

6. Obróbka cieplno-chemiczna stali

6.1. Wiadomości ogólne

Obróbkę cieplno-chemiczną, podobnie jak omówione już hartowanie powierzchniowe, stosuje się w celu uzyskania wysokiej twardości warstwy powierzchniowej przedmiotu, przy zachowaniu ciągłego rdzenia. Zapewnia to dużą odporność na ścieranie i wysoką wytrzymałość na obciążenia dynamiczne, a w niektórych przypadkach zabezpiecza stal przed korozją.

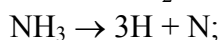
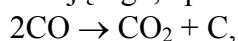
W stosunku do hartowania powierzchniowego obróbka cieplno-chemiczna jest procesem mniej wydajnym, ale za to zapewnia większe różnice między własnościami rdzenia i warstwy powierzchniowej, gdyż są one wynikiem nie tylko różnic struktury, ale także składu chemicznego. Dodatkową jej zaletą jest możliwość stosowania do dowolnych przedmiotów, niezależnie od ich kształtu (hartowanie powierzchniowe jest niemożliwe przy zbyt skomplikowanych kształtach).

Obróbka cieplno-chemiczna polega na dyfuzyjnym wprowadzeniu do przypowierzchniowej warstwy przedmiotu obcego pierwiastka, celem spowodowania odpowiednich zmian jej własności (w niektórych przypadkach właściwy efekt uzyskuje się dopiero po dodatkowej obróbce cieplnej). Ogólnie dzieli się na:

- dyfuzyjne nasycanie niemetalami (nawęglanie, azotowanie, utlenianie, siarkowanie, borowanie, krzemowanie),
- dyfuzyjne nasycanie metalami (aluminiowanie, chromowanie, cynkowanie, tytanowanie),
- dyfuzyjne nasycanie wieloskładnikowe (węgloazotowanie, węglotytanowanie siarkowęgloazotowanie itd.).

Obróbkę cieplno-chemiczną przeprowadza się w środowisku bogatym w składnik dyfundujący do stali. W większości przypadków stosuje się środowisko gazowe i wówczas w czasie obróbki zachodzą trzy podstawowe procesy:

- a) **dysocja** — polegająca na rozkładzie cząsteczek gazu i utworzeniu aktywnych atomów pierwiastka dyfundującego, np.



- b) **adsorpcja** — polegająca na wchłanianiu (rozpuszczaniu) wolnych atomów przez powierzchnię metalu (zachodzi tylko wtedy, gdy pierwiastek wprowadzany rozpuszcza się w obrabianym metalu),
- c) **dyfuzja** — polegająca na przemieszczaniu się obcych atomów w sieci przestrzennej obrabianego metalu.

W wyniku tych trzech procesów powstaje warstwa dyfuzyjna, w której stężenie dyfundującego pierwiastka osiąga maksimum na powierzchni i maleje w miarę oddalania się od niej.

Przemieszczanie dyfuzyjne atomów uwarunkowane jest następującymi czynnikami:

- wzajemną rozpuszczalnością metalu nasycanego i pierwiastka nasycającego,
- dążeniem układu do wyrównywania składu chemicznego w całej objętości,
- ruchami cieplnymi atomów.

Szybkość przemieszczania się atomów, czyli szybkość dyfuzji w dużej mierze zależy od temperatury i wzrasta z jej podwyższeniem.

W zależności od przebiegu dyfuzji rozróżnia się dyfuzję atomową i dyfuzję reakcyjną. **Dyfuzja atomowa** polega na przemieszczaniu się atomów jednego pierwiastka do sieci elementarnej pierwiastka drugiego, przy czym powstaje roztwór stały o sieci elementarnej pierwiastka rozpuszczającego. Tworzenie się nowych faz o budowie różnej od budowy pierwiastka rozpuszczającego jest niemożliwe i maksymalne stężenie pierwiastka dyfundującego nie przekracza granicznej rozpuszczalności w temperaturze dyfuzji. Widać więc, że przy dyfuzji atomowej zachodzi jedynie zmiana stężenia składnika rozpuszczanego w sieci elementarnej

składnika rozpuszczającego, tworzącego w wyniku tego roztwór stały. Zmiana ta powoduje, że różnice we własnościach warstwy powierzchniowej metalu rozpuszczającego, czemu towarzyszy zazwyczaj zmiana mikrostruktury. Zdarzają się jednak przypadki, że mikrostruktura powstałego roztworu stałego nie różni się wyraźnie od mikrostruktury metalu rozpuszczającego i ujawnienie granicy między nimi jest trudne.

