

# Nov postopek ogljičenja z dodajanjem amoniaka

## A New Carbonising Process by Additions Ammonia

S. Krivec, Veriga Lesce

A. Rodič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

Na jeklih 20NiCrMo3 in 15CrNi6 smo preizkusili nov postopek kemotermične obdelave. Noviteta je uvajanje dušika po ogljičenju, v času zniževanja temperature od temperature ogljičenja na temperaturo direktnega kaljenja.

S tem postopkom smo želeli doseči ugodne vplive ogljika in dušika v difuzijski plasti.

Postopek je primeren tam, kjer želimo večje globine ogljičenja ( $At$  nad 0.8 mm).

V članku je podana primerjava trdot, upogibno udarne žilavosti, koeficientov trenja, obrabne obstojnosti med vzorci, ki so bili samo ogljičeni ter vzorci, ki so bili ogljičeni in dušičeni.

*Ključne besede:* kemotermična obdelava (ogljčenje, dušičenje — lastnosti

*A new thermo-chemical treatment of 20NiCrMo3 and 15CrNi6 steels was investigated. The new treatment is characterized by the introduction of nitrogen (after carbonising) during the cooling from the carbonising to the direct quenching temperature.*

*The treatment had intention to achieve beneficial effects of carbon and nitrogen in the diffusion layer and it is especially applicable when carbonised layers ( $At$ ) of more than 8 mm are required.*

*In this paper the hardness, the bending impact toughness, the friction coefficients and the wear resistance of specimens which were treated by the new process were compared with the specimens which were only carbonised.*

*Key words:* thermo-chemical treatment, carbonising, carbonitriding — property

### 1 Uvod

Cilj raziskave je bil ugotavljanje smotnosti dodajanja amoniaka v določeni fazi termokemijskega postopka ogljičenja. Termokemijske postopke ogljičenja z različnimi načini kaljenja uporabljamo za doseganje kombiniranih mehanskih, fizikalnih in tehnoloških lastnosti na jeklenih izdelkih. Narava trdne snovi je taka, da nekatere lastnosti: trdnost, plastičnost med seboj niso sorazmerno odvisne, temveč obratno sorazmerno, kar v praksi pomeni, da moramo nanje vplivati selektivno. To nam omogočajo termokemijski postopki, pri katerih nastopa oplemenitenje površine z drugim elementom (ogljik, dušik), kar ima za posledico spremembo kemične analize in lastnosti na površini jekla.

Postopek ogljičenja lahko opišemo v dveh stopnjah:

1. masni tok ogljika iz plina na obdelovanec, ki se dogaja na mejni površini med plinom in obdelovancem in ga opisuje enačba (1)

$$m = \beta(C_p - C) \quad (1)$$

$\beta$	prehodnostno število cm/s
$C_p$	potencial ogljika v plinu %
$C$	potencial ogljika na površini obdelovanca %

2. hitrost difuzije ogljika v obdelovancu, ki je opisana z enačbo (2) drugega Fickovega zakona

$$\frac{\delta c}{t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

$D$	difuzijska konstanta $\text{cm}^2/\text{s}$
$x$	oddaljenost od površine obdelovanca mm
$C$	koncentracija elementa %
$t$	čas trajanja s

Najenostavnejša oblika rešitve diferencialne enačbe za globino ogljičenja ( $At_{0.3\%C}$ ) je podal avtor Wyss<sup>1</sup> v enačbi (3)

$$At = k \cdot \sqrt{t} - s \quad (3)$$

$k$	faktor
$t$	čas h
$S$	$D/\beta$

Faktor  $k$  je odvisen od temperature, ogljikovega potenciala in kemične sestave jekla. Prestopnostno število  $\beta$  je odvisno od izbire sredstva za ogljičenje in znaša  $1.3 \times 10^{-5}$  m/s za endoplin, ki je nastal iz zemeljskega plina, medtem ko je difuzijski koeficient  $D$  odvisen od temperature in koncentracije ogljika in je velikostnega reda  $(0.09 - 5.12) \times 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  (2).

Ogljičenje lahko poteka v trdnem, tekočem ali plinastem sredstvu. Kaljenje, ki mu sledi, pa lahko izvajamo na več načinov in sicer direktno enojno ali dvojno kaljenje.

