

## 1. Chemicko-tepelné zpracování materiálů



V technické praxi je řada případů, kdy je požadován tvrdý povrch dílce, současně však vysoká houževnatost jeho jádra. Kalený dílec sice splňuje požadavek tvrdého povrchu, je však zcela křehký. Popouštěním se zvyšuje houževnatost, ztrácí se však tvrdost. Vysokou tvrdost povrchu a houževnaté jádro lze získat buď povrchovým kalením nebo pochody, které se nazývají souhrnně **chemicko-tepelné zpracování**. Tyto pochody zajišťují materiálu také další důležité vlastnosti jako je odolnost proti opotřebení, únavě a korozi. Na rozdíl od povrchového kalení probíhá při těchto pochodech difúzní sycení povrchu oceli kovem nebo nekovem za zvýšené teploty, tj. mění se chemické složení a tím vlastnosti povrchu. Složení základního materiálu zůstává pod povrchovou vrstvou nezměněno. U některých těchto pochodů následuje po změně chemického složení povrchu tepelné zpracování, u jiných způsobů není nutné. Mezi hlavní způsoby chemicko-tepelného zpracování patří cementování a nitridování nebo jejich kombinace.

### Cementování

Cementování patří mezi nejrozšířenější způsoby chemicko-tepelného zpracování. Při tomto procesu se nasýtí povrch součásti uhlíkem tak, aby jej bylo možno po ukončení pochodu zakalit na vysokou tvrdost. Protože se obsah uhlíku zvýší pouze ve slabé povrchové vrstvě a výchozí oceli mají max. 0,25 % C, zůstává zachována vysoká houževnatost jádra. Cementování lze provádět v prostředí plynném, kapalném a pevném.

### *Cementování v plynném prostředí*

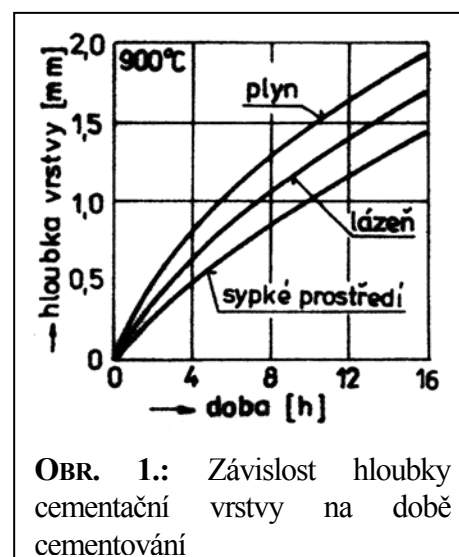
Při tomto způsobu se využívá reakcí, při nichž se uvolňuje atomární uhlík, který se difúzí dostává do nauhličovaného materiálu. Typickým plynným médiem je oxid uhelnatý nebo směs CO a CO<sub>2</sub>. Dalším velmi oblíbeným pak metan nebo směs CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>. Vodík v tomto případě působí také redukčně a proto chrání povrch součásti před oxidací (vznik okují). Proces je pak silně ovlivněn tlakovými a teplotními podmínkami rovnováhy.

### *Cementování v kapalném prostředí*

Tento proces je prováděn v kyanidových lázních a je ho nutné rozlišovat od kyanování, kdy je v lázni více kyanidů a kdy mají vrstvy vyšší obsah dusíku. Cementování se provádí v kelímku, který je vytápěn plynem z vnějšku nebo je lázeň přímo ohřívána proudem, který prochází mezi ponořenými elektrodami. Lázeň se chrání šupinatým grafitem. Cementování v lázni probíhá velmi rychle, je rovnoměrné, v praxi se však ve větším rozsahu nerozšířilo. Cementační teploty se pohybují mezi 800 až 900 °C. V intervalu teplot 800 až 850 °C je však proces pomalý. Nejvhodnější jsou proto teploty 850 až 900 °C. Při teplotách nad 900 °C lze cementovat jemnozrnné oceli s přísadou titanu, u kterých nehrubne ani při dlouhých teplotních výdržích zrno austenitu.