Mechanizm dyfuzji atomowej jest następujący: Jak wiadomo, temperatura określa wielkość energii układu, która rozdzielona jest między poszczególne atomy nierównomiernie. W związku z tym w sieci elementarnej znajduje się pewna ilość atomów, których energia jest znacznie większa niż atomów pozostałych. Energia ta przejawia się w drganiach i atom mający taką zwiększoną ilość energii wychodzi ze swego normalnego położenia w węzle sieci elementarnej, zajmując położenie nienormalne - międzywęzłowe. W sieci elementarnej pojawia się puste miejsce (wakans).

Istnienie wolnych miejsc w sieci elementarnej umożliwia powstawanie na drodze dyfuzji tzw. roztworów stałych różnowęzłowych, tzn. roztworów, w których część atomów w węzłach sieci metalu rozpuszczającego jest zastąpiona atomami pierwiastka rozpuszczonego.

Nieco inaczej przebiega proces powstawania na drodze dyfuzji roztworów stałych międzywęzłowych. W tym przypadku atomy pierwiastka rozpuszczanego wnikają w przestrzenie międzywęzłowe sieci elementarnej metalu rozpuszczającego. Taki proces zachodzi przede wszystkim w przypadku dyfuzji pierwiastków o małych średnicach atomowych, jak wodór, węgiel, azot, czy bor.

Energię, która jest konieczna do przesunięcia atomu z jednego położenia w sieci elementarnej w drugie, nazywa się energią aktywacji. Oczywiście energia ta podczas tworzenia się stałych roztworów międzywęzłowych jest znacznie mniejsza niż podczas tworzenia się roztworów różnowęzłowych, gdyż w pierwszym przypadku odpada konieczność przesuwania atomów metalu rozpuszczającego z węzłów sieci w położenie nienormalne.

Drugim rodzajem dyfuzji jest *dyfuzja reakcyjna*, której wynikiem jest powstanie nowej fazy międzymetalicznej, zgodnie z wykresem równowagi między pierwiastkiem rozpuszczanym i metalem rozpuszczającym. Proces dyfuzji reakcyjnej można podzielić na dwa etapy:

- a) powstanie nowej fazy na powierzchni metalu na skutek zachodzącej reakcji chemicznej,
- b) rozrost nowej fazy na skutek zachodzącej dyfuzji.

W wielu przypadkach z wykresu równowagi wynika, że pierwiastek rozpuszczany może tworzyć z metalem rozpuszczającym zarówno graniczne roztwory stałe, jak i fazy międzymetaliczne. Powstaje więc pytanie, która dyfuzja (atomowa czy reakcyjna) zachodzi wcześniej. Przeważa opinia, że faza międzymetaliczna powstaje w drugiej kolejności, tzn. po granicznym nasyceniu metalu rozpuszczającego pierwiastkiem rozpuszczanym.

Budowa faz międzymetalicznych i ich skład chemiczny zależą od takich czynników, jak budowa krystaliczna reagujących pierwiastków, stan ich powierzchni, temperatura itp.

Wielkością charakterystyczną dla procesów dyfuzyjnych jest tzw. współczynnik dyfuzji **D**, wyrażany równaniem

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

gdzie: **D**₀ - stały współczynnik dla danej sieci krystalicznej,

e - podstawa logarytmów naturalnych,

Q - energia aktywacji (dla wytrącenia atomu z położenia równowagi),

R - stała gazowa,

T - temperatura bezwzględna.

Jak widać, współczynnik ten zależy przede wszystkim od temperatury i wzrasta wraz z jej wzrostem (powiększa się ilość wolnych miejsc w węzłach sieci).

Grubość warstwy dyfuzyjnej w zależności od czasu (przy ustaleniu pozostałych parametrów procesu, takich jak temperatura, ciśnienie itd.), określa równanie

$$Y^2 = k\tau$$

gdzie: **y** - grubość warstwy dyfuzyjnej,

k - stała zależna od współczynnika dyfuzji,

τ - czas procesu.