Plin za ogljičenje v plinastem mediju ima določeno sestavo in se sestoji iz komponent CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Te komponente plina med seboj reagirajo (Boudouard-ova reakcija, reakcija vodnega plina, reakcija metana) in prispevajo k doseganju ogljikovega potenciala plina za ogljičenje. Če v peč damo še določeno količino amoniaka, potem prične naraščati tudi dušikov potencial. Ta pa ni odvisen le od količine amoniaka, temveč tudi od skupne kemične sestave plina, velikosti reakcijskega prostora, katalitične učinkovitosti reakcijskega prostora itd. Z naraščanjem dušikovega potenciala se istočasno zmanjšuje ogljikov potencial (3). Tako je potrebno za doseganje 0,4% N na površini obdelovanca pri temperaturi 930°C dodati 10% amoniaka (4). Z namenom, da bi pospešili zniževanje ogljikovega potenciala smo v fazi difuzije pričeli dodajati amoniak.

Vpliv dušikovega potenciala večinoma ugodno deluje na zmanjšanje površinske oksidacije jekla. Površinska oksidacija jekla nastopa tudi pri tako imenovani direktni pripravi ogljične atmosfere, kjer se zemeljski plin-zrak mešata med seboj v razmerju 1 : 2,5 in direktno vstopata v peč. Le-ta lahko sega od 5 do 20 μm v globino jekla. Če je dotok plina in mešanje pravilno izbrano, potem lahko govorimo o komaj zaznavni površinski oksidaciji pri navedenih ogljičnih atmosferah (5).

Pri jeklu, ki ima določeno globino ogljičenja, nas prvenstveno ne zanima ogljikov potencial, niti aktivnost ogljične atmosfere, temveč samo koncentracija ogljika v površinski plasti. Zato smo v naši raziskavi poizkusili dokazati kombiniran vpliv ogljika in dušika, ne samo na parametre atmosfere za ogljičenje, temveč tudi na mehanske, fizikalne in tehnološke lastnosti obeh jekel.

Tako na primer žilavost ni odvisna samo od trdote kaljene ogljične plasti, temveč tudi od skupnih lastnosti, tako jedra kot površine jekla. Velikostni razred žilavosti v kaljeni difuzijski coni je v večini primerov 5–15 J (9). Pri tem je potrebno poudariti, da imata globina ogljičenja ( $\Delta t$ ) in površinska trdota zelo velik vpliv na žilavost. Pri enakih globinah kaljenja ogljičene plasti ( $E_{ht}$ ) lahko vplivamo na žilavost samo s povečanjem duktilnosti površine. Žilavost z naraščanjem ogljika na površini do 1% kontinuirno pada. Za doseganje maksimalne trdote mora površina vsebovati od 0,6 do 0,7% C (6), oziroma za posamezne vrste jekel evtektoidno sestavo.

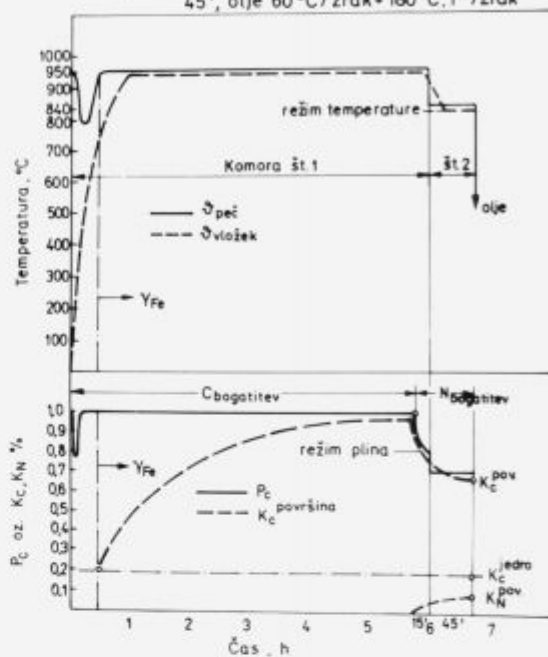
Odpornost proti obrabi je odvisna od parametrov termokemijskega procesa in sicer od vsebnosti ogljika, trdote, mikrostrukture in lastnih napetosti površine. Prav verige različnih kvalitete so proizvedli, pri katerih prihaja do obrabe v stičišču dveh enakih materialov, kar je s stališča trenja neugodno. Na področju suhega trenja je bilo ugotovljeno, da je trenje med enakimi materiali večje kot med različnimi (7). Struktura na površini dveh med seboj delujočih obdelovancev je odvisna od temperature, ki se pojavlja na kontaktnih mestih in ima neposreden vpliv na rezultirajoče lastne natezne napetosti (8). Odpornost proti obrabi je kompleksna, vendar lahko različne rezultate zanesljivo primerjamo z vplivom ogljika in dušika na preizkušancih.

