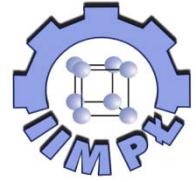




Politechnika Łódzka
Wydział Mechaniczny
Instytut Inżynierii Materiałowej



LABORATORIUM
NAUKI O MATERIAŁACH

Ćwiczenie nr 10

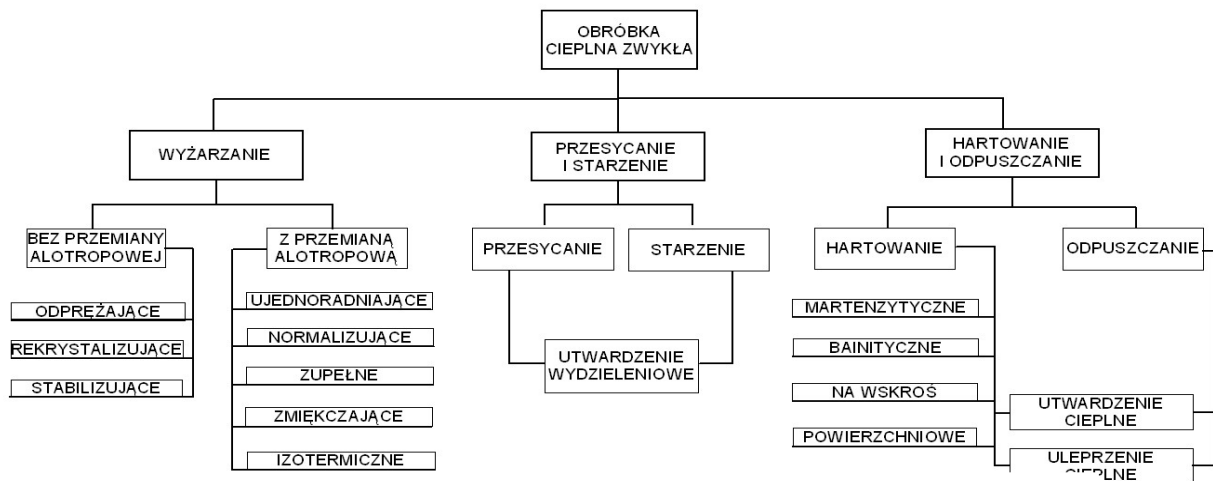
Temat: Obróbka cieplno-chemiczna i powierzchniowa

Łódź 2010

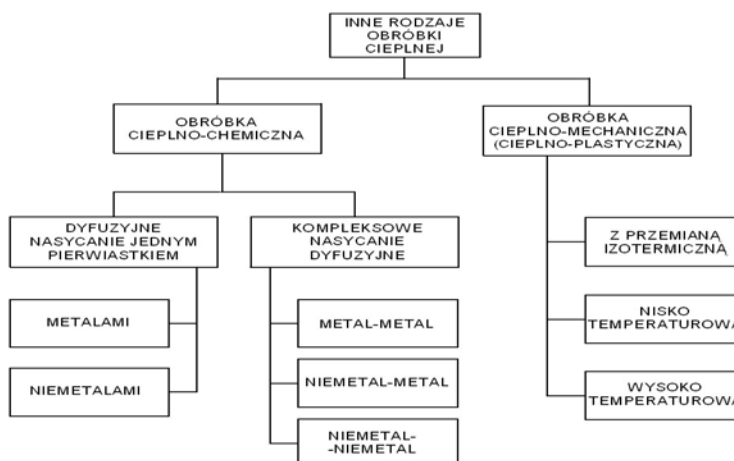
1. Wstęp teoretyczny

1.1. Obróbka cieplna i cieplno-chemiczna

Obróbka cieplna (cieplno-chemiczna) jest działem technologii zajmującym się poprawą właściwości mechanicznych oraz fizykochemicznych metali i ich stopów. Poprawa właściwości następuje dzięki zmianie struktury materiału w stanie stałym w wyniku oddziaływania temperatury oraz ośrodka w jakim materiał jest wygrzewany.



Rysunek 1. Klasyfikacja obróbki cieplnej zwykłej



Rysunek 2. Klasyfikacja innych rodzajów obróbki cieplnej.

1.1.1. Nawęglanie

Nawęglanie należy do grupy obróbek cieplno-chemicznych, jest procesem polegającym na dyfuzyjnym nasycaniu wierzchniej warstwy materiału węglem podczas wygrzewania (najczęściej $900 \div 950^{\circ}\text{C}$) w ośrodku zawierającym węgiel w postaci atomowej. Grubość warstwy ($0,2 \div 2\text{mm}$) zależy w głównej mierze od czasu procesu oraz od potencjału węglowego atmosfery ośrodka.