Dyfuzja w metalach może zachodzić bądź równoległe do powierzchni, bądź w głąb ziarn, bądź też wzdłuż ich granic. Doświadczalnie ustalono, że największą wartość ma współczynnik dyfuzji na powierzchni metalu, mniejszą na granicy ziarn, a najmniejszą w samych ziarnach. Ustalono także, że szybkość dyfuzji w metalach o elementarnej sieci regularnej (żelazo, aluminium, nikiel, kobalt, miedź, molibden: praktycznie nie zależy od kierunku osi krystalograficznych. Natomiast metale o innych sieciach wykazują pewną anizotropowość dyfuzji. Spośród różnych procesów obróbki cieplno-chemicznej najczęściej są stosowane nawęglanie, azotowanie i węgloazotowanie.

6.2. Węgłoutwardzanie cieplne

Węgłoutwardzaniem cieplnym nazywa się zespół operacji polegających na kolejnym dyfuzyjnym nasycaniu węglem przypowierzchniowych stref przedmiotu (nawęglaniu), hartowaniu i niskim odpuszczaniu. W wyniku tego procesu uzyskuje się twardą (60-64 HRC), odporną na ścierania warstwę powierzchniową przy zachowaniu ciągliwego rdzenia. W niektórych przypadkach stosuje się wzbogacanie węglem do określonego stężenia warstw powierzchniowych przedmiotu, odwęglonych w poprzedzających operacjach technologicznych. Taki proces nazywa się **dowęglaniem**.

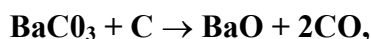
Rozróżnia się dwa rodzaje nawęglania: w proszkach i gazowe.

Nawęglanie w proszkach przeprowadza się w szczelnych skrzynkach wykonanych ze stali żaroodpornych lub stopów niklowo-chromowych, wypełnionych najczęściej mieszaniną węgla drzewnego (w postaci granulek o średnicy kilku mm) intensyfikatorów, czyli środków przyspieszających nawęglanie. Mieszaninę tę nazywa się proszkiem do nawęglania lub karburizatorem. Jako intensyfikatory zwykle stosuje się węglan baru (BaCO_3) oraz węglan sodu (Na_2CO_3), których zawartość w świeżym proszku do nawęglania wynosi 10-30%. W temperaturze nawęglania (900-950°C) tlen zawarty w powietrzu znajdującym się między granulkami łączy się z węglem, tworząc z powodu małej ilości tlenek węgla CO. Tlenek ten w zetknięciu z żelazem rozkłada się wg reakcji



tworząc węgiel atomowy (in statu nascendi), wchłaniany przez powierzchnię przedmiotu.

Jednocześnie zachodzą reakcje:

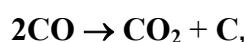
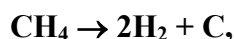


które uaktywniają proces nawęglania.

Proces nawęglania w proszkach jest długotrwały (czasem trwa do kilkudziesięciu godzin) i nie można go kontrolować, dlatego stosuje się go jedynie w produkcji jednostkowej i małoseryjnej. Natomiast w produkcji masowej powszechnie stosuje **nawęglanie gazowe**, polegające na wygrzewaniu obrabianych przedmiotów w komorze pieca, przez którą z określoną szybkością przepływa gaz nawęglający.

Jako gazy nawęglające najczęściej stosuje się gaz ziemny, gaz świetlny, gaz generatorowy i gaz koksowniczy, gazy pochodzące z rozkładu benzolu i ropy naftowej, a także specjalnie wytwarzane mieszaniny tych gazów z węglowodorami.

Najtańszym i najsilniej działającym jest gaz ziemny, zawierający 92-96% metanu CH_4 . Nie można go jednak stosować w czystej postaci, gdyż powstaje wtedy dużo sadzy, która pokrywa obrabiane przedmioty, hamując ich nawęglanie. Dlatego zwykle używa się go po połączeniu z produktami niepełnego spalania gazu ziemnego. W wyniku otrzymuje się mieszaninę głównie CH_4 , CO i N_2 , która charakteryzuje się dobrą aktywnością, a nie wytwarza sadzy. W temperaturze nawęglania (900-950°C) zachodzą reakcje:



w wyniku których powstaje węgiel „in statu nascendi”, dyfundujący do stali.