## 2 Vrste jekel in toplotna obdelava

Za preizkušanje smo izbrali jeklo za poboljšanje 20NiCrMo3 in jeklo za cementacijo 15CrNi6, ki ju uporabljamo za proizvodnjo verig.

Parametri procesa termokemijskega postopka ogljičenja z direktnim kaljenjem za postopek I. in postopek II. ogljičenja + dodajanja NH<sub>4</sub> so podani na sliki 1.

Postopek I: ogljičenje 950°C, 5h / Retorta + 840°C, 45' olje 60°C / zrak + 180°C, 1h / zrak  
 Postopek II: ogljičenje 950°C, 5h / Retorta NH<sub>3</sub> + 840°C, 45', olje 60°C / zrak + 180°C, 1h / zrak



Slika 1. Parametri termokemijskih procesov I. in II.

Figure 1. Thermo-chemical parameters for the treatments I. and II.

Toplotna obdelava prob je bila izvedena skupaj z industrijskim vložkom teže cca. 400 kg v dvokomorni peči IPSEN. Atmosfera za ogljičenje je bila proizvedena na direkten način. Poraba atmosfere za ogljičenje znaša 25 m<sup>3</sup>/h in sicer 10 m<sup>3</sup>/h v prvi komori in 15 m<sup>3</sup>/h v drugi komori.

Postopek ogljičenja smo izvajali z dvema potencialoma ogljika. To sta potencial preogljčenja  $P_c = 1.0$  in potencial difuzije  $P_{c,dif} = 0.8$ . V drugi komori je bil potencial ogljika  $P_c = 0.7$ .

Legiranost materiala smo upoštevali s tako imenovanim faktorjem legiranja, ki nam glede na kemično analizo materiala določi dejanski ogljikov potencial. Ta faktor je bil za jeklo 15CrNi6 1.08.

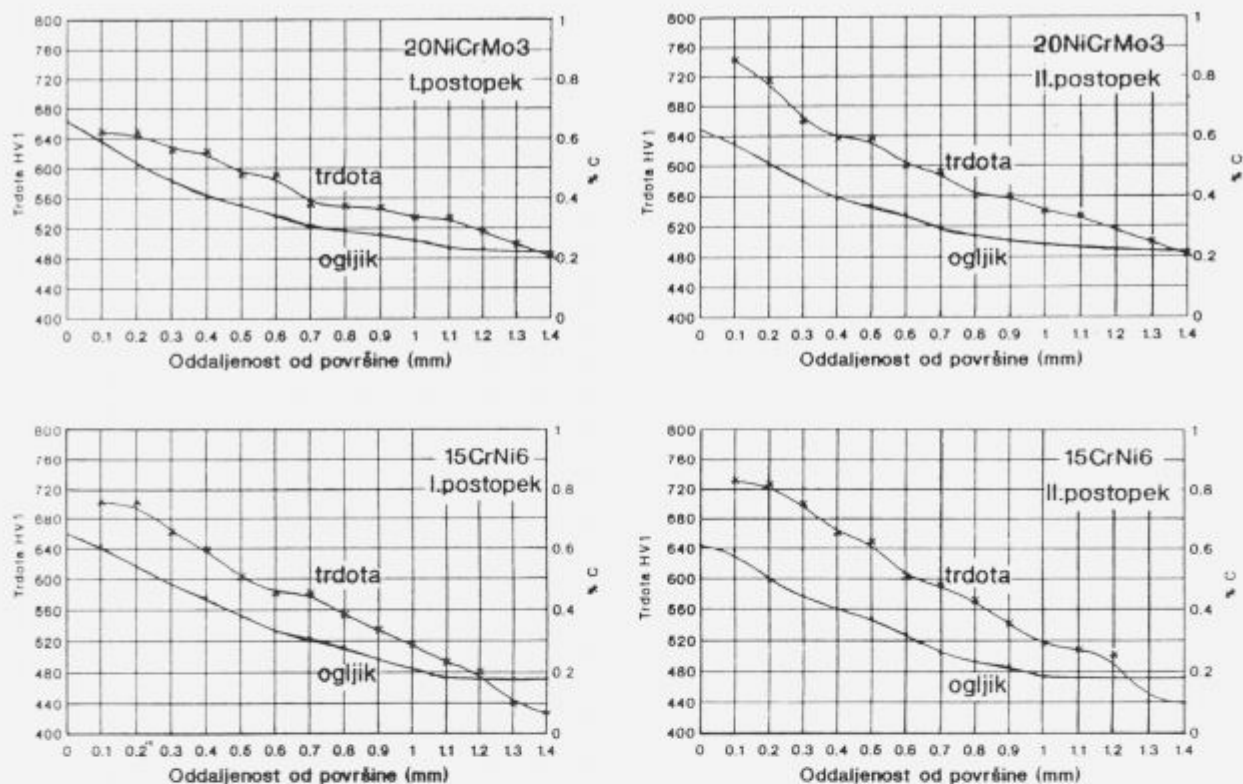
Vsi parametri procesa so bili pri obeh postopkih enaki, razen dodatka amoniaka. Pri postopku II. v prvo komoro vodimo 1 m<sup>3</sup>/h (10%) amoniaka, v drugo komoro pa 1.2 m<sup>3</sup>/h (8%) amoniaka, medtem ko je bil postopek I. izveden brez amoniaka. Večji odstotek amoniaka dodamo v prvo komoro zaradi krajših časov dodajanja in višje temperature komore. Vsebnost ogljika na površini je bila določena, glede na najboljšo kaljivost in je znašala 0,7%.