Celem nasycenia wierzchniej warstwy stopu węglem jest zwiększenie twardości (twardość materiału zahartowanego zależy od ilości węgla jaka się w nim znajduje), podniesienie odporności na zużycie zmęczeniowe oraz ścierne przy zachowaniu elastyczności rdzenia. Nawęglanie może być przeprowadzane w ośrodkach: stałych, ciekłych, gazowych, w próżni, w plazmie lub w złożu fluidalnym. Najczęściej nawęglanymi detalami są wały, krzywki oraz koła zębate. Po nawęglaniu detale poddaje się hartowaniu i odpuszczaniu (często osobno dla rdzenia i powłoki).

Stale używane do nawęglania: stale konstrukcyjne wyższej jakości i stale niskostopowe o zawartości węgla do ok. 0,3 %.

Norma PN - EN 10084: 2002

Przykład: C20 (20), 20CrMn5 (20HG).

Grubość warstwy nawęglanej (wg PN - ISO 2639: 2005) określa głębokość, na której twardość wynosi 550 HV 0,1.

Przykład oznaczenia nawęglania detalu na rysunku technicznym:

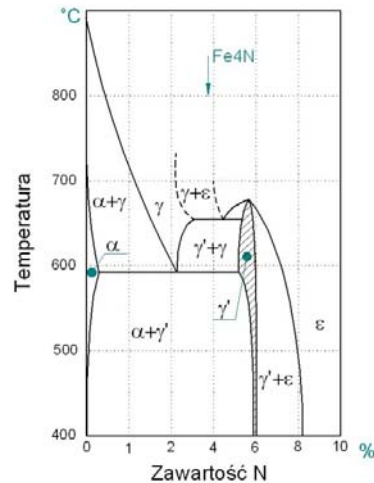
- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none">1. Nawęglać na głębokość $1,5 \pm 0,1$ mm.2. Twardość warstwy 58 ± 1 HRC. |
|--|

1.1.2. Azotowanie

Azotowanie jest rodzajem obróbki cieplno-chemicznej, polegającym na dyfuzyjnym nasyceniu wierzchniej warstwy materiału azotem. Grubości uzyskanych warstw nie przekraczają na ogół 0,5mm a jej twardość jest bliska 1000HV. Temperatura, w jakiej zachodzi nasycanie materiału waha się w zakresie $480 \div 600^{\circ}\text{C}$. W przypadku, gdy materiał obrabiany był poddany ulepszaniu cieplnemu, maksymalna temperatura procesu musi być niższa, o co najmniej $20 \div 30^{\circ}\text{C}$ od minimalnej temperatury wcześniejszego odpuszczania. Zapewnia to stabilność strukturalną obrabianego materiału.

Azotki tworzące się w warstwie dyfuzyjnej podnoszą twardość materiału oraz jego odporność na zużycie. Najczęściej azotowanymi rodzajami elementów są: koła zębate, krzywki, matryce, narzędzia pomiarowe oraz narzędzia skrawające.

Azotowanie jest obróbką ostateczną, oznacza to, iż nie stosuje się po niej zabiegów typu hartowanie czy odpuszczanie.



Rysunek 3. Układ równowagi fazowej Fe – N.

Najczęściej stosowanymi materiałami do azotowania są stale konstrukcyjne, węglowe oraz wysoko stopowe i narzędziowe.

Norma: PN - EN 10085 : 2002

Przykład: 41CrAlMo 7 - 10 (38HMJ).

Grubość warstwy azotowanej jest określana na podstawie rozkładu mikrotwardości. Za granicę warstwy azotowanej uznaje się obszar gdzie twardość materiału ma wartość podniesioną o 150 HV, np.: HV (podłoża) + 150 HV = 236 + 150 = 386 HV.

Przykład oznaczenia azotowania detalu na rysunku technicznym:

1. Azotować na głębokość $0,5 \pm 0,1$ mm.
2. Twardość warstwy 900 ± 50 HV5.

1.2. Azotonawęglanie

Azotonawęglanie jest procesem ciepłno-chemicznym będącym modyfikacją nawęglania. Polega on na jednoczesnym nasycaniu warstwy wierzchniej atomami węgla oraz azotu. Temperatura, w jakiej przeprowadzany jest ten proces jest niższa niż w przypadku nawęglania i waha się od 775 do 900°C.