Główną zaletą nawęglania gazowego jest możliwość regulowania stężenia węgla w warstwie powierzchniowej zarówno przez dobór składu gazu nawęglającego, jak i zmiany szybkości jego przepływu przez komorę pieca. Proces trwa krócej niż nawęglanie w proszkach (unika się nagrzewania skrzynki i karburyzatora), jest prostszy (unika się czynności związanych z umieszczaniem przedmiotów obrabianych w skrzynkach i ich wyjmowaniem po nawęglaniu) i łatwiejszy do automatyzacji. Dodatkową zaletą jest możliwość hartowania przedmiotów bezpośrednio po nawęglaniu.

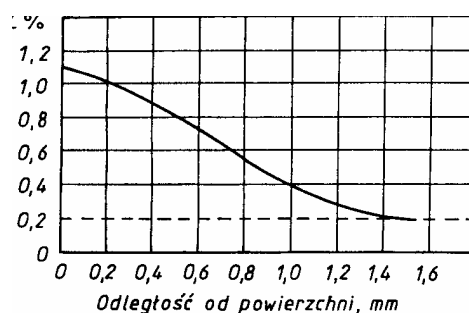
Nawęglaniu poddaje się wyroby ze stali niestopowych niskowęglowych (np. gatunku 10, 15, 20 wg PN-93/H-84019) lub ze stali stopowych konstrukcyjnych (np. gatunku 15H, 20H, 16HG, 15HGM, 17HGN wg PN-89/H-84030/02), o zawartości węgla 0,07-0,24%.

Głębokość warstwy nawęglonej dla danych warunków nawęglania zależy od temperatury i czasu trwania procesu. Im wyższa temperatura (praktycznie wynosi 900-950°C), tym szybkość nawęglania jest większa, ale niezależnie od temperatury proces nawęglania najintensywniej zachodzi w pierwszym okresie, a potem stopniowo szybkość jego się zmniejsza. W praktyce grubość warstwy nawęglonej zawiera się w granicach 0,6-2,0 mm.

Zawartość węgla na powierzchni nawęglonej jest określona graniczną rozpuszczalnością węgla w austenicie w temperaturze procesu. Na przykład dla temperatury nawęglania 900°C, zgodnie z wykresem równowagi Fe-Fe₃C, wynosi ona 1,2-1,3%. W miarę oddalania się od powierzchni zawartość węgla stopniowo maleje, aż do zawartości odpowiadającej stali nienawęglonej. W związku z tym warstwa nawęglona po powolnym chłodzeniu od temperatury nawęglania składa się z:

- przypowierzchniowej warstwy nawęglonej do zawartości węgla powyżej 0,8%; jest to strefa nadeutektoidalna o strukturze złożonej z perlitu otoczonego cienką siatką cementytu;
- warstwy o zawartości węgla około 0,8%; jest to strefa eutektoidalna o strukturze perlitu;
- warstwy o zawartości węgla poniżej 0,8%; jest to strefa podeutektoidalna o strukturze perlityczno-ferrytycznej, przechodząca stopniowo w ferrytyczno-perlityczną strukturę rdzenia.

Rozkład stężenia węgla w warstwie nawęglonej pokazano na rys. 6.1, a strukturę warstwy - na rys. 6.2.