Popuščenje prob smo izvajali industrijsko v popuščnih pečeh IPSEN.

## 3 Razmere in načini preizkušanja vzorcev

Preizkus vzorcev je potekal paralelno za oba postopka I. in II. v laboratorijskem okolju. Izvedli smo sledeče analize in meritve:

- meritve trdote površine
- analizo ogljika
- merjenje udarno upogibnega dela



Slika 2. Potek ogljika in trdote v odvisnosti od oddaljenosti od površine za obe jekli in oba postopka.

Figure 2. Variations of carbon and hardness with the distance from the surface for both steels and both treatments.

Tabela 1. Kemična sestava preizkuševanih jekel v utežnih odstotkih

Jeklo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	$\phi$ mm	proizvajalec
20NiCrMo3	0.21	0.17	0.63	0.011	0.006	0.56	0.83	0.17	20	Ž.J.
15CrNi6	0.13	0.25	0.47	0.017	0.021	1.46	1.46	-	38	Ž.Š.

- metalografske preizkave z optičnim in rasterelektronskim mikroskopom
- analize lomnih ploskev
- merjenje trenja in obrabe

Trdote smo merili z merilnim instrumentom ZWICK max HV 30 na udarno upogibnih vzorcih in na vzorcih  $\phi 13 \times 50$  mm. Uporabljali smo preizkusno silo  $F = 9.807$  N (HV 1) in  $F = 2.942$  N (HV 0.3).

Analizo ogljika smo izdelali na vzorcih paličastega jekla višine 20 mm z natančnostjo kvantometra  $\pm 0.02\%$ . Na vsakem vzorcu smo napravili 18 kemijskih analiz.

Vzorci za merjenje udarno upogibnega dela dimenzije  $7 \times 10 \times 55$  mm so imeli zaobljene robove  $r = 0.1$  mm. S tem smo preprečili tako imenovani robni efekt ogljičenja. Preizkus je potekal na Charpy-jevem kladivu. Izdelali smo pet paralelk za vsako jeklo in kemotermično obdelavo. Preizkus trenja in obrabe smo izvajali na visoko frekvenčnem merilniku tipa "Optimol SRV". Vzorci so bili sestavljeni iz ploščice dimenzije  $58 \times 38 \times 5$  mm in valjčka  $\phi 6 \times 16$  mm.

Preizkus je potekal tako, da je bil valjček togo vpel v napravo, ploščica pa je pritrjena na podlago. Valjček je z določeno obremenitvijo in hitrostjo drsal po ploščici.