### *Cementování v pevném prostředí*

Toto cementování se provádí ve směsi, jejíž hlavní složky tvoří dřevěné uhlí a BaCO<sub>3</sub>. Cementované dílce se vloží do krabice, ve které se touto směsí zasypou, víko krabice se omaže jílem a vloží do pece. Při ohřevu reaguje nejprve uzavřený vzdušný kyslík s uhlíkem dřevěného uhlí



OBR. 1.: Závislost hloubky cementační vrstvy na době cementování

za vzniku oxidu uhličitého a dále při zvyšování teploty až na oxid uhelnatý. Ten pak reaguje na povrchu dílce za uvolnění uhlíku, který difunduje dovnitř materiálu. Nauhličování tedy probíhá opět přes plynnou fázi. Reakci urychluje přítomnost  $\text{BaCO}_3$ . Cementování v pevném prostředí nevyžaduje zvláštní investice, protože je lze provést ve kterékoliv peci; doby jsou však delší a práce obtížnější. Je technologií vhodnou pouze pro cementaci jednotlivých dílců.

Dobu výdrže na teplotě je nutno volit podle požadované tloušťky cementační vrstvy. Při cementování v pevném (sypkém) prostředí bývá maximální tloušťka vrstvy 1 mm. Vliv doby na tloušťku cementační vrstvy při různé teplotě je na **OBR. 1**. Křivky ukazují, že cementování v pevném prostředí je nejpomalejší. Po cementování se dílce vždy kalí.

### Nitridování

Nitridování je sycení povrchu oceli dusíkem v plynném nebo kapalném prostředí, při kterém se tvoří povrchová vrstva, obsahující vysoce disperzní tvrdé nitridy slitinových prvků.

#### *Nitridování v plynu*

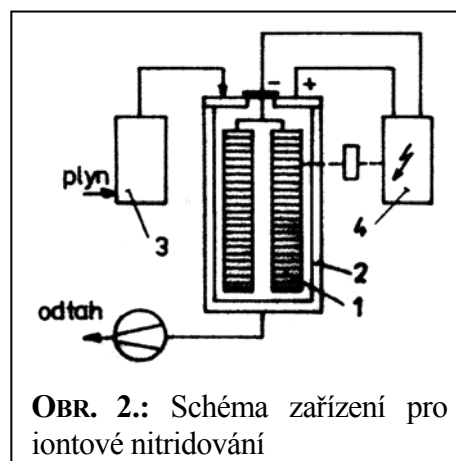
K přípravě nitridační atmosféry se většinou používá plynný amoniak, který disociuje na prvky. Dusík, který se uvolňuje na povrchu dílce, difunduje do oceli a tvoří v povrchové vrstvě s legujícími prvky nitridy. Nitridační teploty se pohybují mezi 500 až 540 °C. Protože je při těchto teplotách difúzní rychlost malá, jsou nitridační doby dlouhé; např. za 20 h je tloušťka vrstvy asi 0,3 mm. Tloušťka nitridačních vrstev se proto pohybuje obvykle v rozmezí 0,1 až 0,5 mm.

#### *Nitridování v kapalném prostředí*

Nitridace v lázni se provádí v roztavených kyanidech při teplotách mezi 500 až 570 °C. Protože jsou teploty podstatně nižší než při cementaci nebo kyanidování, je zvýšení obsahu uhlíku nepatrné. V lázni se nitridují zejména nástroje jako závitníky, frézy, výztužníky z rychlořezných ocelí apod. Protože se požadují pouze slabé vrstvy, nebývají výdrže delší než 30 minut.

#### *Iontové nitridování*

Jedná se o moderní progresivní postup, při kterém se nachází dusík ve formě plasmy, takže se hovoří také o plazmovém nitridování (viz. zařízení na **OBR. 2.**). Součástky (1) se založí do vakuované komory (2) tak, aby od ní byly ní elektricky izolovány. Přitom jsou zapojeny na záporný pól, takže představují katodu. Uzemněná stěna komory tvoří anodu. Do vakuované komory se zavede malé množství plynu (3) obsahujícího dusík. Po zapnutí vysokého napětí (4) proběhne ionizace dusíku i atmosféry a vložené elektrické pole pohybuje anionty dusíku k součástkám. Protože na ně dopadají s velkou kinetickou energií, pronikají do poměrně velké hloubky. Současně se povrch ohřívá na dostatečně vysokou teplotu, takže není třeba další vnější ohřev. Při iontové nitridaci lze získat za relativně krátkou dobu dostatečně silné vrstvy nitridů.