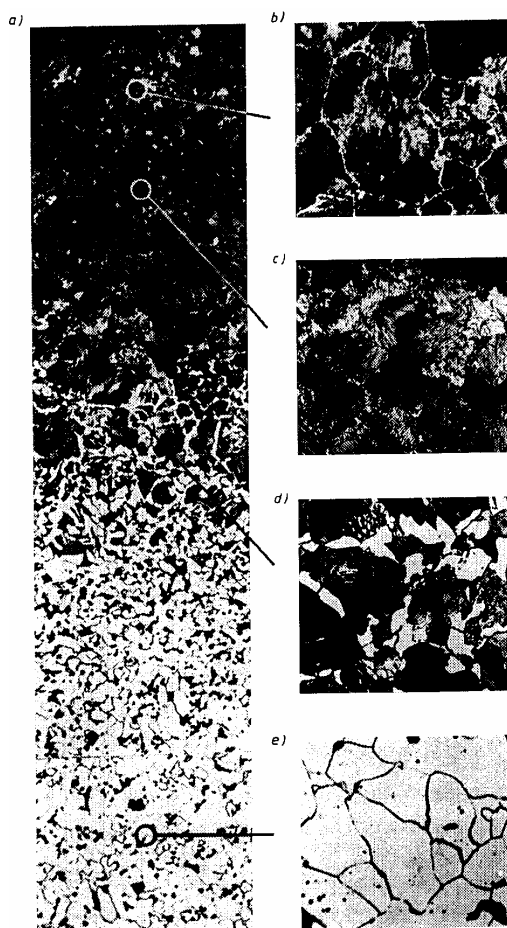


6.1. Rozkład stężenia węgla w warstwie nawęglonej (linią przerywaną zaznaczono stężenie węgla w rdzeniu)

Maksymalna zawartość węgla w strefie nadeutektoidalnej nie powinna przekraczać 1,1-1,2% C. W przeciwnym przypadku podczas chłodzenia tworzy się duża ilość cementytu wtórnego, który zwiększa jej kruchość.

W wielu przypadkach niektóre powierzchnie przedmiotów muszą być chronione przed nawęglaniem. Zabezpiecza się je bądź przez pokrycie odpowiednimi pastami (złożonymi z glinki, piasku, boraksu, szkła wodnego itd.), bądź przez galwaniczne miedziowanie (warstwa grubości kilku setnych mm). Jak już wspomniano, celem węgloutwardzania jest wytworzenie twardej i odpornej na ścieranie warstwy powierzchniowej, przy zachowaniu ciągliwego rdzenia. Samo nawęglanie wytwarza jedynie korzystny rozkład węgla na przekroju przedmiotu, a ostateczny efekt uzyskuje się dopiero przez odpowiednią obróbkę cieplną. Mniej odpowiedzialne przedmioty można hartować bezpośrednio z temperatury nawęglania. W tym

jednak przypadku z ziarn austenitu rozrośniętych na skutek długotrwałego wygrzewania w wysokiej temperaturze otrzymuje się gruboiglasty martenzyt i gruboziarnistą strukturę rdzenia. W warstwie nawęglonej występuje ponadto większa ilość austenitu szczątkowego (wyższa temperatura hartowania), co oczywiście zmniejsza jej twardość. Przedmioty bardziej odpowiedzialne po nawęgleniu chłodzi się w powietrzu, a następnie hartuje z temperatury 850-900°C, zależnie od gatunku stali. Najbardziej właściwą obróbką cieplną przedmiotów nawęglonych, zapewniającą szczególnie wysokie własności, jest hartowanie dwustopniowe. Pierwsze przeprowadza się z temperatury 850-900°C i jego głównym celem jest rozdrobnienie struktury rdzenia oraz rozpuszczenie siatki cementytu w warstwie powierzchniowej (jeśli siatka taka utworzyła się podczas nawęglania). W związku z tym w przypadku stali stopowych może być zastąpione normalizowaniem. Powtórne hartowanie przeprowadza się z temperatury 760-800°C, dzięki czemu w warstwie powierzchniowej powstaje drobnoiglasty martenzyt z ewentualnymi wtrąceniami cementytu drugorzędowego. Ta temperatura jest jednak za niska do zupełnego zahartowania rdzenia, toteż nawet w przypadku stali o dużej hartowności będzie on miał strukturę złożoną z ferrytu i martenzytu niskowęglowego (stale o małej hartowności zachowują w rdzeniu strukturę ferrytyczno-perlityczną).



Rys. .2. Struktura nawęglonej stali 15 (ok. 0,15% C) nie poddanej obróbce cieplnej:
a) 100x; b), c), d), i e) 500x. Traw. 5% alkoholowym roztworem HN03

Końcową operacją jest w każdym przypadku odpuszczanie w temperaturze 150-200°C, usuwające naprężenia własne.

Po prawidłowej obróbce cieplnej przedmioty nawęglone wykazują na powierzchni twardość 60-64 HRC, przy twardości rdzenia 25-35 HRC.

6.3. Azotowanie

Azotowaniem nazywa się dyfuzyjne nasycanie azotem przypowierzchniowych stref przedmiotu. Zależnie od celu azotowania i sposobu jego przeprowadzania rozróżnia się:

- azotowanie utwardzające,
- azotowanie przeciwkorozyjne.