Valjček in ploščica sta bila iz enakega jekla in enako kemotermično obdelana. Parametri preizkusa obrabne obstojnosti so bili sledeči:

- pritisna sila  $F_N = 250$  N
- frekvenca  $f = 5$  Hz
- temperatura  $T = 20^\circ\text{C}$
- drсна pot  $s = 4.75$  mm
- hitrost papirja  $v = 5$  m/h
- čas preizkusa  $t = 30$  min
- vrsta trenja: suho dršno trenje

## 4 Rezultati preizkušanja

### 4.1 Vsebnost ogljika in pripadajoče trdote

Vsebnost ogljika v difuzijski coni in potek trdot je prikazan na sliki 2 za obe jekli in postopka I. in II. Največja razlika v vsebnosti ogljika ( $\Delta \% \text{C} = 0.04$ ) je nastala na površini vzorcev. Primerjava med postopkoma I. in II. nam pove, da vsebujejo vzorci, ki so bili obdelani po postopku I. na površini več ogljika. To si razlagamo z dejstvom, da je bil pri postopku II. prisoten poleg ogljikovega tudi dušikov potencial.

Trdote smo merili na cilindričnih in udarno upogibnih vzorcih. Med obema oblikama vzorcev ni bilo razlik v trdoti merjeni s HV 1, niti na površini niti po preseku vzorcev. Meritve trdot na površini HV 0.3 so malenkostno odstopale.

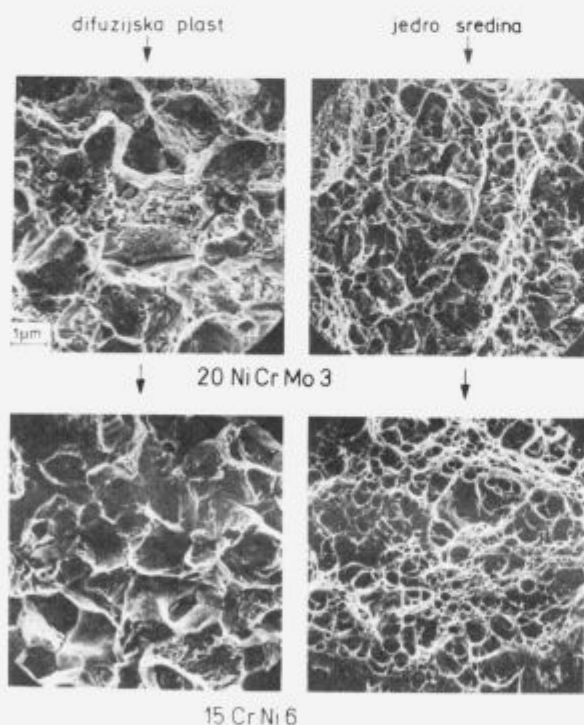
Primerjava trdot pri postopkih I. in II. kaže, da je bila kaljivost difuzijske cone boljša v II. postopku, kjer je bila vsebnost ogljika na površini nekoliko manjša. To potrjuje tudi globina kaljenja difuzijske cone ( $E_{ht}$ ), ki so bile za postopek II. nekoliko večje, čeprav so bili vsi rezultati v mejah ( $E_{ht} = \pm 0.1$  mm).

Pri obeh oblikah vzorcev je bila trdota površine merjena s HV 0.3 večja pri postopku II., kar utemeljujemo s prisotnostjo karbidov in nitridov.

#### 4.2 Analiza lomnih ploskev udarno upogibnih vzorcev

Analizirane lomne ploskve so bile vzporedne s smerjo difuzije. Opazne so bile razlike v naravi loma med difuzijsko plastjo in jedrom. V difuzijskih plasteh postopka I. in II. je bil lom pretežno krhek — interkristalen le grebeni so bili žilavi — jamičasti. Jamice so bile plitke. Večji odstotek interkristalnega loma smo opazili v difuzijski plasti pri postopku II. in jeklu 15CrNi6 kot pri postopku I. in jeklu 20NiCrMo3.

Obe jekli sta imeli žilava jedra. Jamice so bile manjših premerov in globlje pri jeklu 15CrNi6, kar je znak večje žilavosti. Na sliki 3 so omenjene lomne ploskve.



