

VAKUUMSKA CEMENTACIJA

Mihael Brunčko, Peter Kirbiš, Ivan Anžel

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojinštvo, Smetanova 17, 2000 Maribor

STROKOVNI ČLANEK

POVZETEK

Vakuumska cementacija je sodoben, zelo učinkovit in ekološko sprejemljiv postopek termokemične toplotne obdelave jekel, pri katerem jeklo z malo ogljika površinsko naogljčimo in nato zakalimo. Metoda je danes že na številnih področjih zamenjala klasično plinsko cementacijo zaradi boljše ponovljivosti in enakomernosti doseženih cementiranih plasti obdelovancev. Vakuumska cementacija je proces, ki je izveden v atmosferi ogljikovodikov, kot je aceten, pri zelo nizkem parcialnem tlaku, ki je navadno pod 20 mbar, v razmerah, ki so daleč od termodinamskega ravnovesja. Globino cementirane plasti in koncentracijski gradient dosežemo pri vakuumski cementaciji z regulacijo časa trajanja aktivnih (faza ogličenja) in pasivnih (faza difuzije) faz procesa.

V prispevku so predstavljene osnove vakuumske cementacije jekel, njene prednosti in slabosti v primerjavi s klasično plinsko cementacijo ter metode, ki omogočajo spremljanje procesa vakuumske cementacije. V sklepu prispevka podajamo opis raziskovalnega dela, opravljenega na Inštitutu za tehnologijo materialov na Fakulteti za strojinštvo v Mariboru na področju razvoja neporušne merilne metode, namenjene spremljanju vakuumske cementacije jekel.

Ključne besede: vakuumska cementacija, globina cementirane plasti, neporušne merilne metode, sprotne meritve električne upornosti

Vacuum carburizing

ABSTRACT

Vacuum carburizing is a modern, very efficient and environmentally friendly process for case hardening of steels, where the low carbon steel is first surface carburized and then quenched. Nowadays the technology has replaced atmosphere carburizing in many cases due to better repeatability and uniformity of heat treated samples. The process of vacuum carburizing is performed under oxygen-free hydrocarbon gas atmosphere, usually pure acetylene at partial pressure lower than 20 mbar and in conditions which are far from thermodynamic equilibrium. The process consists of the cycles of active (saturation) and passive (diffusion) stages. Desired case depth and corresponding target concentration profile of carbon can be supervised by controlling the duration of these two stages.

The present paper describes the fundamentals of vacuum carburizing of steels and its advantages compared with the conventional gas carburizing procedure. Additionally, the measurement methods enabling monitoring of the process are presented. In the conclusion of the paper, the research work, made on the Institute of Materials Technology (Faculty of Mechanical Engineering Maribor) which is dealing with development of nondestructive in-situ measurement method for monitoring of vacuum carburizing process is discussed.

Keywords: vacuum carburizing, carburized zone, non-destructive measurement method, in-situ electrical resistance measurement

1 OSNOVE VAKUUMSKE CEMENTACIJE

Vakuumska cementacija je moderen in tehnološko napreden postopek obdelave jekel, pri katerem jeklo z malo ogljika površinsko naogljčimo navadno do koncentracije C 0,8–0,9 % in ga nato zakalimo. Končni rezultat cementacije sta z ogljikom obogatena površi-

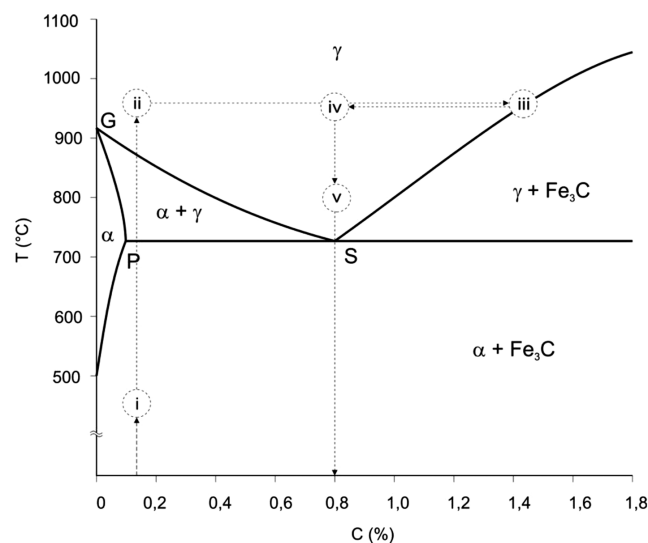
na, ki je po poboljšanju trda, in jedro, ki ostane žilavo. V primerjavi s klasično plinsko cementacijo, kjer poteka ogličenje pri tlaku plina za cementacijo, ki je blizu atmosferskemu ali višji, poteka proces vakuumske cementacije v vakuumski peči pri nizkem parcialnem tlaku plina za cementacijo (do 20 mbar) [1–13].

Proces je navadno sestavljen iz več faz (slika 1): (i) faza evakuiranja (do 10^{-1} mbar), (ii) faza segrevanja do izotermne temperature žarjenja (med 900 °C in 1050 °C – odvisno od sestave jekla), (iii) faza ogličenja ali aktivna faza, pri kateri dovajamo plin za cementacijo v komoro peči (do 20 mbar), (iv) faza difuzije ali pasivna faza – v tej fazi poteka difuzija ogljika v obdelovanec v vakuumu (10^{-1} mbar), in (v) faza kaljenja, ki navadno poteka v plinskem mediju: N₂, He ali H₂, redkeje v oljni kopeli [1–18].

Tabela 1: Disociacija plinov za vakuumsko cementacijo ($T = 900\text{--}1000$ °C in $p \leq 20$ mbar):

Plin	Potek disociacije
Metan	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4$
Etilen	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C} + \text{CH}_4$
Propan	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C} + 2\text{CH}_4$
	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{CH}_4$
	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2 + \text{CH}_4$
Aceten	$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C} + \text{H}_2$

V aktivni fazi oz. fazi ogličenja sprožimo ogličenje preizkušanca z dovajanjem reaktivnega plina navadno nasičenega, nenasičenega ali cikličnega ogljikovodika (CH₄, C₃H₈, C₂H₂, C₂H₄, C₆H₆ ...) ali



Slika 1: Potek vakuumske cementacije

mešanice le-tega s H_2 ali N_2 v vakuumsko komoro peči. Pri dani temperaturi cementacije ogljikovodik razpade v več vmesnih stopnjah na ogljik in vodik (**tabela 1**). Ogljik se nato adsorbira na površini preizkušanca in difundira v njegovo notranjost. Pri tem je stopnja disociacije plina in njegova učinkovitost za cementacijo odvisna od temperature in parcialnega tlaka plina v atmosferi.

