

KARBONITRIDACE V PLYNU V PRAXI

GAS NITROCARBURIZING IN PRAXIS

Petr Brejša, Ing., Bodycote HT s.r.o., Křížová 1018, 15021 Praha 5, petr.brejsa@bodycte.com

Pavel Ryvola, Ing., Bodycote HT s.r.o., Křížová 1018, 15021 Praha 5, pavel.ryvola@bodycte.com

Jiří Stanislav, Ing., CSc., Bodycote HT s.r.o., Tanvaldská 345, 43611 Liberec,

jiri.stanislav@bodycote.com

ABSTRACT

Nitrocarburizing is a low temperature process for surface modification. The result of process is a compound layer covered by oxides Fe_3O_4 . The main quality is a high corrosion resistance, for automotive industry up to 260 h. Bodycote in Prague is working on this application since the ninetieth on ZEZ pit furnaces, then on chamber nitrider DAC 8GR. In the last years Bodycote has rebuilt pit furnaces and equipped them by new control system for nitrogen regulation and for gases through hydrogen probe. In the article are described some of problem linked to this equipment and technology application

1. Equipment for nitrocarburizing

Karbonitridace v plynném prostředí se v zakázkové kalírně Bodycote HT s.r.o. provoz Praha používá od druhé poloviny 90.let. První zkušenosti byly získávány s šachtovou nitridační pecí RSHZM s plynotěsnou muflí. Toto zařízení viz **obr.1** bylo vyrobeno v polovině 80.let továrnou na elektrotepelná zařízení ZEZ Praha. Pro karbonitridační i nitridační pochody byla původní mufle pece opatřena na vnitřním povrchu smaltem a na víko připevněn olejem utěsněný výstup s vyhoříváním odchozí pecní atmosféry. Atmosféra byla tvořena v peci přiváděním čpavku a endoplynu v konstantním poměru 1 : 1. K počátečním a závěrečným proplachům byl používán dusík. Atmosféra byla bez regulace, její průtoky byly určovány dle zkušeností druhem zpracovávaného materiálu a celkovou plochou vsázky. K praní karbonitridovaných dílů před procesem byla používána perchlorová pračka, která byla původní součástí kalící linky Ipsen. Tato pračka byla koncem 90.let vyřazena z provozu a nahrazena modernizovanou alkalickou vodní pračkou se dvěma stupni praní, která se používala až do poloviny letošního roku. 1. stupeň tohoto praní byl realizován zaplavením a vířením, poté následovalo vypuštění a 2.stupeň intenzivním postřikem a následně sušení.



Obr.č. 1 – Šachtová pece RSHZM

Po zvládnutí procesu karbonitridace poptávky zákazníků na karbonitridaci dílů postupem času narůstaly a tak bylo přijato rozhodnutí s cílem zvýšit kapacity procesu. Byla proto v roce 2002 pořízena komorová pec Ipsen DAC8GR, která byla a je využívána pouze pro karbonitridační procesy. Na této peci byly prováděny karbonitridace s následnou oxidací, nejprve s použitím rajskeho plynu, později přidavkem vody. Protože s kapacitními požadavky stoupaly i požadavky na jakost karbonitridovaných vrstev bylo v roce 2004 rozhodnuto a v roce 2005 přistoupeno k modernizaci šachtových pecí RSHZM. Tato modernizace byla postupná nejprve jedna a následně v roce 2006 druhá pec. Modernizace šachtových pecí RSHZM byla provedena dodavatelsky a spočívala v:

- 1) kompletní rekonstrukci víka mufle, vstupy a výstupy plynů a atmosféry, účinný a výkonný ventilátor
- 2) rekonstrukci plynového hospodářství, včetně hmotových průtokoměrů na čpavek a kysličník uhličitý
- 3) instalaci plně programovatelného regulátoru/zapisovače Stange SE-607, včetně vodíkové sondy pro regulaci nitridačního čísla
- 4) instalaci dávkování vody pro závěrečnou oxidaci karbonitridované vrstvy

Peci jsou vybaveny samočinným záznamem parametrů procesů, možností jejich tisku, včetně možností dlouhodobé archivace a rychlého vyhledávání starších dat.