Uzyskana w ten sposób warstwa ma najczęściej grubość $0,05 \div 0,8$ mm a proces ten jest stosowany w celu zwiększenia odporności na zużycie elementów maszyn.

1.3. Obróbka powierzchniowa

1.3.1. Powłoki galwaniczne

Powłoki galwaniczne osadza się metodami elektrolitycznymi w roztworach (elektrolitach) zawierających jony metalu będącego składnikiem tworzonej powłoki. Po zanurzeniu elementu w elektrolicie odpowiednia polaryzacja wymusza przemieszczanie się jonów w kierunku powierzchni elementu, osadzanie się na nim i tym samym tworzenie powłoki. Wpływ na strukturę tworzonej powłoki ma wiele czynników, między innymi temperatura, w jakiej zachodzi proces, prąd, jaki płynie przez elektrolit czy gęstość elektrolitu.

Ze względu na cel, w jakim powłoki są osadzane, możemy je podzielić na:

- ochronne, zapewniające ochronę pokrywanego detalu przed np. korozją (powłoka Zn na detalach stalowych),
- techniczne, osadzane w celu nadania odpowiednich właściwości powierzchni wyrobu np. podniesienie odporności na ścieranie czy obniżenie podatności materiału na zacieranie,
- ozdobne, podnoszące walory estetyczne (np. posrebrzanie lub pozłacanie).

Do najważniejszych procesów elektrolitycznego nakładania powłok należą:

- cynkowanie – powłoki Zn są osadzane na detalach stalowych, mają charakter powłok anodowych i chronią podłoże przed korozją,
- cynowanie – powłoki Sn znajdują zastosowanie w przemyśle spożywczym (białe blachy na puszki do konserw), w elektrotechnice oraz jako ochrona przed azotowaniem,
- miedziowanie – powłoki Cu stosowane są jako bariera przed nawęglaniem oraz jako podwarstwy przy niklowaniu lub chromowaniu,
- chromowanie – powłoka Cr znajdują szczególnie szerokie zastosowanie jako powłoka regeneracyjna, techniczna (o grubości $0,005 \div 0,2$ mm) poprawiająca właściwości mechaniczne oraz odporność podłoża na korozję,

- nikirowanie – powłoka Ni stosowana jest w celu podniesienia odporności na korozję oraz poprawy walorów estetycznych wyrobu,

1.3.2. Powłoki ogniowe

Powłoki ogniowe nakładane są poprzez zanurzenie gotowego detalu w wannie wypełnionej ciekłym metalem. Powłoki wytwarzane w ten sposób to przede wszystkim Zn (najczęściej stosowana przemysłowo), Zn-Fe, Al, Al-Si, Al-Zn, Zn-Al oraz Pb-Sn.

Pokrycie ogniowe Al stosowane na elementy stalowe zapewnia podniesienie żaroodporności pokrytego materiału do około 800°C. Jest to efektem tworzenia się w obszarze dyfuzyjnym faz międzymetalicznych Al-Fe.

Dzięki zastosowaniu powłok Zn materiały pokrywane zyskują ochronę przed korozją. Seryjne (przemysłowe) procesy nakładania powłok Zn polegają na zanurzeniu detalu w kąpeli z ciekłego Zn (o temperaturze 445 ÷ 455°C) na czas od 3 do 6 minut. Dzięki swojej skuteczności, cynkowanie stosowane jest praktycznie wszędzie tam gdzie to możliwe np.: karoserie oraz podwozia samochodów, elementy konstrukcyjne budowli i maszyn itp.

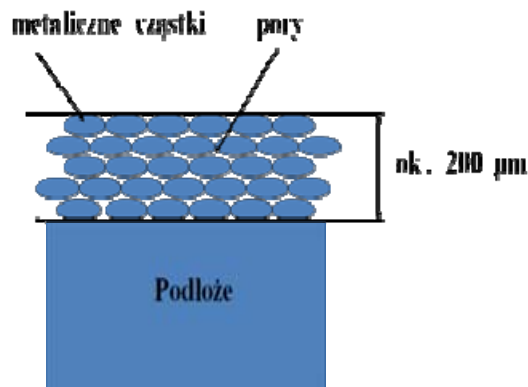
Przykład oznaczenia powłoki trójwarstwowej na stali wg PN – 83 / H – 97006 lub ISO 1457: - dla warunków wyjątkowo ciężkich: **Fe / Cu20 Ni30 Cr mp** - gdzie: mp – oznacza powłokę chromową mikroporowatą.

