

3. Obróbka cieplno-chemiczna stali

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.

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. 6÷8):

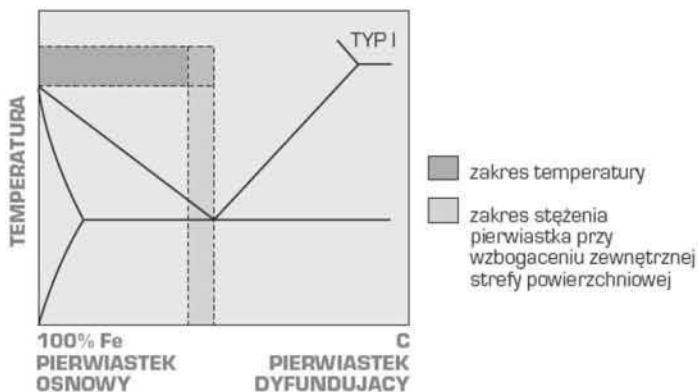
- typ I, np. $\text{Fe}\gamma\text{-C}$,
- typ II, np. $\text{Fe}\alpha\text{-N}$,
- typ III, np. Fe-B .

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. 6).

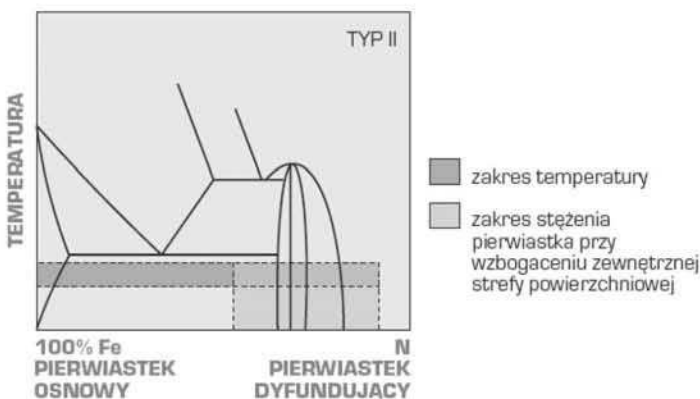
Typ II układów równowagi, takich jak $\text{Fe}\alpha\text{-N}$ lub $\text{Fe}\alpha\text{-C}$, charakteryzuje się występowaniem niewielkiego zakresu stężeń odpowiadających roztworom stałym żelaza i pierwiastka nasycającego. Wzbogacanie stopu pierwiastkiem nasycającym powyżej obszaru rozpuszczalności powoduje powstanie określonych faz (rys. 7).

Typ III układów równowagi, takich jak Fe-B , cechuje się występowaniem bardzo małych zakresów stężeń odpowiadających roztworom stałym żelaza i pierwiastków nasycających (rys. 8).

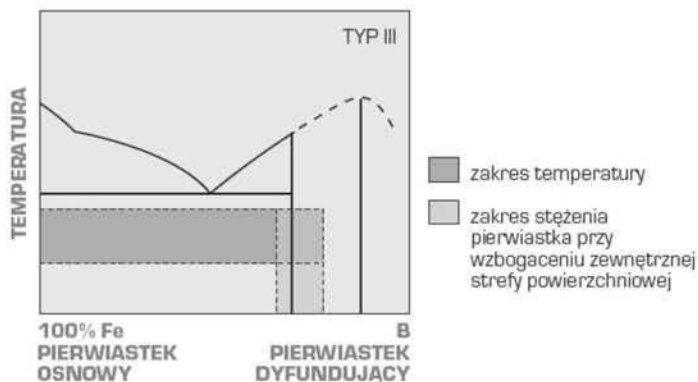
Wzbogacanie pierwiastkami nasycającymi do określonych stężeń powoduje powstawanie faz międzymetalicznych, po utworzeniu których przebiega dyfuzja danego składnika.