Tako je značilno, da je v temperaturnem območju med $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri parcialnem tlaku plina pod 20 mbar stopnja disociacije za metan (CH_4) zelo majhna in plin ni primeren za doseganje večjih koncentracij ogljika na površini obdelovanca ter večjih globin cementirane plasti [5, 8, 21]. Bistveno boljše rezultate je mogoče doseči z uporabo propana (C_3H_8) ali etilena (C_2H_4). Njuna slabost je le v tvorbi velike količine saj v komori peči in neprimernosti za cementacijo obdelovancev z izvrtinami [8].

Najboljši učinek dosežemo z uporabo acetilena (C_2H_2), ki direktno razpade v ogljik in vodik (**tabela 1**) z minimalno tvorbo saj na površini obdelovancev in v komori peči [8]. Tako ostane površina obdelovancev po cementaciji čista in gladka, stroški vzdrževanja peči v primerjavi z uporabo propana pa so bistveno nižji. Za primerjavo, pri enaki temperaturi in parcialnem tlaku plina se učinkovito za cementacijo porabi le 7 % propana, medtem ko je poraba acetilena 50 %. Izkoristek je še slabši pri klasični plinski cementaciji, kjer se le 1 % plina učinkovito izkoristi za cementacijo [11]. Acetilen je prav tako zelo primeren za cementacijo obdelovancev kompliciranih oblik z globokimi izvrtinami, saj tvori zelo enakomerno globino cementirane plasti, neodvisno od oblike obdelovanca tudi pri zelo nizkih parcialnih tlakih.

Za doseg enakomerne plasti cementacije je treba zagotoviti enakomerno adsorpcijo ogljika po celotni površini obdelovanca. Večjo adsorpcijo lahko izboljšamo s (i) prisilnim mešanjem plina v vakuumski komori, (ii) povečanjem parcialnega tlaka plina ali (iii) izbiro plina z večjo stopnjo disociacije. Vendar ima povečanje parcialnega tlaka plina tudi svoje slabe lastnosti: poveča se poraba plina za cementacijo ob še večji tvorbi saj v komori peči.

Problemu saj se je mogoče izogniti z (i) redčenjem plina ogljikovodika z vodikom ali dušikom, s tem povečamo tlak v komori, ne da bi povišali parcialni tlak plina ogljikovodika, (ii) s povečanjem cirkulacije plina s pulznim delovanjem vakuumskih črpalk, kar vpliva na bolj učinkovito izrabo plina tudi pri nižjih parcialnih tlakih in (iii) z aktivacijo plina s plazmo, ki se navadno uporablja pri plinih z manjšo stopnjo disociacije, kot je na primer metan – cementacija s plazmo [2–5].

1.1 Jekla, primerna za vakuumsko cementacijo

Jekla, primerna za ogljičenje, vsebujejo od 0,1 % do 0,25 % C z glavnimi legirnimi elementi mangan, krom, molibden in nikelj. Največji vpliv ima krom, ki je močan karbidotvorec (tvori karbide – spojine kroma in ogljika). Jekla izbiramo glede na potrebno trdnost in žilavost jedra ter odpornost proti obrabi površine. Delimo jih na:

- ogljikova cementacijska jekla, ki jih uporabljamo pri konstrukcijskih delih, ki morajo imeti trdno površino in žilavo jedro z majhno obremenitvijo;
- kromova cementacijska jekla, ki jih uporabljamo, ko je potrebna dobra odpornost proti obrabi;
- krom-manganova in krom-nikljeva jekla, ki se uporabljajo za zelo obremenjene konstrukcijske dele, za katere je potrebna trdna površina z večjo trdnostjo jedra in dobro žilavostjo.

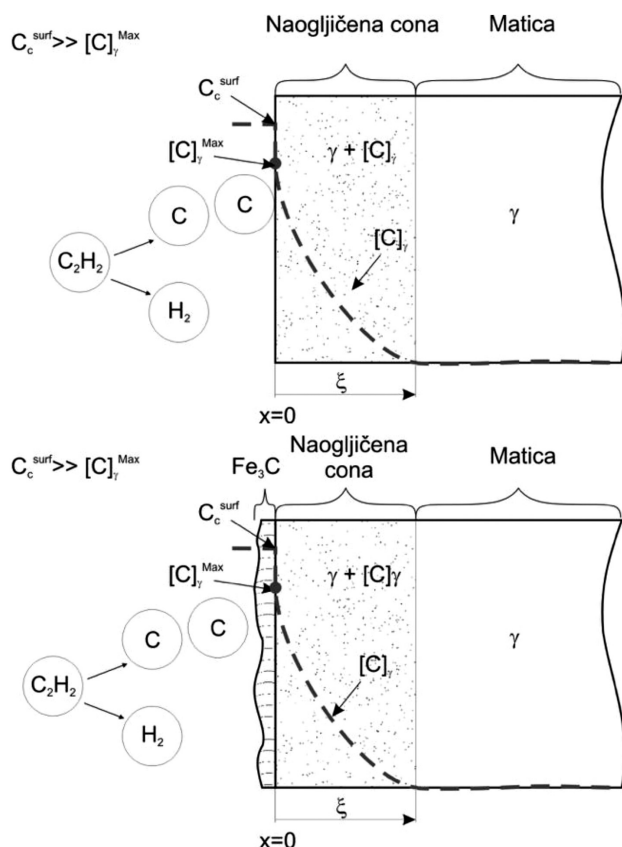
Vakuumsko cementacija se uporablja za cementiranje zobnikov, zobatih kolesc, gredi, rezil, rezkal, matric, pogonskih zobnikov in gredi, šob za vbrizgavanje goriva ...

2 FIZIKALNO-KEMIJSKO OZADJE VAKUUMSKE CEMENTACIJE

Za vakuumsko cementacijo je značilno, da je koncentracija ogljika v komori peči vedno bistveno višja od maksimalne topnosti ogljika v avstenitu pri dani temperaturi cementacije in tako poteka nadzor koncentracije ogljika na površini obdelovanca s spreminjanjem časovnih intervalov trajanja aktivne faze (faze ogljičenja) in pasivne faze (faze difuzije) oz. razmerjem med tema dvema fazama ter številom njunih ciklov [1–18].