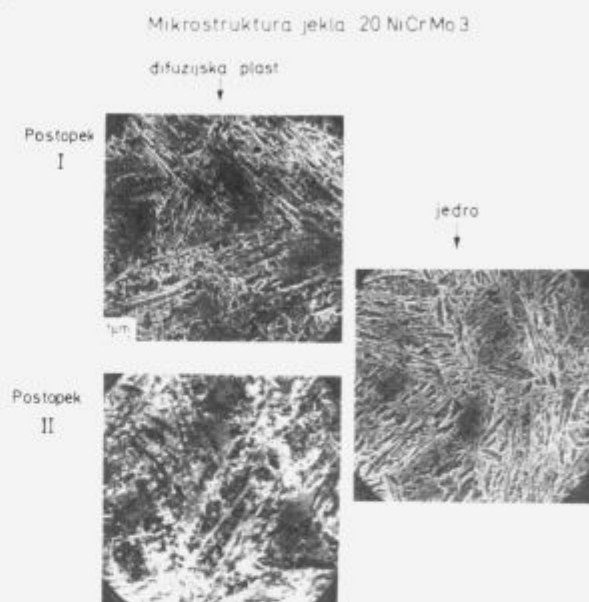
Slika 3. Lomne ploskve difuzijske plasti in jedra.

Figure 3. Fracture surfaces of the diffusion layer and of the core.

#### 4.3 Mikrostruktura

Mikrostruktura v difuzijski plasti je bila martenzitna z deležem zaostalega avstenita. Največ zaostalega avstenita je imelo jeklo 15CrNi6 toplotno obdelano po postopku I., kar je bilo pričakovano. Jeklo 15CrNi6 vsebuje večji

odstotek niklja in kroma kot jeklo 20NiCrMo3. V difuzijski plasti vzorcev toplotno obdelanih po postopku II. so bili tudi nitridi in karbonitridi. Mikrostruktura jedra je bila po obeh postopkih enaka martenzitno bainitna z značilnostmi nizkega popuščenja. Mikrostruktura jekla 20NiCrMo3 je prikazana na sliki 4.



Slika 4. Mikrostrukture difuzijske plasti po postopku I. in II. ter jedra.

Figure 4. Microstructure of diffusion layers obtained by the treatments I. and II., and of the core.

#### 4.4 Obrabna obstojnost

Obrabo smo izrazili z izgubo teže valjčka, ploščice in skupno ter je podana v tabeli 2.

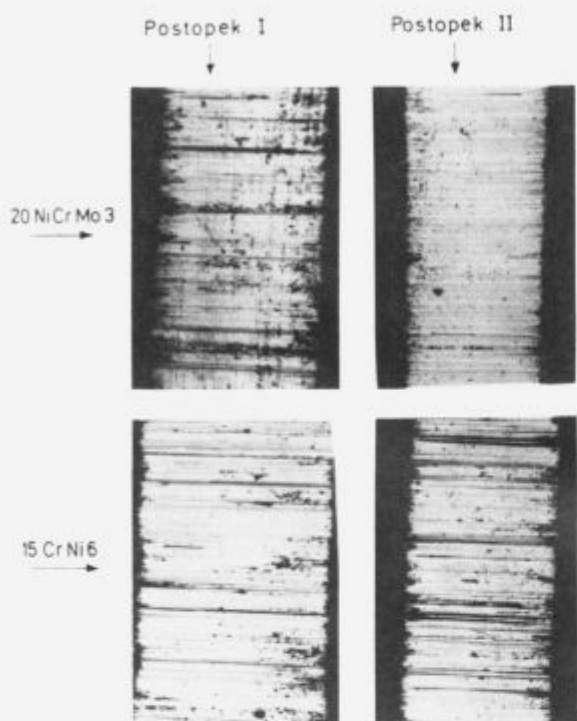
Tabela 2.

Jeklo	Kemotermična obdelava	Izguba teže v g		
		valjček	ploščica	skupno
20NiCrMo3	I.	0.00244	0.00346	0.00590
15CrNi	I.	0.00389	0.00479	0.00868
20NiCrMo3	II.	0.00109	0.00396	0.00505
15CrNi	II.	0.00164	0.00413	0.00529