W przeciwieństwie do nawęglania, azotowanie powoduje utwardzenie stref przypowierzchniowych bez dodatkowej obróbki cieplnej. Dlatego azotowaniu poddaje się stale uprzednio ulepszone cieplnie (hartowane i wysokoodpuszczone), przy czym temperatura ich odpuszczania jest nieco wyższa od temperatury azotowania utwardzającego.

Azotowaniu utwardzającemu poddaje się specjalne stale stopowe, zawierające pierwiastki tworzące trwałe azotki o wysokiej dyspersji (AlN, CrN, MoN), które zapewniają zachowanie bardzo wysokiej twardości stali aż do temperatury ok. 500°C.

Skład chemiczny znormalizowanych w Polsce stali stopowych do azotowania PN-89/H-84030/03) podano w tabl. 6.1. Stale te stosuje się głównie na części silników spalinowych, jak np. wały korbowe, korbowody, sworznie tłokowe, koła zębate, wałki rozrządowe, pompy paliwowe itd. Na przykład, twardość warstwy naazotowanej stali 38HMJ wynosi 900-1200 HV.

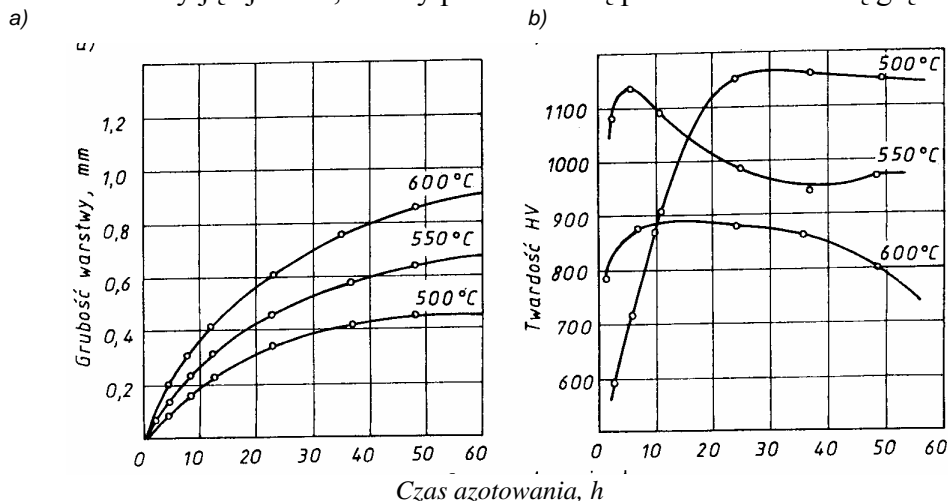
Skład chemiczny stali stopowych konstrukcyjnych do azotowania
(wg PN-89/H-84030/03) Tablica 5.1

Znak gatunku stali	Skład chemiczny, %								
	C	Mn	Si	P max	S max	Cr	Ni max	Mo	Inne
38HMJ	0,35-0,42	0,30+0,60	0,17+0,37	0,025	0,025	1,35+1,65	0,25	0,15+0,25	0,70+1,10Al
33H3MF	0,29-0,36	0,50+0,80	0,17+0,37	0,035	0,035	2,40+2,80	0,30	0,35+0,45	0,20+0,30 V
25H3M	0,20+0,30	0,40+0,65	0,17+0,37	0,035	0,035	2,90+3,50	0,40	0,40+0,55	-

Azotowanie innych stali stopowych, a także stali węglowych nie zapewnia uzyskania tak wysokich twardości warstwy powierzchniowej i stosowane jest jedynie w celu wytworzenia warstwy odpornej na korozję lub w niektórych przypadkach (stale konstrukcyjne chromowo-niklowe) — zwiększenia wytrzymałości na zmęczenie.

Azotowanie utwardzające przeprowadza się w temperaturze 480-600°C (najczęściej 500-520°C), w czasie 10-100 h. Uzyskuje się twardą trudno ścierną warstwę o grubości 0,1-0,6 mm (najczęściej 0,2-0,3 mm), wyraźnie odcinającą się od nie naazotowanego rdzenia. Warstwa ta zachowuje swą twardość do temperatury ok. 500°C (po nawęgleniu tylko do ok. 200°C). Wpływ czasu azotowania i temperatury na grubość i twardość warstwy naazotowanej podano na rys. 5.3.