Protože stávající pračka nevyhovovala zvýšené kapacitě pecního zařízení a její kapacity budou využívány rozšířenou kalící linkou, byla pořízena nová moderní 3 komorová alkalická pračka se 2 stupni oplachu. V první komoře je vsázka včetně zakládacího pecního přípravku omývána intenzivně vzduchem vířenou lázní koncentrovaného pracího prostředku s podporou ultrazvukových zářičů. Ve druhé komoře se vsázka sprchuje vodou s velmi nízkou koncentrací pracího prostředku a ve třetí komoře se vsázka suší. Tato pračka je v provozu od poloviny srpna 2008 a jsou s ní získávány praktické zkušenosti. Rozměry pračky umožňují praní vsázek karbonitridovaných dílů a to jak pro šachtové pece tak i pro pece komorové DAC.

2. KARBONITRIDAČNÍ VRSTVY

Vrstvy vytvářené procesem karbonitridace se skládají ze tří základních mezivrstev.

- Z difusní vrstvy tvořící přechod do substrátu. Tloušťka této vrstvy bývá 0.1 až 1 mm dle typu procesu a aplikace. Je tvořena precipitovanými (karbo) nitridy a tuhým roztokem dusíku rozpuštěného v železe α se zvýšenou tvrdostí a mezí únavy
- Z kompaktní vrstvy sestávající z ϵ - a γ' -(karbo) nitridů. Tloušťka této vrstvy bývá 5 až 30 μm .
- Z povrchové vrstvy oxidů o tloušťce 0,5 až 3 μm , skládající se z oxidů železa typu Fe_3O_4 (magnetite).

Kompaktní vrstva mívá vysokou tvrdost s vysokou odolností proti opotřebení především tehdy, je-li složena převážně z ϵ -nitridů. Vrstva oxidů za zvláštních podmínek funguje jako pasivace kompaktní vrstvy a jako korozní ochrana. Pro tuto vlastnost se prokázalo zcela klíčovým dosáhnout vysokého obsahu dusíku ve vrstvě při dostatečném obsahu uhlíku. Jelikož tato koncentrace je přímo ovlivněna procesními parametry, proces karbonitridace s následnou oxidací se stává velice náročným z hlediska řízení těchto parametrů. Ve společnosti Bodycote je tento proces registrován pod ochrannou známkou Corr-I-dur®.

Korozní odolnost takto vytvářené vrstvy může dosahovat za testovacích podmínek dle DIN 50021-SS (ASTM B 117-73) až 400 hodin. Obvyklým požadavkem pro automobilový průmysl je pak 260 hod za podmínek

Mass-% NaCl	Temperature	PH-value
50±5 g/l	35±2°C	6,5-7,2

3. KARBONITRIDOVANÉ DRUHY OCELÍ

V plynném prostředí lze karbonitridovat uhlíkové oceli, nízkolegované, automatové s olovem, šedou a tvárnou litinu. Oceli s vysokým obsahem Cr < 8%, určené pro formy tlakového lití, nástroje pro tváření za tepla, lze zpracovávat pouze za přísně definovaných podmínek. Oceli s Cr > 8%, tedy ledeburitické oceli, austenitické s vysokým obsahem Ni karbonitridovat v plynu lze jen za zvláštních podmínek aktivace povrchu před samotným procesem. Karbonitridace v plynu v těchto případech nemůže konkurovat karbonitridaci v kapalném prostředí nebo v prostředí plasmu, u austenitických ocelí pak procesu Kolsterising®. Tyto procesy poskytují mnohem reprodukovatelnější a rovnoměrnější výsledky.

Příklady ocelí, vrstev a jejich dosahovaných parametrů tloušťka/tvrdost:

11523, 12050, 14220, 15142 – sloučeninová vrstva 10 až 23 µm, max.30% porozity

42CrMo4 – sl.vrstva min. 10 µm, oxidace min.2 µm, korozní odolnost min.250 h

9SMnPb28k - sl.vrstva 25 – 35 µm

11SMnPb30 - sl.vrstva min. 10 µm, oxidace min.2 µm, korozní odolnost min.48 h, tvrdost min.300HV0,3

42CrMoS4 – sl.vrstva 5 - 20 µm, oxidace 3 - 5 µm, difuzní vrstva 0,2 – 0,3 mm, tvrdost 500-700HV5

Ck75 - sl.vrstva 5 - 20 µm, 600-700HV0,2

C35, C45 - sl.vrstva min. 10 µm

9SMnPb28K - sl.vrstva min. 10 µm, oxidace tloušťka neudána, požadován sytý černý vzhled