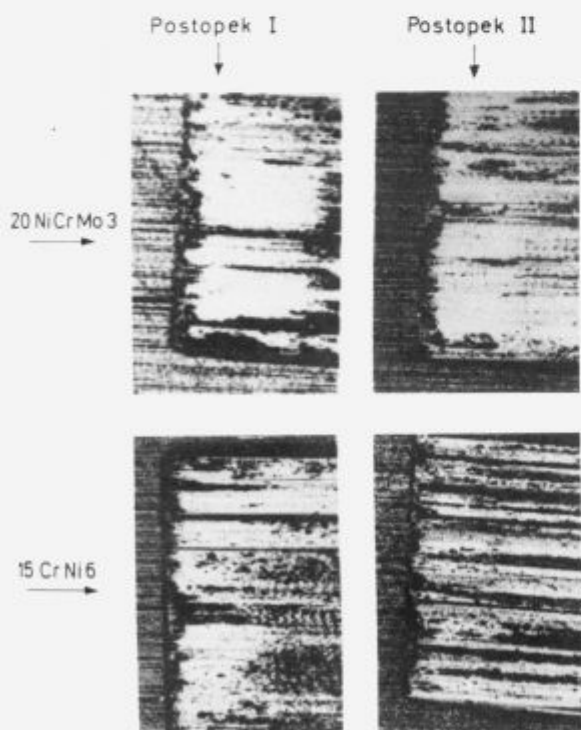
Pri mikroskopski analizi valjčka in ploščice smo opazili, da bi obrabo lahko podali tudi s širino obrabne ploskve valjčka. Izguba teže valjčka in širina obrabne ploskve se pri razvrstitvi obrabne obstojnosti popolnoma ujemata (slika 5 in tabela 2).

Pri preizkušanju obrabne obstojnosti je na ploščici prišlo do zaribavanja abrazijskih delcev v obrabno kotanjo (slika 6). Več zaribanih delcev je bilo na ploščici, ki je bila kemotermično obdelana po postopku I. in to v sredini ploščice in ob robu obrabne kotanje. Zaradi zaribavanja abrazijskih delcev, izguba teže ploščice ni popolnoma realen podatek za obrabno obstojnost. Obe metodi, izguba teže in mikroskopska analiza pa z zadovoljivo natančnostjo razvrstita obrabno obstojnost v sledečem vrstnem redu:

- 20NiCrMo3 postopek II.
- 15CrNi6 postopek II.
- 20NiCrMo3 postopek I.
- 15CrNi6 postopek I.



Slika 5. Obrabne ploskve valjčkov.  
Figure 5. Wear surfaces of cylinders.

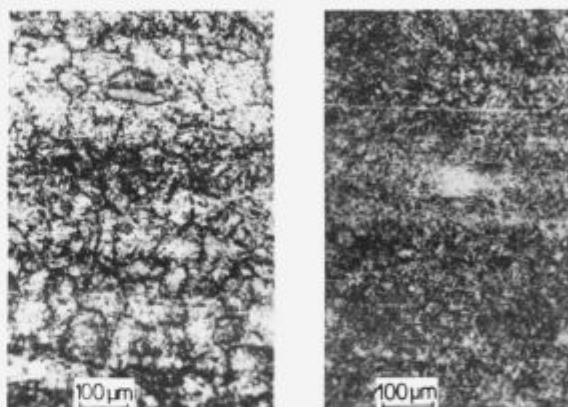


Slika 6. Obrabne ploskve ploščic.  
Figure 6. Wear surfaces of plates.

Največjo obrabno obstojnost ima jeklo 20NiCrMo3 postopek II.

Pri mikroskopiranju in merjenju trdot jedkanih obrabnih ploskev valjčka, ploščice in mikrostrukture površine pred preizkusom smo ugotovili, da je temperatura pri preizkušanju obrabne obstojnosti narasla in je pripeljala do popuščnih efektov. Iz mikrostrukture sklepamo, da je bila temperatura na stični ploskvi ploščice višja kot na valjčku. Na ploščici smo opazili popuščne efekte, ki jih pripisujemo višji temperaturi, slika 7.

### Ploščica Valjček



Slika 7. Mikrostruktura na obrabni ploskvi ploščice in valjčka jekla 20NiCrMo3, postopek I.

Figure 7. Microstructure of 20NiCrMo3 steel, treated by the process I., on the wear surfaces of both, cylinder and plate.

### 4.5 Koeficient trenja

Koeficient trenja počasneje narašča na vzorcih, ki so bili termokemijsko obdelani po postopku II., kar prikazuje diagram čas — trenje na sliki 8. Jeklo 20NiCrMo3 ima koeficient trenja nekoliko manjši, jeklo 15CrNi6 pa nekoliko večji od 0.5.