Rysunek 6. Wykres równowagi Fe-C jako przykład typu I układów równowagi



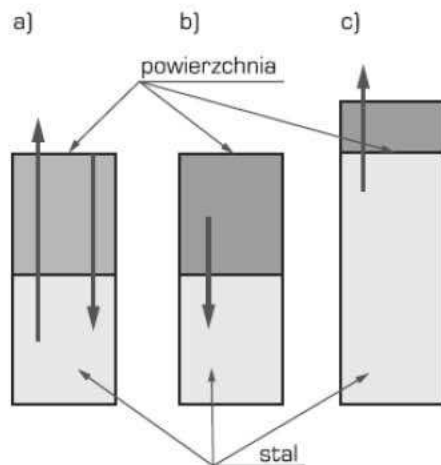
Rysunek 7. Wykres równowagi Fe-N jako przykład typu II układów równowagi



Rysunek 8. Wykres równowagi Fe-B jako przykład typu III układów równowagi

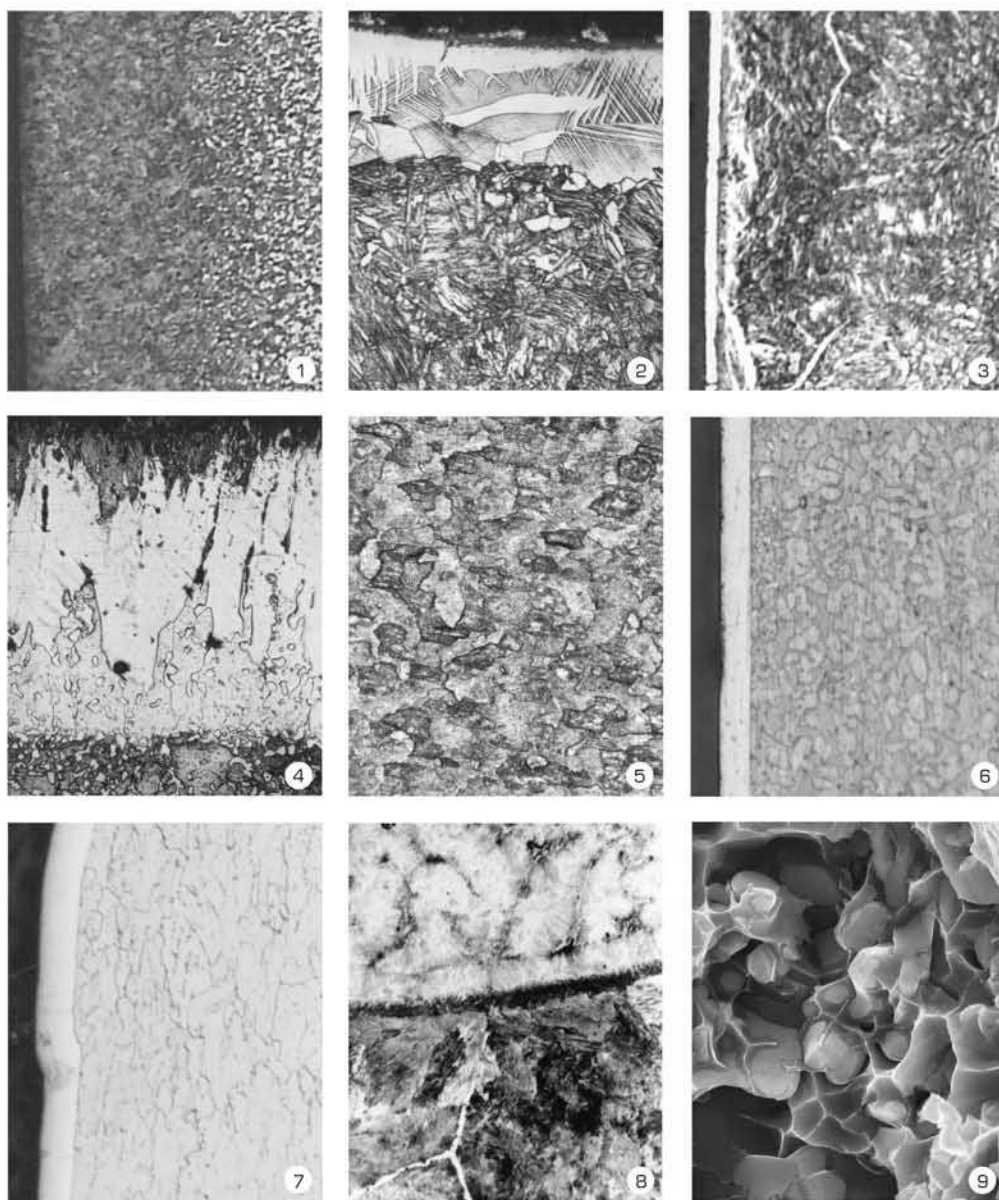
W zależności od typu układu równowagi tworzonego przez obrabiany metal i składnik nasycający można wyróżnić dwa zasadnicze przypadki budowy powstających warstw powierzchniowych (rys. 9 i plansza 1) złożonych z:

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

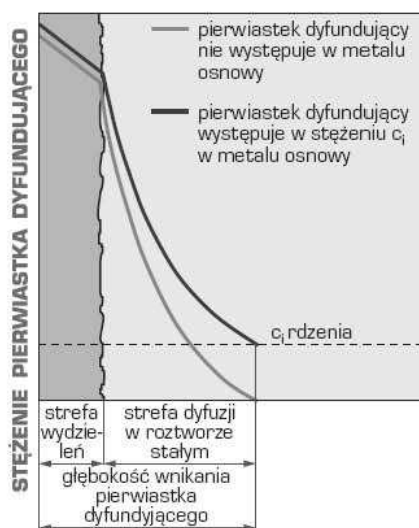


Rysunek 9. Schemat powstawania warstw powierzchniowych w wyniku obróbki cieplno-chemicznej stali a) zmiana stężenia pierwiastka nasycającego w warstwie powierzchniowej poniżej zakresu jego rozpuszczalności, b) przyrastanie warstwy w wyniku tworzenia się faz pod powierzchnią, c) narastanie warstwy w wyniku 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. 10). 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 , pierwiastka nasycającego w rdzeniu, pierwiastek ten może występować w roztworze stałym lub w postaci dyspersyjnych wydzieli. 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.



Plansza 1. Struktura badana w mikroskopie świetlnym 1) warstwy wierzchniej stali 16MnCr5 nawęglonej w 920°C przez 6 h, pow. 50x; 2) warstwy azotków ϵ -Fe_{2.3}N i γ' -Fe₄N na stali typu 38CrAlMo5-10, pow. 350x; 3) powłoki TiN na podłożu z azotowanej plazmowo stali X37CrMoV5-1, pow. 900x; 4) warstwy borków FeB i Fe₂B na stali X40CrMoV5-1, pow. 350x; 5) powierzchni galwanicznej powłoki cynkowej na podłożu ze stali, pow. 50x; 6) powłoki galwanicznej Ni+Cr na podłożu ze stopu miedzi z cynkiem CuZn40Pb2, pow. 650x; 7) powłoki galwanicznej Cu na podłożu ze stali niskowęglowej, pow. 150x; 8) warstwy przejściowej między kompozytową warstwą stopową Fe-Cr-C a rdzeniem staliwnym, pow. 25x; badana w mikroskopie elektronowym skaningowym: 9) przelomu kompozytowej warstwy wierzchniej Al-Al₂O₃ (cząstki) wytworzonej metodą infiltracji ciśnieniowej, pow. 4000x



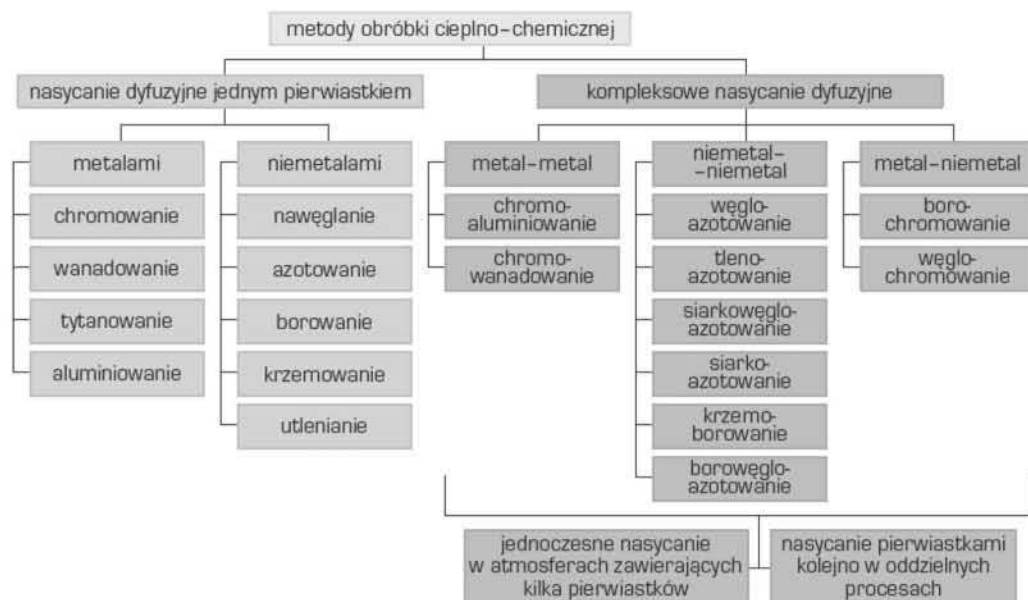
Rysunek 10. Schemat zmian stężenia pierwiastka nasycającego w warstwie przejściowej;
 c_i – stężenie pierwiastka nasycającego w rdzeniu stali obrabianej cieplno-chemicznie