Fizikalno-kemijsko ozadje pojavov, ki se odvijajo med aktivno in pasivno fazo vakuumsko cementacije bomo razložili na primeru ogljičenja čistega železa z acetilenom pri temperaturi cementacije $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Proces vakuumsko cementacije se vedno začne s segrevanjem obdelovanca v vakuumu do želene izotermne temperature, kjer sprožimo aktivno fazo oz. fazo ogljičenja z dovodom acetilena z želenim parcialnim tlakom v komoro peči. Obdelovanec je nato izpostavljen tej atmosferi za predpisan čas trajanja aktivne faze t_A . Acetilen je nenasičen ogljikovodik, ki pri visoki temperaturi razpade s katalitično reakcijo v ogljik in vodik ($C_2H_2 \rightarrow 2 [C] + H_2$).

Katalitična reakcija poteče le v stiku s površino kovine (**slika 2a**) [21]. V nadaljevanju se atomi ogljika adsorbirajo na površini obdelovanca, ki je zaradi velike stopnje disociacije acetilena že v zelo kratkem času popolnoma prenasočena. Posledično se na površinski plasti obdelovanca tvori plast cementita Fe_3C in tudi drugih karbidov (legirana jekla) (**slika 2b**).

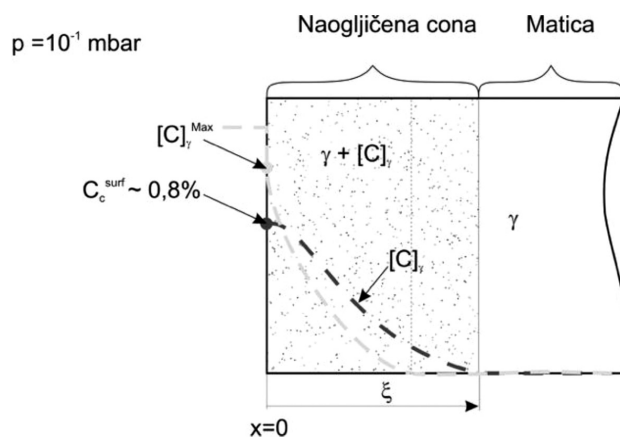


Slika 2: Aktivna faza vakuumske cementacije: adsorpcija in difuzija ogljika (a) ter tvorba cementitne plasti (b)

Karbidi drugih legirnih elementov ne delujejo kot katalizator, tako se rast karbidne plasti ustavi – aceten iz atmosfere ne razpade ob stiku s površino. Notranji volumen preizkušanca se v nadaljevanju procesa napaja z ogljikom le preko ogljika, ki nastane z disociacijo karbidov iz zunanje karbidne plasti [22, 23].

Za aktivno fazo vakuumske cementacije je tako značilno, da je koncentracija ogljika v površinskem sloju avstenita bistveno višja od želene (0,8 % do 0,9 % ogljika), prav tako je koncentracijski gradient ogljika v površinski plasti zelo strm, tvorba cementita in drugih karbidov (legirana jekla) pa zaviralno vpliva na difuzijo ogljika, saj zavre katalitičen razpad acetilena. Za aktiviranje nadaljnje rasti naogljčene plasti in zmanjšanje koncentracije ogljika na optimalno, mora aktivni fazi slediti še pasivna.

V pasivni oz. difuzijski fazi sledi za optimalni konec adsorpcije ogljika in njegove difuzije v notranost ponovno evakuiranje komore peči in žarjenje obdelovanca v vakuumu za predpisan čas t_p . V tej fazi dosežemo razpad površinske plasti cementita ter difuzijo ogljika iz naogljčene površine obdelovanca v notranost (slika 3). Pasivna faza traja tako dolgo, da dosežemo želeno globino naogljčene plasti in koncentracijski gradient v njej. Dosego želene koncen-



Slika 3: Pasivna faza vakuumske cementacije

tracije ogljika in globine cementirane plasti ter preprečitev prekomernega naogljčenja in tvorbe karbidov na površini obdelovanca dosežemo s ciklično izmenjavo aktivne in pasivne faze. Čas trajanja aktivne in pasivne faze je navadno v razmerju od 1 : 2 do 1 : 3 v korist pasivne faze [13].

Cementacija v vakuumu se konča s kaljenjem. V tej fazi znižamo temperaturo peči na temperaturo kaljenja in nato obdelovanec kalimo – navadno s plinom ali v oljni kopeli.

2.1 Vpliv razmerja med časom aktivne in pasivne faze ter številom ciklov na globino cementirane plasti

Eksperimentalne raziskave so pokazale [13], da ima razmerje med aktivno in pasivno fazo pri enakem skupnem času procesa $t = Nt_A + Nt_p$ (pri krajših časih t_p se ustrezno podaljša število ciklov N , tako da ostane skupen čas procesa t enak) minimalen vpliv na globino cementirane plasti. V viru [13] navajajo, da je efektivna globina cementirane plasti h_{ef} največja pri razmerju $t_A/t_p = 1/1$ ter da se zmanjšuje s korakom pribl. 0,15 mm pri $t_A/t_p = 1/2$ do $t_A/t_p = 1/3$. Na drugi strani pa ima razmerje odločilen vpliv na globino karbidne plasti, ki je največje pri razmerju 1/1 ter najmanjše pri razmerju 1/3 (za 0,24 mm). Podobne ugotovitve veljajo tudi za število ciklov N . Večje število ciklov ima večji vpliv na povečanje globine karbidne plasti kot pa na efektivno globino cementirane plasti.

Pri krajših časih pasivne faze (1/1) se tako na celotni površini preizkušanca tvori navidezno kontinuirna plast karbidov. Podobna opažanja so tudi pri eksperimentih, ki so potekali samo v eni stopnji brez cikliranja. Tako ima formacija karbidne plasti na površini obdelovanca vpliv, da: (i) stabilizira proces in (ii) pospeši difuzijo ogljika iz karbidne plasti v notranost. Na drugi strani je seveda karbidna plast na površini neželena na končnih izdelkih. Zato se v

zadnjih ciklih procesa vedno podaljša čas trajanja pasivne faze procesa. Tako lahko s spremembo razmerja t_A/t_P vplivamo tudi na debelino cone karbidov in njihovo morfologijo ter posledično tudi na mehanske lastnosti obdelovanca.