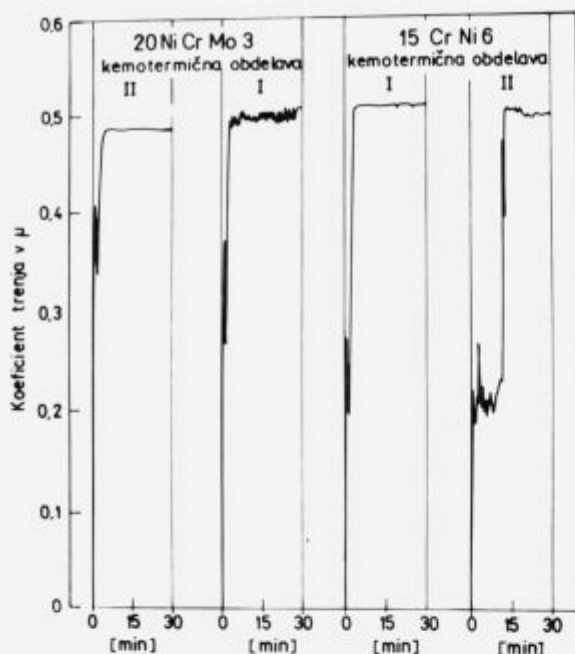
### 5 Zaključek

Ugotovili smo, da je pri postopku ogljičenja z direktnim kaljenjem v fazi difuzije in kaljenja smotno uvažati določene količine amoniaka. Z opisanim postopkom dosežemo na vzorcih:

- večje trdote površin
- večjo obrabno obstojnost
- manjši koeficient trenja, ki tudi počasneje narašča
- manjše udarno upogibno delo
- večjo verjetnost krhkega interkristalnega loma

Na življenjsko dobo verig ne vplivajo vse lastnosti v enaki meri, temveč obstoja določen vrstni red pomembnosti. Na nekatere lahko vplivamo preko kemotermičnega procesa. S postopkom II. je naš cilj dosežen, dobimo  $E_{ht} \geq 0.8$  mm in izkoristimo lastnosti, ki jih dobimo z difuzijo ogljika in dušika.

V praksi že uporabljamo nov postopek ogljičenja II., predvsem pri izdelkih kolesnega programa večjih dimenzij, kjer z običajnim postopkom karbonitriranja oziroma



Slika 8. Naraščanje koeficienta trenja v odvisnosti od časa preizkušanja.

Figure 8. Friction coefficient as a function of testing time.

ogljichenja z direktnim kaljenjem nismo dosegli vseh željenih lastnosti izdelkov. Opisani postopek II. predstavlja kompromisno rešitev med karbonitriranjem in ogljičenjem.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> Wyss: "Aufkohlen in": Wärmebehandlung der Bau- und Werkzeugstähle Herausgabe: H. Bennighoff BAZ Buchverlag Basel (1978).
- <sup>2</sup> R. Chatterjee - Fischer - Brumen: Überblick über die Möglichkeiten zur Verkürzung der Aufkohlungsdauer HTM 40(1985) 1, 9-10.
- <sup>3</sup> Eckstein: Technologie der Wärmebehandlung von Stahl, 547.
- <sup>4</sup> R. Chatterjee - Fischer und O. Schaaber: Einige Betrachtungen zum Karbonitriren im Gas HTW (1969) 9, 74.
- <sup>5</sup> W. Geywitz und M. Paul: Kontinuierliche Gasaufkohlungsanlagen mit Direkteinspeisung von Erdgas - Luft - Gemischen HTM 46 (1991) 4, 251.
- <sup>6</sup> O. Schwarz, B. Thoden und J. Grosch: Giegefestigkeit ein-satzgearteter und verguteter Ni-Cr-Mn legierter Gefüge HTM 46 (1991) 5, 321.
- <sup>7</sup> J. Vižintin: Razvoj in pomen tribologije doma in v svetu, kovine, zlitine, tehnologije št. 1-2/92.
- <sup>8</sup> H.K. Tönshoff, Pu Xuefeng und B. Karpuschewski: Qualität über wachung beim Planschleifer des ein-satzgehärteten Stahls 16MnCr5 HTM 47 (1992) 1, 22.
- <sup>9</sup> Festigkeits- und Verformungsverhalten nickellegierter ein-satzgehärteter Gefüge bei Biegebeanspruchung HTM 45 (1990) 1, 11.