Metody obróbki cieplno-chemicznej stali mogą być podzielone na podstawie różnych kryteriów (tabl. 4). Szczegółowy podział metod obróbki cieplno-chemicznej ze względu na rodzaj pierwiastka nasycającego przedstawiono na rysunku 11, a ze względu na stan ośrodka nasycającego – na rysunku 12.

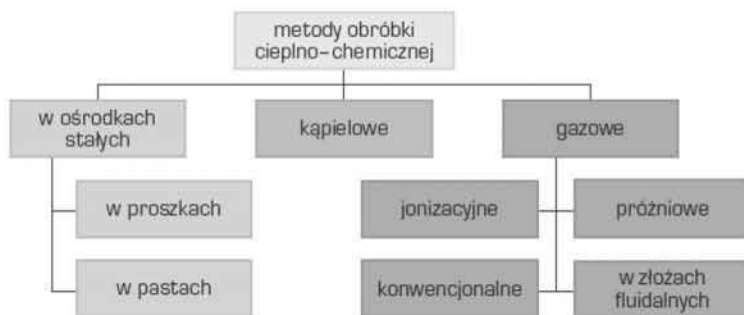
Tablica 4

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	nasywanie metalami nasywanie niemetalami kompleksowe nasywanie 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 11. Podział metod obróbki cieplno-chemicznej ze względu na rodzaj pierwiastka nasycającego

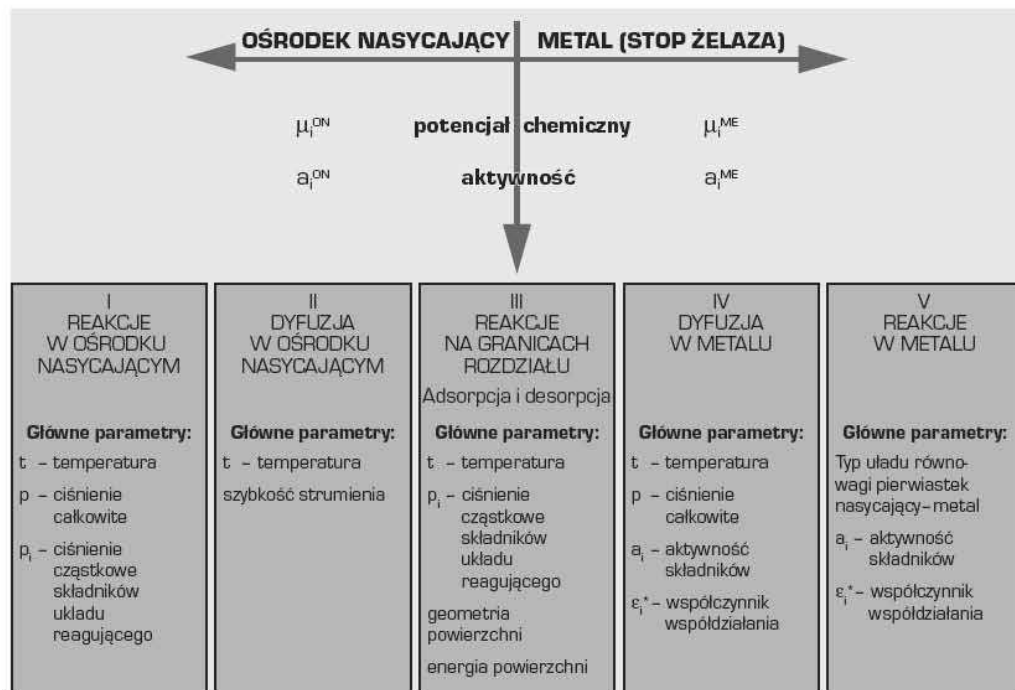


Rysunek 12. Podział metod obróbki cieplno-chemicznej ze względu na stan ośrodka nasycającego