Przykład oznaczenia powłoki cynkowej na stali wg PN – 82 / H – 97005: - dla warunków wyjątkowo ciężkich: **Fe / Zn25**

1.1.1. Powłoki osadzone natryskowo

Powłoki osadzone natryskowo osadzone są poprzez roztopienie materiału powłoki (w łuku, płomieniu, plazmie lub przy użyciu wybuchu) i następne naniesienie na modyfikowaną powierzchnię. Roztopiony materiał w postaci kropeł trafia na podłoże, gdzie przykleja się i zastyga tworząc powłokę.

Osadzany materiał trafia zazwyczaj w obszar topienia w postaci drutu lub proszku. Powłoki tego typu stosuje się w celu podniesienia odporności na korozję (np. powłoki Al – Zn), podniesienia wytrzymałości na zużycie (np. WC na wiertłach górniczych) lub jako ochronę przed działaniem agresywnego chemicznie środowiska (np. Al₂O₃).



Rysunek 4. Schemat powłoki aluminiowej nałożonej natryskowo.

1.1.2. Metalizowanie dyfuzyjne

Metalizowanie dyfuzyjne jest procesem wysokotemperaturowej obróbki cieplno-chemicznej. Polega ono na wprowadzaniu do warstwy wierzchniej metalu pierwiastków metalicznych (Ti, Al, Cr, V, Nb, Ta, Mo, W), tworzących na powierzchni cienką, zwartą warstwę azotków, węglików lub węglikoazotków o wysokiej twardości i odporności na zużycie. Powłoki tego typu wykonywane są na materiałach zawierających w swojej strukturze węgiel (np. stale, stopy kobaltu, stopy niklu, ceramika – węgliki spiekane).

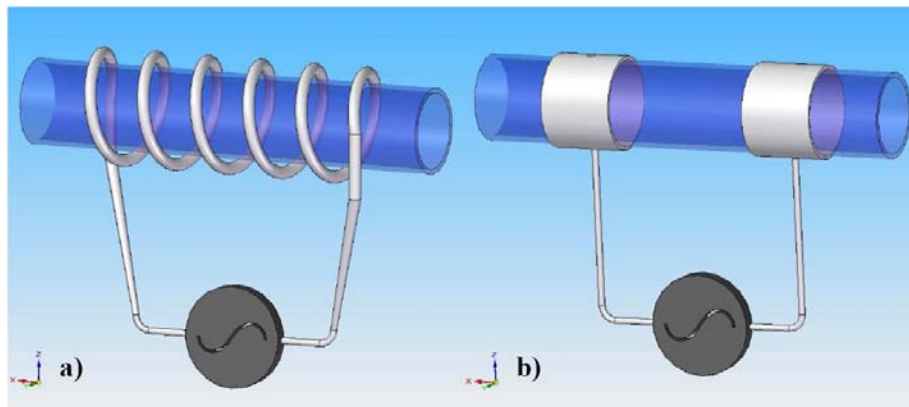
Azot oraz węgiel (niezbędne do utworzenia twardych wydzieleni na powierzchni) dyfundują z rdzenia obrabianego materiału, natomiast pierwiastki metaliczne dyfundują od powierzchni. Wzrost warstwy jest warunkowany prędkością dyfuzji atomów metalu w głąb materiału, aby ją umożliwić podczas procesów stosuje się temperatury w zakresie $850 \div 1100^{\circ}\text{C}$. Źródłem metalu nasycającego powierzchnię obrabianego materiału są halogenki metali (będące w stanie lotnym – obróbka w gazie) lub mieszaniny proszków metali oraz aktywatora (po ogrzaniu generują halogenki - obróbka kontaktowo – gazowa). Ze względu na znaczną toksyczność halogenków, ich cenę oraz brak trwałości retort, w których wykonuje się procesy metalizacji, obróbka ta nie znalazła szerokiego zastosowania w przemyśle. Zazwyczaj metalizowanie dyfuzyjne realizują się jednostkowo lub w krótkich seriach.

Nowoczesnym rozwiązaniem problemów związanych z kosztownymi procesami metalizacji dyfuzyjnej, jest stosowanie metod pośrednich. W pierwszym etapie na powierzchni obrabianego detalu wytwarzana jest jednolita, wielowarstwowa lub składająca się z mieszaniny pierwiastków powłoka (w celu wytworzenia powłok stosuje się metody

PVD – ang. *physical vapour deposition*) a następnie w procesie obróbki cieplnej lub ciepłnochemicznej doprowadza się do dyfuzji i tworzenia na powierzchni warstwy.