V praksi se je pokazalo, da je najučinkovitejše z vidika ekonomičnosti procesa ter vidika morfologije karbidne cone ter mehanskih lastnosti obdelovanca, da je čas trajanja pasivne faze nekoliko krajši na račun povečanja števila ciklov N . Tako v viru [13] priporočajo: $t_A = 5$ min in $t_P = 10$ min v prvih ciklih procesa ter podaljšanje t_P na 25 min do 40 min v zadnjih ciklih procesa. Podaljšanje časa trajanja pasivne faze v zadnjem ciklu ima tako vpliv na zmanjšanje prenasíčenosti površinske plasti z ogljikom, kar ugodno vpliva na morebitno nadaljnjo mehansko obdelavo obdelovancev.

Podaljšanje pasivne faze v zadnjem ciklu ima tudi ugoden vpliv na morfologijo karbidnih delcev, ki so enakomerno dispergirani po volumnu, nekoliko se tudi poveča debelina cone karbidov zaradi difuzije raztopljenega ogljika v notranjost, gostota karbidnih delcev pa ni tako velika. Na račun povečanja časa trajanja pasivne faze se zmanjša tudi delež tvorjene karbidne plasti na površini obdelovanca ter prav tako se zmanjša prenasíčenost površinskega sloja z ogljikom. Na površini obdelovanca se tvori Fe_3C že po 60 s izpostavitve acetilenu pri 930 °C in po 60 s žarjenja v vakuumu plast tvorjenega Fe_3C ponovno disociira in ogljik difundira v notranjo plast obdelovanca [13].

2.2 Nadzor in spremljanje procesa vakuumske cementacije

Nadzor cementacije v vakuumu je odvisen od razumevanja vpliva številnih parametrov, ki imajo vpliv na adsorpcijo in difuzijo ogljika v obdelovancu [3–20]. Ti parametri so:

- čas trajanja procesa, ki pomeni vsoto časov trajanja aktivne in pasivne faze oz. vsoto števila ciklov teh dveh faz;
- temperatura;
- atmosfera (vrsta plina, tlak, pretok).

Na izbiro gornjih procesnih parametrov vpliva površina in geometrija obdelovanca, sestava jekla, zelena globina cementirane plasti in potek koncentracijskega gradienta v njej.

V primerjavi s plinsko cementacijo pri tlaku, ki je blizu atmosferskemu ali višji in jo kontroliramo oz. reguliramo s spreminjanjem ogljikovega potenciala v plinski atmosferi. Skladno s posamezno stopnjo procesa poteka regulacija cementacije v vakuumu nekoliko drugače. Pri klasični plinski cementaciji navadno spremljamo globino cementirane plasti posredno z nadzorom atmosfere v peči s kisikovo sondo.

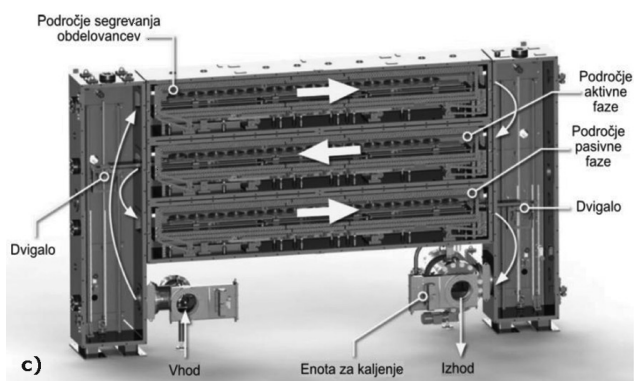
Nasprotno za nadzor vakuumske cementacije ne moremo uporabiti kisikove sonde, saj poteka cementacija v vakuumu. Tako ob konstantnih procesnih parametrih (pri temperaturi cementacije in parcialnem tlaku ogljikovodika v atmosferi) nadziramo globino cementirane plasti in koncentracijski gradient ogljika v njej s spreminjanjem dolžine trajanja aktivne in pasivne faze ter s številom obeh faz. Za doseg ustreznega števila ciklov in časa trajanja aktivne in pasivne faze se navadno v industrijskem okolju uporabljajo računalniško-simulacijski programi, s katerimi zmanjšamo število poskusnih serij proizvodnje. Računalniško-simulacijski program, temelječ na empirično razviti bazi podatkov, na osnovi znanih procesnih parametrov (temperaturi cementacije in parcialnem tlaku ogljikovodika v atmosferi) in sestavi jekla določi koncentracijo ogljika na površini obdelovanca in difuzijsko hitrost ogljika ter napove globino in koncentracijski gradient ogljika v naogljíčeni plasti [2,13].

Prekomerno ogljíčenje in tvorjenje karbidov se preprečuje oz. nadzoruje s spreminjanjem oz. s ciklično izmenjavo faze ogljíčenja in faze difuzije ter časov trajanja le-teh. Ker je atmosfera vedno prenasíčena z ogljikom, tako reguliramo tudi globino ter koncentracijski profil ogljika v naogljíčeni plasti stopenjsko z izmenjavanjem faze ogljíčenja in faze difuzije.

3 MODULARNA ZASNOVA OPREME ZA VAKUUMSKO CEMENTACIJO

Sodobne peči za vakuumsko cementacijo so modularno zasnovane, lahko so enokomorne, opremljene z enoto za kaljenje pod visokim tlakom (do 20 mbar) s plini, kot so N_2 , N_2/He , He in N_2/H_2 . Peči za vakuumsko cementacijo so zasnovane na grafitnih grelcih z grafitno izolacijo ali SiC -grelcih s klasično oksidno izolacijo. Še bolj učinkovite so dvokomorne peči, kjer je prva komora peč za segrevanje obdelovanca na želeno temperaturo ogljíčenja, druga pa je namenjena kaljenju obdelovanca v olju in/ali v plinski atmosferi pri visokem tlaku. Mogoče so tudi kontinuirne izvedbe peči, sestavljene iz več komor, v katerih lahko ob procesu vakuumske cementacije in kaljenja izvajamo tudi poboljšanje obdelovancev za doseganje boljše žilavosti materiala (**slika 4a**). Cementacija obdelovancev lahko poteka v šaržah, kjer je večje število obdelovancev naloženih na pladnje v peči (**slika 4b**).