Nitridováním se získává vysoká tvrdost povrchu součásti, která je vyšší než po cementování nebo povrchovém kalení. Deformace jsou minimální, protože nitridační teploty jsou nízké a po nitridaci se součást již tepelně nezpracovává. Vrstvy jsou stále i při vyšších teplotách, jsou však slabší než při cementaci nebo povrchovém kalení, takže dílce snášejí pouze menší tlaky. Dílce určené k nitridaci je nutno před nitridací zušlechťovat (přídavek legujících prvků).

### 1.a. Cementování materiálu v prostředí metanu



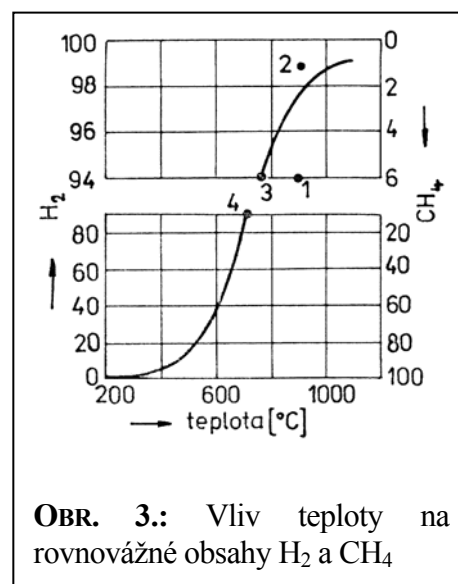
Při nauhličování s použitím metanu ( $\text{CH}_4$ ) se využívá vysoké aktivity uhlíku v atmosféře tohoto plynu, který vzniká podle následující rovnice:



$$a_c = 1/K \left( p_{\text{CH}_4} / p_{\text{H}_2}^2 \right) \quad \text{a} \quad \ln K = 10706/T - 12,06, \quad (1.2.)$$

kde  $a_c$  je aktivita uhlíku,  $K$  rovnovážná konst. a  $T$  teplota [K].

V soustavě obsahující směs  $\text{CH}_4$  a  $\text{H}_2$  se proto po určité době ustaví rovnovážný stav, který při konstantním tlaku závisí pouze na teplotě. Předpokládejme např., že do uzavřeného prostoru vpustíme při teplotě  $900^\circ\text{C}$  plyn o složení 6 %  $\text{CH}_4$  a 94 %  $\text{H}_2$  (OBR. 3. - bod 1). Protože je obsah  $\text{CH}_4$  vyšší než udává rovnovážná křivka, poběží reakce (1.1.) doprava. Bude-li v nádobě součástka s nízkým obsahem uhlíku, bude se na jejím povrchu vylučovat uhlík, který se bude rozpouštět v austenitické struktuře. Pokud bude obsah  $\text{CH}_4$  nižší (bod 2), poběží reakce (1.1.) doleva, obsah uhlíku se bude snižovat a povrch se bude oduhlíčovat. Rovnovážený stav ovlivňuje také teplota. Předpokládejme, že soustava má teplotu danou bodem 3 a obsahy  $\text{CH}_4$  a  $\text{H}_2$  odpovídají rovnovážné křivce. Jestliže nyní snížíme teplotu na hodnotu v bodě 4, bude obsah  $\text{CH}_4$  nižší než rovnovážný a bude probíhat oduhlíčování.



OBR. 3.: Vliv teploty na rovnovážné obsahy  $\text{H}_2$  a  $\text{CH}_4$



**ÚKOL:** Cílem práce bude vytvořit na povrchu měkké konstrukční oceli (12010) vrstvu obohacenou uhlíkem do eutektoidní nebo slabě nadeutektoidní koncentrace.



**POTŘEBY A CHEMIKÁLIE :** Trubková horizontální pec, vzorky ocelí, termočlánky, citlivý voltmetr, tlaková láhev s metanem ( $\text{CH}_4$ ), metalografická bruska, brusné papíry, leptadlo Nital (2%  $\text{HNO}_3$  v etanolu), metalografický mikroskop s výstupem na digitální fotoaparát.



**POSTUP:** K nauhličení vzorku bude použito metanu ( $\text{CH}_4$ ) při teplotě, odpovídající austenitické struktuře vzorku ( $900^\circ\text{C}$ ). Po nauhličení bude vzorek zakalen do vody a na příčném řezu provedena metalografická analýza (broušení, leštění, leptání, pozorování) vzniklých struktur. (Za optimálních podmínek by se měla za 2 hodiny nauhličování při  $900^\circ\text{C}$  vytvořit nauhličená vrstva tloušťky 0,5 mm.). Během nauhličování připravíme pro porovnání metalografické obrazy výchozí struktury ocele 12010 a ocele s vyšším obsahem uhlíku (12040 a 12060).