1.1.3. Powłoki wytwarzane metodami CVD i PVD

Metoda CVD (ang. *chemical vapour deposition*) polega na chemicznym nakładaniu powłoki z fazy gazowej. Składniki osadzonej powłoki są produktem reakcji chemicznych w fazie gazowej. Procesy CVD przeprowadzane są przy ciśnieniu atmosferycznym lub obniżonym. Atmosfera składa się zazwyczaj z mieszaniny gazów roboczych (np.: NH_3 , C_2H_2 , halogenki metali) oraz gazu obojętnego (np. Ar). W celu aktywacji czynnika roboczego procesy przeprowadza się przy wysokiej temperaturze ($800 \div 1000^\circ\text{C}$ i wyżej) lub przy wsparciu pola elektrycznego (PA CVD *plasma assisted chemical vapour deposition* – temperatura procesu waha się wówczas w zakresie $300 \div 700^\circ\text{C}$).



Rysunek 5. Modele doprowadzenia energii do układu wzbudzenia plazmy
a) model indukcyjny - typ H, b) model pojemnościowy – typ E.

Proces wytwarzania powłok metodą CVD można podzielić na trzy etapy:

- o utworzenie atmosfery roboczej,
- o dostarczenie czynnika lotnego do materiału obrabianego,
- o zajście reakcji chemicznej w obszarze powierzchni obrabianego materiału i tym samym utworzenie powłoki.

Wykorzystując metody CVD możemy osadzać cienkie warstwy (do kilku μm) z materiałów ceramicznych oraz metalicznych. Między innymi osadza się w ten sposób warstwy diamentowe i diamentopodobne (np. stosowane na elementy implantów medycznych), warstwy węglkowe, azotkowe oraz złożone (TiC , TiN , Ti(C,N) , Si_3N_4 , Al_2O_3

– stosowane jako powłoki zwiększające odporność na zużycie elementów maszyn lub urządzeń oraz elementów skrawających).

Metody PVD (ang. *physical vapour deposition*) polegają na fizycznym nanoszeniu warstw z fazy gazowej. Temperatury podczas osadzania są znacznie niższe niż w przypadku metod CVD, znika problem wymogu odporności termicznej podłoża osadzanych powłok. Procesy PVD przeprowadzane są w „próżni” lub przy bardzo niskim ciśnieniu.

Podczas fizycznego osadzania, powłoka powstaje z cząsteczek bądź atomów materiału wcześniej rozpylonego lub odparowanego

Dzięki metodą PVD możliwe jest osadzanie powłok z czystych metali (np.: Ti, Cr, Mo, W...), oraz niemetali i związków chemicznych (np.: Si, C, MoS₂, WC, TiAlN...).

Wytwarzane powłoki uzyskują grubości zazwyczaj do kilku do kilkunastu μm , jest to efektem adhezyjnego charakteru powłoki oraz znacznych naprężeń ściskających generowanych podczas jej tworzenia.

Dzięki możliwości wytwarzania powłok o bardzo szerokim spektrum właściwości (powłoki niskotarciowe, supertwarde, odporne na zużycie, powłoki odporne na korozję oraz wiele innych) elementy pokrywane metodami PVD znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu.

2. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z rodzajami obróbki cieplno-chemicznej oraz powierzchniowej, ich zastosowaniem oraz właściwościami materiałów po procesach obróbki.

3. Zadania do wykonania

- Dokonać obserwacji mikroskopowych oraz pomiarów grubości powłok wskazanych przez prowadzącego.
- Wykonać rysunki obserwowanych struktur.

4. Wyposażenie stanowiska

- Zestaw próbek.
- Mikroskop metalograficzny.
- Okular pomiarowy.

5. Sprawozdanie

- Cel ćwiczenia.
- Wstęp teoretyczny.
- Rysunki obserwowanych struktur wraz z opisem według schematu:
 - materiał (materiał podłoża/materiał powłoki),
 - stan materiału,
 - powiększenie,
 - trawienie.
- Uwagi i wnioski.

6. Literatura

1. Materiały wykładowe „Nauka o materiałach I i II”
2. Materiały wykładowe „Metody PVD i CVD”
3. Dobrzański L. A.: „Metalowe materiały inżynierskie”. WNT, Warszawa, 2004,
4. Blicharski M.: Inżynieria Powierzchni. WNT, Warszawa 2009,
5. Przybyłowicz K.: „Inżynieria stopów żelaza”, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2008,
6. P. Kula: „Inżynieria warstwy wierzchniej”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000

UWAGA:

Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia student zobowiązany jest zapoznać się z przepisami BHP