego. Niedopuszczalne są wydzielania 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 $0,7\div 0,8\%$, a azotu $0,2\div 0,3\%$.

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

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

Wysokotemperaturowe **węглоazotowanie gazowe** najczęściej jest wykonywane we wzbogaconej atmosferze endotermicznej (porównaj rozdz. 9). Gazami wzbogacającymi może być mieszanina 1÷8% amoniaku oraz 1÷4% propanu lub 3÷10% gazu ziemnego. Innymi środkami wykorzystywanymi do węглоazotowania gazowego są ciekłe związki organiczne zawierające azot, a w szczególności trójetanolamina ($(C_2H_4OH)_3N$). 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 węглоazotowanie gazowe wykonuje się w atmosferach wytworzonych z amoniaku oraz gazu nawęglającego lub ciekłych węglowodorów. Przykładowo atmosferami węглоazotującymi mogą być mieszaniny zawierające 50% amoniaku i 50% metanu, 50% amoniaku i 50% gazu endotermicznego lub 33% amoniaku i 67% gazu egzotermicznego (porównaj rozdz. 9).

Węглоazotowanie niskotemperaturowe odbywa się najczęściej w temperaturze 560÷580°C przez 2÷5 h. W czasie procesu przebiegają reakcje:



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

Węглоazotowanie kapielowe ma obecnie zmniejszające się znaczenie ze względu na silne toksyczne oddziaływanie stosowanych kapieli solnych.

Wysokotemperaturowe węглоazotowanie kapielowe wykonuje się w temperaturze 750÷850°C w mieszaninie soli cyjanowych, np. NaCN, z solami obojętnymi, np. NaCl lub Na_2CO_3 .

Niskotemperaturowe węглоazotowanie kapielowe odbywa się zwykle w roztopionych mieszaninach cyjanków i cyjanianów, które w podwyższonej temperaturze rozpadają się, dostarczając wolnych atomów azotu i węgla. Zawartość cyjanianu w kapieli powinna wynosić ponad 42% w celu zapewnienia optymalnych warunków azotowania. Azot atomowy i niewielkie ilości węgla, 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 kapieli i tworzące $Na_2Fe(CN)_6$ w postaci kruchej i porowatej strefy pośredniej.

Można temu zapobiec przez zastosowanie tygli tytanowych i stałą renowację częściowo zużytej kąpieli.

Temperatura niskotemperaturowego węglazotowania kąpielowego wynosi ok. 570°C , a czas trwania procesu – od kilkunastu minut do trzech godzin.

Tlenoazotowanie jest wykonywane w atmosferze składającej się z częściowo zdysocjowanego amoniaku i pary wodnej. 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 ciągle 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.

Siarkoazotowanie polega na jednoczesnym nasycaniu powierzchni stali siarką i azotem. Proces ten odbywa się w atmosferze amoniaku z dodatkiem siarkowodoru w ilości $0,1\div 1\%$. W warstwie siarkoazotowanej występuje ciągle cienka strefa zewnętrzna siarczków żelaza FeS i Fe_2S , a pod nią strefy bogate w azot o strukturze zbliżonej do warstw azotowanych. W strefie monofazowej azotków ϵ występują dyspersyjne siarczki FeS i Fe_2S . Warstwy siarkoazotowane cechuje wysoka odporność na zatarcie, przy nieco mniejszej od warstw azotowanych odporności na zużycie i wytrzymałości zmęczeniowej.

Siarkoazotowanie znalazło zastosowanie do elementów maszyn i narzędzi szczególnie narażonych na zatarcie.