Obróbka cieplno-chemiczna – poza przekazywaniem ciepła – jest związana z transportem masy. Najogólniej w procesie transportu masy można wyróżnić pięć **procesów składowych** (rys. 13), do których należą:

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

- **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 wydzielenia faz.



Rysunek 13. Schemat procesów składowych decydujących o transporcie masy podczas obróbki cieplno-chemicznej

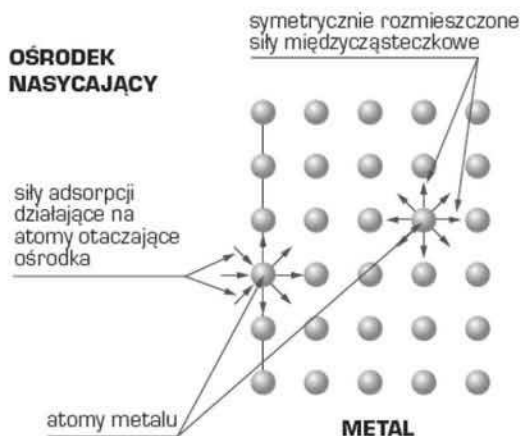
Aktywne atomy jednego lub kilku pierwiastków nasycających powstają w wyniku reakcji dysocjacji, wymiany lub redukcji (rys. 14). Ten proces składowy obróbki cieplno-chemicznej jako jedyny może przebiegać w sposób odizolowany od pozostałych. Umożliwia to uzyskanie, np. aktywnych gazów, w specjalnych generatorach, niezależnie od reakcji przebiegających w metalu podczas obróbki cieplno-chemicznej.

Adsorpcja polega na osadzaniu 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. 15). Zjawisko to jest nazywane **adsorpcją fizyczną**.

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

Rysunek 14. Schemat reakcji zachodzących podczas obróbki cieplno-chemicznej



Rysunek 15. Schemat działania sił adsorpcji

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

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 Boltzmanna,

T – temperatura w skali bezwzględnej,

D_0 – stała, zależna od struktury krystalicznej metalu;

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

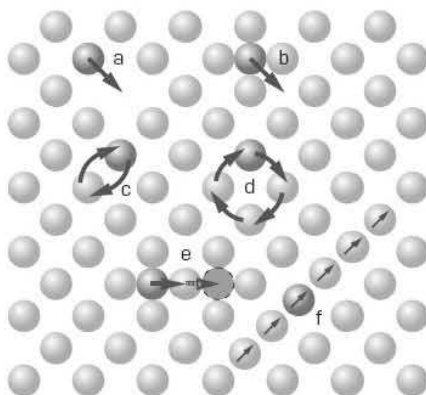
$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right), \quad (2)$$

gdzie:

τ – czas procesu.

Mechanizmy dyfuzji (rys. 16) można wyróżnić dwa:

- w roztworach różnowęzłowych – wakansowy (rys. 16a),
- w roztworach międzywęzłowych – międzywęzłowy (rys. 16b), charakterystyczny dla dyfuzji m.in. C, N, B w stopach żelaza.

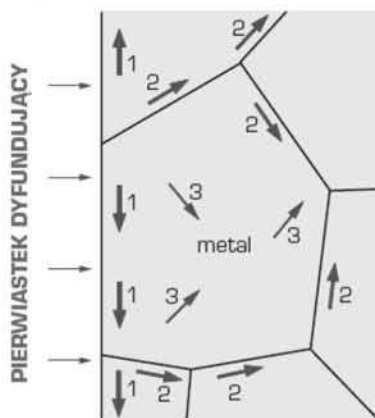


Rysunek 16. Mechanizmy dyfuzji w kryształach (według Y. Addy i J. Philiberta):

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. 17):

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



Rysunek 17. 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.