Najnovejše peči pa omogočajo kontinuirno cementacijo posameznih obdelovancev po principu enega za drugim, na tekočem traku. Takšna linija za vakuumsko cementacijo proizvajalca Seco/Warwick je bila predstavljena letos prvič na sejmu toplotne obdelave Thermprocess v Düsseldorfu v Nemčiji (**slika 4c**).



Slika 4: (a) Šaržna enokomorna peč za vakuumsko cementacijo proizvajalca Ipsen International [26] (b) šaržna večkomorna modularna zasnova peči ter (c) kontinuirna zasnova peči za vakuumsko cementacijo proizvajalca Seco/Warwick [27]

Prednost takšne zasnove peči je v še večji ponovljivosti rezultatov, kar posledično vodi k zmanjšanju izmeta ter večji ekonomičnosti in okoljski sprejemljivosti procesa.

Sedaj je mogoče z današnjo tehnologijo cementirati v vakuumu obdelovance velikosti 600 mm × 600 mm × 900 mm in mase nad 300 kg z visoko enakostjo trdote površine, globine cementirane plasti in koncentracijskega gradienta ogljika v njej. V praksi je

največji izziv zagotoviti homogeno in ponovljivo obdelavo čim večjega števila večjih, gosto zloženih obdelovancev. Višje temperature cementacije omogočajo skrajšanje celotnega procesnega časa [2,3].

3.1 Plini za vakuumsko cementacijo

a) Metan

Kot prvi plin za cementacijo v vakuumu se je uporabljal metan kot logična izbira, saj je najcenejši, splošno dosegljiv in se že leta uporablja za klasično plinsko cementacijo. Metan je reaktiven, če se uporablja v kombinaciji s CO, CO₂, H₂, vodno paro in drugimi substituenti, ki se navadno uporabljajo v endotermnih atmosferah. Na drugi strani je metan kot samostojen plin zelo stabilen in nereaktiven tudi pri zelo visokih temperaturah. Zato je uporaba metana kot samostojnega plina pri vakuumski cementaciji mogoča le pri zelo visokem tlaku metana med 300 mbar in 500 mbar. Pri tako visokem tlaku je sicer ogljičenje uspešno, vendar pa se obenem tvori v peči tudi velika količina saj, ki zelo poveča obratovalne in vzdrževalne stroške procesa. Problem slabe reaktivnosti metana pri nizkem parcialnem tlaku se da rešiti z uporabo plazme, pri čemer z visoko enosmerno napetostjo 1000 V dosežemo ionizacijo metana in njegovo reaktivnost tudi pri parcialnem tlaku nižjem od 15 mbar brez tvorbe saj. Cementacija s plazmo se navadno uporablja za delno cementacijo še posebej slepih izvrtin.

b) Propan

Uporaba propana daje zelo dobre rezultate, še posebej pri tlaku med 25 mbar in 35 mbar, kjer je stopnja tvorbe saj zelo majhna.

c) Acetilen

Zaradi naštetih pomanjkljivosti nasičenih ogljikovodikov se je začela uporaba nenasičenih ogljikovodikov za vakuumsko cementacijo, kot sta acetilen in etilen. Zaradi dvojnih in trojnih nenasičenih vezi, ki so zelo šibke, so ti ogljikovodiki zelo reaktivni že pri sobni temperaturi. Vendar pa ima visoka stopnja reaktivnosti za posledico tvorbo saj, zato nasičene ogljikovodike uporabljamo v vakuumu pri izredno nizkem parcialnem tlaku (nekaj 10 mbar). Naslednja slabost nenasičenih ogljikovodikov je tvorba težjih komponent na mestih v peči, ki so vodno hlajena.

Prednosti vakuumске cementacije z acetilenom:

- bistveno zmanjšana poraba plina za cementacijo za doseg želene globine cemetirane plasti in ustreznega koncentracijskega gradienta ogljika v njej;

- ni potrebno povišanje tlaka za cementacijo pri izdelkih kompliciranih oblik s slepimi izvrtinami z razmerjem l/d med 12–50;
- visoka stopnja učinkovitosti procesa – pri vakuumski cementaciji z acetilenom se učinkovito uporabi od 25 % do 35 % ogljika iz atmosfere za cementacijo; pri uporabi propana le od 5 % do 10 %, medtem ko je učinkovitost klasične plinske cementacije le 1 %;
- odlična enakomernost cementirane plasti ne glede na obliko obdelovanca;
- velika ponovljivost rezultatov procesa; dosega želene mikrostrukture z optimalnimi in predvidljivimi lastnostmi;
- povečana produktivnost na račun zmanjšanje stroškov popravila peči zaradi zmanjšanja količine saj.

č) Ciklični ogljikovodiki

Dandanes prevladuje težnja po izbiri takšnega medija za cementacijo, ki ima visok potencial za cementacijo, toplotno stabilnost, odpornost proti tvorbi stranskih produktov, kot so saje in tar. V praksi se je izkazala uporaba cikličnih nasičenih ogljikovodikov s pet ali šest atomi ogljika (ciklopentan, cikloheksan). Ti ogljikovodiki se nahajajo v tekočem agregatnem stanju in niso plinasti pri sobni temperaturi. Imajo visoko toplotno stabilnost in razpadejo le v stiku z obdelovancem – potek katalitične reakcije z kovinami (platina, nikelj, redke zemlje, železo). Odlikujejo se z majhno stopnjo tvorbe saj na površini obdelovanca ter v komori peči. Plinasti ogljikovodik se v komoro peči dozira s posebnimi šobami, ki so del računalniško krmiljenega dozirnega sistema z odzivnostjo med 2 ms in 140 ms. Nadtlak v vbrizgalnem sistemu dosežemo z inertnim plinom (Ar , N_2). Prednost te metode je v doseganju zelo enovite cementirane plasti, ki ni odvisna od geometrijske kompleksnosti obdelovanca. Rezultati raziskave so pokazali minimalne odmike med globino cementirane plasti, merjeno v korenu in vrhu zoba z ujemanje globin > 90 %, medtem ko je povprečno ujemanje globin pri klasični plinski cementaciji pod 65 %.