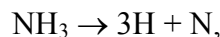
Maksymalna twardość warstwy naazotowanej występuje na głębokości około 0,05 mm od powierzchni. Aby ją ujawnić, należy powierzchnię przeszlifować na tę głębokość.



Rys. 5.3. Wpływ czasu i temperatury azotowania stali 38HMJ na: a) grubość warstwy naazotowanej, b) twardość warstwy naazotowanej

Azotowanie przeciwkorozyjne przeprowadza się w temperaturze 600-700°C w czasie 0,5-1 h (maks. do kilku godzin). Uzyskuje się warstwę o grubość 0,02-0,04 mm, niezbyt twardą, ale bardzo szczelną i odporną na korodujące działanie pary wodnej, wody wodociągowej i atmosfery.

Azotowanie przeprowadza się w szczelnie zamkniętej muflie lub komorze pieca, do której z określoną szybkością dopływa amoniak. W temperaturze azotowania zachodzi dysocjacja amoniaku zgodnie z reakcją



przy czym obecność żelaza działa na tę reakcję katalitycznie. Powstający azot atomowy jest adsorbowany przez powierzchnię stali, a następnie dyfunduje w głąb. Stopień dysocjacji amoniaku zależy od temperatury, ciśnienia, szybkości przepływu gazu przez komorę pieca i wielkości wsadu (działającego jako katalizator).

6.4. Azotonawęglanie i węgloazotowanie

Obróbka cieplno-chemiczna polegająca na jednoczesnym dyfuzyjnym nasycaniu węglem i azotem przypowierzchniowych stref przedmiotu dzieli się na:

- **azotonawęglanie** przeprowadzane zwykle w zakresie temperatury 800-880°C w którym dominuje dyfuzja węgla,
- **węgloazotowanie** przeprowadzane zwykle w zakresie temperatury 500-600°C w którym dominuje dyfuzja azotu.

Zależnie od sposobu przeprowadzania procesu rozróżnia się azotonawęglanie gazowe, w przypadku stosowania atmosfery gazowej, oraz azotonawęglanie kąpielowe w przypadku stosowania kąpeli cyjanowych. Azotonawęglanie stosuje się do różnego rodzaju części maszyn i urządzeń (np. maszyn do pisania, broni, silników motocyklowych itd.) ze stali o małej i średniej zawartości węgla zarówno węglowych, jak i stopowych. Ostateczne własności warstwy przypowierzchniowej, podobnie jak po nawęglaniu, uzyskuje się dopiero po hartowaniu i niskim odpuszczaniu. Łączny proces azotonawęglania, hartowania i niskiego odpuszczania nazywa się **azotowęglooutwardzaniem**.

Węgloazotowanie (zwykle kąpielowe) stosuje się do narzędzi ze stali szybko tnących jako końcowy zabieg (po obróbce cieplnej) mający na celu podwyższenie powierzchniowej twardości, odporności na ścieranie, a także żaroodporności. Warstwa azotonawęglona w stosunku do warstwy nawęglonej wykazuje większą twardość i odporność na ścieranie oraz większą odporność na korozję. Po azotonawęglaniu kąpielowym przedmioty mają ładną, matową powierzchnię, toteż obróbkę stosuje się również w celu nadania im estetycznego wyglądu. Azotonawęglanie, podobnie jak azotowanie, podwyższa wytrzymałość zmęczeniową stali (w warstwie powierzchniowej występują naprężenia ściskające). Hartowanie można przeprowadzać bezpośrednio po azotonawęglaniu, gdyż niższa temperatura i krótszy czas procesu nie wywołują rozrostu ziarna, jak to ma miejsce podczas nawęglania.

Najczęściej stosowanymi w praktyce procesami są azotonawęglanie i węgloazotowanie kąpielowe w roztopionych solach, zawierających zwykle cyjanek sodu NaCN, cyjanek potasu KCN, chlorek sodu NaCl, chlorek baru BaCl₂ i węglan sodu Na₂CO₃.

Cyjanki stanowią aktywną część kąpeli i ilość ich waha się w granicach 7 – 70%, w zależności od wymaganej aktywności kąpeli. Zwiększenie zawartości cyjanków sprzyja zwiększeniu zawartości węgla i azotu w warstwie nasycanej, ale nie zwiększa jej głębokości, która zależy od temperatury i czasu nasycania.