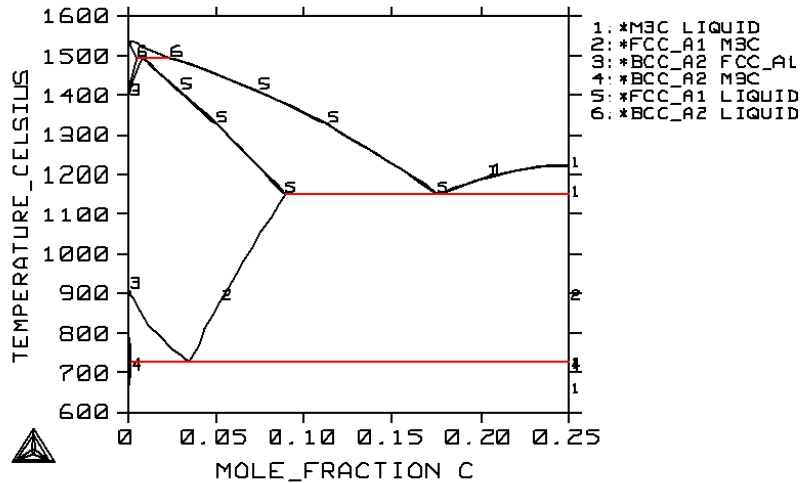


**ZPŮSOB VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ:** Výchozí stav oceli 12010 a její stav po nauhličování  $900^\circ\text{C}/2\text{hod}/\text{CH}_4$  dokumentujeme metalograficky. Odhadneme tloušťku nauhličené vrstvy pomocí objektivového mikrometru a porovnáním s metalografickými snímky oceli 12010, 12040 a 12060 odhadneme koncentraci uhlíku v nauhličené vrstvě.

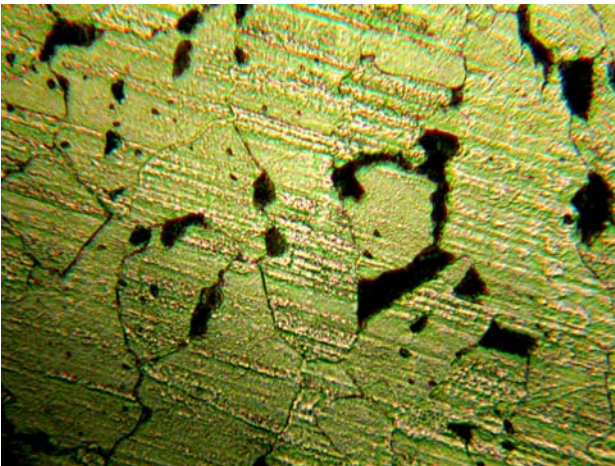


**PROTOKOL:** V protokolu uvedeme fázový diagram soustavy Fe-C, postup nauhličování a vyhodnocování, odhad tloušťky nauhličené vrstvy a odhad koncentrace uhlíku v nauhličené vrstvě. Doložíme snímky struktur.

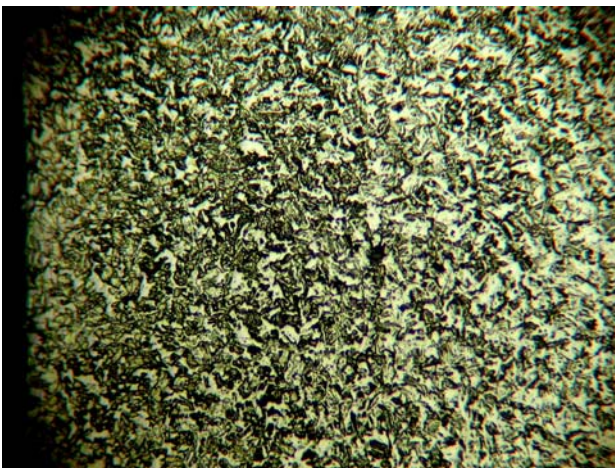
THERMO-CALC (04.10.31:20.54) :Fe-C Phase diagram



**OBR. 4.:**  
Rovnovážný fázový diagram soustavy Fe-C



**OBR. 5.:** Výchozí struktura oceli 12010  
(zvětšení 400x)



**OBR. 6.:** Struktura oceli 12010 po nauhličování:  
900°C/2hod/CH<sub>4</sub> (zvětšení 100x)