3.1.1 Učinkovitost plinov za cementacijo

Metan (CH_4) – V temperaturnem območju 900–980 °C je termodinamično stabilen in deluje bolj kot inertni plin, saj se sprosti le 3 % ogljika. Za povečanje učinkovitosti metana kot plina za cementacijo, ga je treba stimulirati – ionizirati s plazmo pri napetosti 1000 V in gostoti toka pribl. 0,6 mA/cm². V tem primeru se pri razpadu metana v plazmi sprosti do 80 % ogljika.

Acetilen (C_2H_2) – V temperaturnem območju med 920 °C in 980 °C poteče disociacija acetilena, pri tem se sprosti do 80 % ogljika. Količina ogljika je v atmosferi peči vedno večja od maksimalne topnosti ogljika v obdelovancu, tako da pride do prenasíčenja površinskega sloja obdelovanca že v nekaj minutah izpostavljenosti atmosferi cementacije.

Propan (C_3H_8) – Pri disociaciji propana v temperaturnem območju med 920 °C in 980 °C se sprosti do 30 % ogljika.

3.2 Kaljenje obdelovancev z uporabo plina pod visokim tlakom

Na področju kaljenja hitroreznih jekel in vroče ter hladno preoblikovanih orodnih jekel se dandanes uporablja praktično samo še kaljenje z uporabo plinov pod visokim tlakom in je le-to popolnoma zamenjalo uporabo solnih in oljnih kopeli. Prav tako je dandanes mogoče kaliti večino jekel, namenjenih za cementacijo, s plini in plinskimi mešanici pri visokem tlaku. Gašenje s plinom odlikuje visoka ekonomska učinkovitost in prijaznost do okolja. Plina, kot sta helij ali dušik, sta popolnoma inertna in brez tveganja za okolico in ne pustita kemijskih produktov na površini vzorca ter na konstrukcijskih elementih peči. Tako ni treba investirati v dodatno opremo, kot so pralne linije ali sistemi za nadzor požarne varnosti. Ta dejstva tako bistveno vplivajo na zmanjšanje stroškov. V primeru uporabe helija kot plina za gašenje se zaradi njegove visoke cene uporablja sistem za reciklažo helija in njegovo ponovno uporabo. V praksi se uporabljajo številni plini za gašenje, kot so: Ar , N_2 , He , H_2 , pri čemer dosežemo največji efekt gašenja z vodikom, najmanjšega pa z argonom. Neodvisno od vrste plina narašča intenzivnost hlajenja z naraščanjem tlaka gašenja in naraščanjem hitrosti plina.

Obstaja velika razlika pri prenosu toplote iz obdelovanca v medij kaljenja. Pri kaljenju v vodi ali olju je obdelovanec izpostavljen številnim fazam, ki se odvijajo med kaljenjem v tekočem mediju: (i) nastanek tanke plasti vrelega medija na površini obdelovanca, (ii) nastanek plasti mehurčkov medija za kaljenje na obdelovancu in (iii) hlajenje obdelovanca s konvekcijo. Vsaka od naštetih faz hlajenja ima svoj koeficient toplotne prevodnosti, kar ima za posledico nastanek temperaturnih gradientov v obdelovancu. Posledica tega je neenakomerno ohlajanje obdelovanca in pojav njegove dimenzijske in geometrijske izkrivljenosti. Na drugi strani med uporabo plina za kaljenje ne pride do spremembe njegovega agregatnega stanja, zato je prenos toplote v obdelovancu homogen, kar se odlikuje v večji dimenzijski stabilnosti obdelovancev.

Prednosti kaljenja s plini proti kaljenju v olju ali vodi:

- obdelovanci so čisti in suhi po kaljenju;
- ni potrebe po pralnih strojih ter ni onesnaževanja vode;
- ni potrebe po popravljenih kompliciranih pralnih linij in ni potrebe po čistilnih linijah za čiščenje vode, uporabljene za pranje obdelovancev;
- peči za vakuumsko cementacijo tako zasedejo bistveno manj prostora v primerjavi s konvencionalnimi linijami;
- bistveno zmanjšanje stroškov;
- intenzivnost kaljenja kontroliramo z regulacijo velikosti tlaka plina;
- ni potrebnih zaščitnih pregrad za nastalo oljno oz. vodno paro;
- zmanjšano tveganje obdelovancev.

4 PREDNOSTI VAKUUMSKE CEMENTACIJE PRED KLASIČNO PLINSKO

Vakuumsko cementacija ima številne prednosti pred klasično plinsko cementacijo. Površina izdelkov je čistejša kot pri plinski cementaciji. Zaradi boljšega nadzora procesa so odmiki med obdelovanci manjši. Vakuumsko cementacijske peči so čistejše in okolju ter ljudem prijaznejše od plinskih [1–13]. Zaradi gladke in čiste površine obdelovancev po vakuumski cementaciji površine obdelovancev ni več treba dodatno čistiti ali celo mehansko obdelovati. Zaradi poteka procesa v vakuumu in uporabe plinov, ki ne vsebujejo kisika, ni oksidacije površine obdelovancev ter ni pojava oksidacije po mejah zrn. Poraba plinov za cementacijo je bistveno manjša kot pri klasični plinski – nekaj dm^3/h proti m^3/h .

Vakuumsko cementacijo odlikujejo še naslednje prednosti pred klasično plinsko [2, 3, 24]:

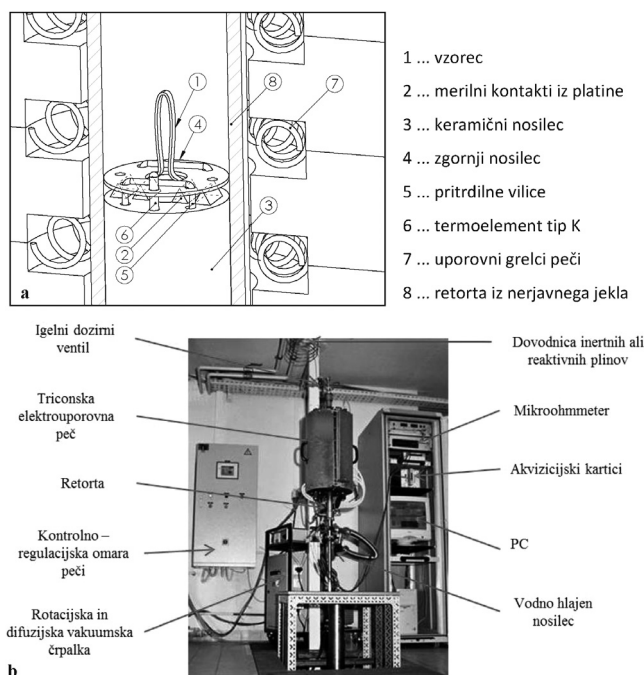
- visoka ponovljivost rezultatov procesa pri globinah cementirane plasti od 0,1 mm do 5 mm;
- krajši časi za doseg želene globine cementirane plasti v primerjavi s klasično plinsko cementacijo;
- doseg enakomerne globine cementirane plasti;
- enostavnost cementacije obdelovancev kompliciranih oblik z ozkimi in/ali slepimi odprtini;
- enostaven nadzor globine cementirane plasti;
- ni potrebna uporaba izpušnih sistemov za nastale pline pri cementaciji; prav tako ni potrebna uporaba »ognjene zavese« za odgor vnetljivih izpušnih plinov;
- višje temperature cementacije omogočajo skrajšanje celotnega procesnega časa;
- manjše emisije CO_2 .