W temperaturze procesu NaCN reaguje z tlenem, wskutek czego powstają azot i węgiel w stanie atomowym (in statu nascendi).

Azotonawęglanie i węgloazotowanie kąpielowe prowadzi się w czasie od kilkunastu minut do kilku godzin. Węgloazotowanie pozwala na otrzymanie warstw nasyconych o głębokości 0,02-0,15 mm, azotonawęglanie - o głębokości kilku dziesiątych milimetra.

Istotną wadą procesu kąpielowego jest **trujące działanie cyjanków**. Dlatego musi

- odbywać w specjalnie wydzielonych pomieszczeniach, przy ścisłym przy przestrzeganiu

przepisów bezpieczeństwa pracy.

Azotonawęglanie gazowe przeprowadza się w temperaturze 700-800°C w mieszaninie gazów nawęglających i azotujących, np. w gazie świetlnym i amoniaku (20 ÷ 30 %).

Struktura warstwy nasyconej węglem i azotem zależy głównie od temperatury procesu. W przypadku obróbki wysokotemperaturowej i następnie hartowania warstwa nasycona składa się z martenzytu węglowego i azotowego, węglików, azotków, faz węglkowo-azotkowych typu $Fe_2(NC)$ lub $Fe_3(C,N)$ oraz pewnej ilości austenitu szczątkowego. W przypadku obróbki niskotemperaturowej warstwa nasycona ma strukturę podobną do struktury warstwy naazotowanej.

6.5. Metalizowanie dyfuzyjne

Metalizowanie dyfuzyjne polega na nasycaniu przypowierzchniowych warstw przedmiotów stalowych różnymi metalami, najczęściej chromem lub aluminium, rzadziej cynkiem lub tytanem. Niekiedy stosuje się jednoczesne nasycanie dwoma różnymi metalami, np. chromem i aluminium (chromoaluminowanie), czy chromem i wolframem (chromowolframowanie).

Uzyskane w ten sposób warstwy cechuje bardzo wysoka twardość i odporność na ścieranie (w przypadku chromowania stali wysokowęglowej) podwyższona odporność na korozję (w przypadku chromowania stali niskowęglowej) oraz dobra żaroodporność, tj. odporność na utlenianie w wysokich temperaturach (w przypadku aluminowania). W stosunku do analogicznych pokryć galwanicznych, metaliczne warstwy dyfuzyjne są mniej porowate i lepiej zespolone ze stalowym podłożem.

Metalizowanie dyfuzyjne można przeprowadzać zarówno w środowisku stałym jak i ciekłym lub gazowym. W pierwszym przypadku metalizowanie odbywa się w sproszkowanym żelazostopie (np. żelazochromie, czy żelazoaluminium), zmieszanym z pewną ilością salmiaku NH_4Cl : w wysokiej temperaturze metal nasycająca zawarty w żelazostopie reaguje z HCl lub Cl_2 tworząc lotny chlorek (odpowiednie $CrCl_3$, $AlCl_3$ itd.), który rozkłada się przy zetknięciu z metaliczną powierzchnią nasycanego przedmiotu. W ten sposób powstają wolne, aktywne atomy metalu nasycającego, które wnikają następnie do stali, tworząc odpowiednią warstwę dyfuzyjną.

Metalizowanie kąpielowe przeprowadza się przez zanurzenie obrabianego przedmiotu w roztopionym metalu nasycającym. Ta metoda obróbki jest stosowana przede wszystkim w celu aluminowania stali.

Metalizowanie gazowe odbywa się w środowisku gazowym, utworzonym z chlorków odpowiednich metali.

Dyfuzja metali w żelazie przebiega znacznie wolniej niż dyfuzja węgla lub azotu, gdyż metale tworzą z nim roztwory stałe różnowęzłowe (węgiel i azot — międzywęzłowe). Dlatego proces metalizowania dyfuzyjnego wymaga długotrwałego wygrzewania w wysokiej temperaturze (1000-1200°C), co oczywiście wpływa na jego koszt.

Struktury warstw metalizowanych dyfuzyjnie są zgodne z odpowiednimi układami równowagi żelazo-metal nasycający. Na przykład, struktura warstwy aluminowej składa się (od powierzchni) z: prawie czystego aluminium, kruchych faz pośrednich i fazy α będącej roztworem stałym aluminium w żelazie.