5 RAZVOJ METODE ZA SPROTNO SPREMLJANJE VAKUUMSKE CEMENTACIJE

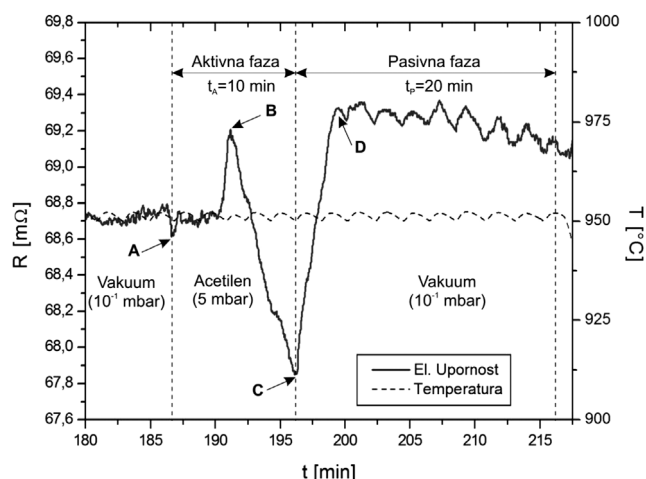
Na Fakulteti za strojinštvo, Inštitutu za tehnologijo materialov, se ukvarjamo z razvojem metode, ki bi omogočala sprotno in neporošno spremljanje cementacije. Razvijamo merilno celico, ki omogoča spremljanje globine naogljene plasti med vakuumsko cementacijo (slika 5). Metoda spremljanja procesa vakuumsko cementacije temelji na osnovi sprotnih meritev spremembe električne upornosti v preizkušanci med aktivno in pasivno fazo.

Med ogljičenjem se zaradi obogatitve vrhnjega sloja z ogljikom močno spreminja tudi specifična električna upornost vzorca. Električna upornost je med najbolj strukturno občutljivimi lastnostmi kovinskih materialov. S spremembo mikrostrukture, ki je med drugim tudi odvisna od vsake kemijske reakcije ter fazne transformacije, se v materialu spremeni število, vrsta ali koncentracija napak v kristalni mreži (prazna mesta, vrinjeni atomi, dislokacije, meje zrn ...). Vse te napake povzročajo oviranje ter sipanje elektronov, ki se gibljejo skozi snov zaradi zunanega električnega polja in tako vplivajo na spremembo električne upornosti snovi [28].

Na diagramu na sliki 6 je prikazana sprememba električne upornosti med vakuumsko cementacijo maloogljene jekla pri temperaturi $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ in parcialnem tlaku acetilena 5 mbar. Ogljičenje je bilo izvedeno z eno aktivno ($t_A = 10\text{ min}$) in pasivno fazo ($t_P = 20\text{ min}$). Z diagrama je razvidno, da je iz krivulje spremembe električne upornosti mogoče jasno



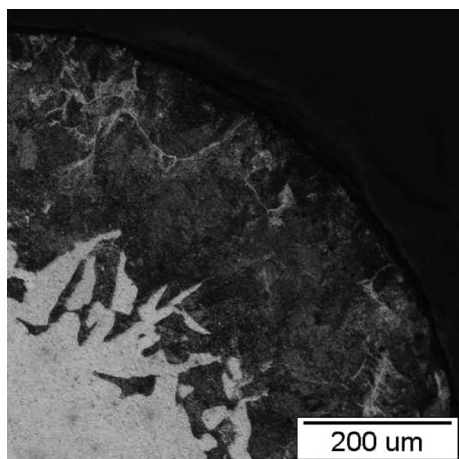
Slika 5: Merilna celica (a) in laboratorijska vakuumsko peč (b) za sprotno spremljanje vakuumsko cementacije jekel



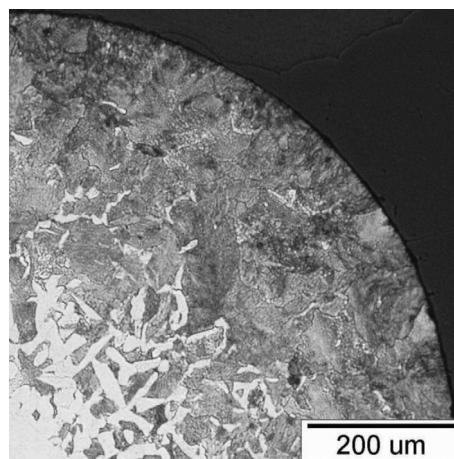
Slika 6: Spremljanje vakuumske cementacije s sprotimi meritvami spremembe električne upornosti

razlikovati aktivno fazo od pasivne. Med aktivno fazo električna upornost narašča zaradi raztapljanja ogljika v kristalni rešetki avstenita, vse dokler ne dosežemo prenasičenosti avstenita z ogljikom in izločanja cementita. Izločanje cementita je povezano s padcem električne upornosti. Po končani aktivni fazi je koncentracija ogljika na površini obdelovanca bistveno večja od 0,8 %, kar je razvidno iz prisotnosti sekundarnega cementita, izločenega na mejah perlitnih zrn (sliki 7).

V pasivni fazi je pojav ravno nasproten. Med nadaljevanjem žarjenja preizkušanca v vakuumu sledi razpad cementitne plasti, kar ima za posledico povečanje električne upornosti. Na mikrosnetku na sliki 8 je razvidno, da je naogljíčena cona preizkušanca po končani pasivni fazi sestavljena le iz zunanje perlitne in notranje perlitnoferitne plasti, medtem ko je sredica preizkušanca še vedno sestavljena samo iz feritnih zrn. Po mejah perlitnih zrn ni opaziti izločanja sekundarnega cementita, iz česar



Slika 7: Mikrostruktura naogljíčene plasti po aktivni fazi ($t_A = 10$ min, $T = 950$ °C, $p(C_2H_2) = 5$ mbar)



Slika 8: Mikrostruktura noogljíčene plasti po aktivni in pasivni fazi ($t_A = 10$ min, $t_P = 20$ min, $T = 950$ °C, $p(C_2H_2) = 5$ mbar)

lahko sklepamo, da je koncentracija ogljika v površinski plasti približno 0,8 %.

6 SKLEP

Vakuumska cementacija je dandanes že na številnih področjih izpodrinila klasično plinsko zaradi boljše ponovljivosti, krajših procesnih časov ter okoljske sprejemljivosti. Ocenjuje se, da bo v prihodnjih desetih letih delež vakuumske cementiranih proizvodov zrasel iz današnjih 10–15 % na 40 % celotnega trga cementiranih produktov.

Opravljenе raziskave na področju razvoja merilne metode za sprotno spremljanje procesa vakuumske cementacije potrjujejo, da nova merilna metoda omogoča kvalitativen in kvantitativen vpogled v pojave, ki se med vakuumske cementacije odvijajo v obdelovancu. Z zasnovano merilno metodo je mogoče neporušno in sprotno določiti globino cementirane plasti oziroma optimizirati čas trajanja aktivne in pasivne faze za dosego želene globine cementirane plasti. Namen razvoja metode je dobiti globlji vpogled v dogajanje v fazi adsorpcije, raztapljanja in difuzije atomov ogljika v površinskem sloju obdelovanca. Ta spoznanja bodo dobrodošla za (i) izboljšanje modelov spremljanja kinetike procesa vakuumske cementacije, ki so osnova računalniških simulacijskih programov, katerimi so opremljene vakuumske peči za cementacijo oz. (ii) omogočila razvoj direktne metode spremljanja procesa vakuumske cementacije v industrijskem okolju.

7 LITERATURA

- [1] Heat Treatments, ASM Handbook, vol 4, ASM International, USA, 2007, 348
- [2] I. Hitoshi, IHI Engineering Review, 38 (2005) 2, 83–88
- [3] S. Bruce, V. Cheetham, Low-Pressure Carburising Systems: A Review of Current Technology, Proceedings – 15th IFHTSE and SMT20, Vienna, Austria, Sept 25–29, 2006

- [4] A. Goldsteinas, *Industrial Heating*, 74 (2007) 5, 71–76
- [5] W. Gräfen, M. Hornung, O. Irretier, M. Rink, *HTM - Haerterei-Technische Mitteilungen*, 62 (2007) 3, 97–102
- [6] D. H. Herring, F. J. Otto, *Advanced Materials and Processes*, 165 (2007) 3, 31–33
- [7] S. Carey, D. Herring, *Heat Treating Progress*, 7 (2007) 3, 43–46
- [8] R. Poor, *Industrial Heating*, 74 (2007) 1, 43–47
- [9] L.-H. Chiu, Y.-J. Chen, C.-H. Wu, H. Chang, *Solid State Phenomena*, 118 (2006), 91–96
- [10] V. M. Osterman, *Industrial Heating*, 72 (2005) 9, 95–99
- [11] F. J. Otto, D. H. Herring, *Heat Treating Progress*, 5 (2005) 1, 133–137
- [12] J. Kowalewski, A. WiechcZYfski, *Industrial Heating*, 73 (2006) 1, 39–42
- [13] P. Kula, R. Pietrasik, K. Dybowski, *Journal of Mat. Proc. Tech.*, 164–165 (2005), 876–881
- [14] W. Gräfen, O. Irretier, M. Rink, *HTM - Haerterei-Technische Mitteilungen*, 62 (2007) 2, 71–76
- [15] R. U. Khan, S. Bajohr, D. Buchholz, R. Reimert, H. D. Minh, K. Norinaga, V. M. Janardhanan, O. Deutschmann, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81 (2008) 2, 148–156
- [16] R. U. Khan, S. Bajohr, F. Graf, R. Reimert, *Molecules*, 12 (2007) 3, 290–296
- [17] M. Okumiya, S. Hagi, K. Orita, Y. Tsunekawa, Y. Umeda, T. Nagai, *Diffusion and Defect Data Pt. B: Solid State Phenomena*, 118 (2006), 97–102
- [18] W. Gräfen, B. Edenhofer, *Heat. Treat. Met.*, 26 (1999) 4, 79–85
- [19] H. Altena, F. Schrank, S. Heineck, B. Haase, F. Hoffmann, F. Graf, D. Liedtke, S. Bajohr, *HTM - Haerterei-Technische Mitteilungen*, 61 (2006) 4, 195–206
- [20] T. Morita, T. Hanyuda, *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 92 (2006) 4, 268–273
- [21] M. Sugiyama, K. Ishikawa, H. Iwata, Using acetylene for superior performance vacuum carburizing, *Proceedings of the 18th Conference on Heat Treatment*, Oct. 12–15, 1998, 49–56
- [22] N. M. Ryzhov, A. E. Smirnov, R. S. Fakhurtdinov, *Metal Science and Heat Treatment*, 46 (2004) 7–8, 340–344
- [23] N. M. Ryzhov, A. E. Smirnov, R. S. Fakhurtdinov, L. M. Mulyakaev, V. I. Gromov, *Metal Science and Heat Treatment*, 46 (2004), 5–6, 230–236
- [24] Z. Gawronski, B. Kruszynski, P. Kula, *Journal of Mat. Proc. Tech.*, 159 (2005), 249–256
- [25] A. Stich, H. M. Tensi, *HTM Harterei-Techn. Mitt.*, 50 (1995), 31–35
- [26] Ipsen International, Inc, An Update on Low Pressure Carburizing Techniques and Experiences (zadnjič dostopano 8. 2. 2008), www.ipsenusa.com
- [27] Seco-Warwick, Precision case hardening for high volume manufacturing (zadnjič dostopano 10. 3. 2016), www.secowarwick.com
- [28] K. Schröder, *CRC Handbook of Electrical Resistivities of Binary Metallic Alloys*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1988