3.1. Jaké by měly být požadavky zákazníka ohledně kvality karbonitridované vrstvy ?

tloušťka sloučeninové vrstvy a difúzní (nitridační) vrstvy a tolerance, tloušťka sloučeninové vrstvy je od 3 až do 40 µm, obvyklá tolerance je 50% požadovaného maxima sloučeninové vrstvy

tvrdost se měří za podmínek HV0,1 až HV5

porezita - při některých aplikacích je vyžadována metalografická kontrola porozity vrchní části sloučeninové vrstvy, porozita by měla být kontrolována pouze v leštěném nelepťaném stavu

oxidace povrchu – provádí se za účelem zvýšení korozní odolnosti

korozní odolnost – je vyžadována v řadě aplikací v rozmezí 48 až 240 h, provádí se zkouškou v neutrální solné mlze dle odpovídajících standardů ASTM nebo DIN

drsnot povrchu – se obvykle mírně zhorší, lze ji vylepšit následným leštěním, omíláním apod.

přírůstek rozměrů – je typický pro tuto technologii chemicko-tepelného zpracování a pohybuje se podle dosažené tloušťky sloučeninové vrstvy od 0,01 až po 0,04 mm

konzervace – se provádí na jen požadavek zákazníka, obvykle ponořením nebo postřikem vodní emulzí, která po zaschnutí vytvoří stálý konzervační nelepivý povrch

chemické složení vrstvy – stanovit obsah dusíku ve vrstvě nikdo zatím nepožadoval

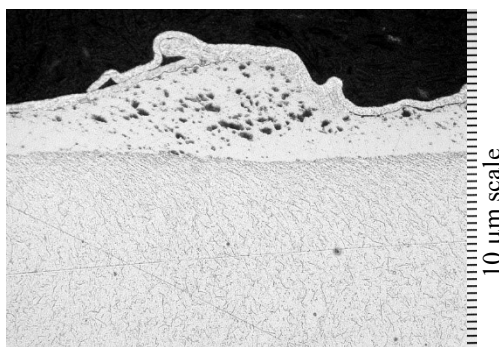
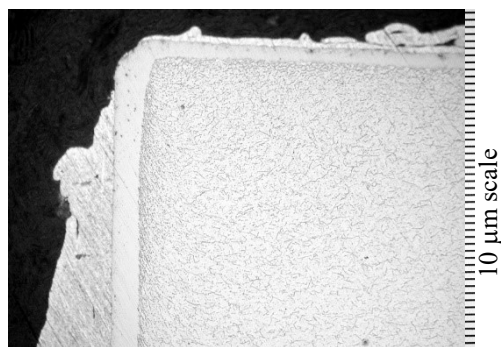
3.2. Jaké by mělo být zboží od zákazníka určené ke karbonitridaci v plynu?

Z pohledu karbonitridace je potřebné, aby již zákazník kalírny, který chce dát svoje zboží karbonitridovat zachovával určitá pravidla a postupy, neboť již předchozí zpracování ovlivní výsledek procesu karbonitridace. Důležité jsou následující podmínky:

čistota povrchu, mastnota, koroze, konzervace, samovolná pasivace, povrchová pnutí po obrábění, tváření a stříhání (intenzivní deformace a lokální pnutí), stálost parametrů, pravidelnost dodávek. Zákazník může negativně ovlivnit výsledek karbonitridace neodzkoušenou změnou svojí technologie, změnou způsobu praní a konzervace, změnou dodavatele vstupního materiálu atd.

4. PRAKTICKÉ PŘÍKLADY

různá tloušťka na jednom dílu – příklad přesný výstřižek z plechu, konstrukční ocel s vyšší mezí kluzu



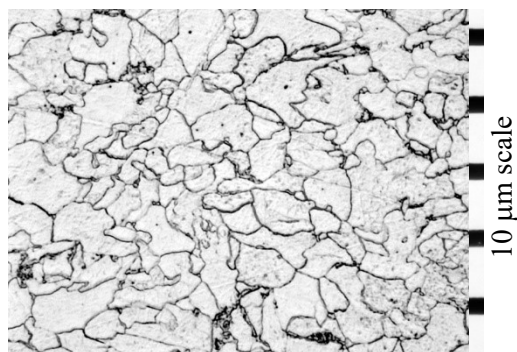
kolísavá tloušťka a tvrdost – litina má ve struktuře grafitické útvary, v okolí těchto útvarů kolísá značně povrchová tvrdost, uvažují se pouze maximální naměřené hodnoty tvrdosti

měření povrchové tvrdosti – nejlépe se provádí na vrstvě začištěné (lokálně probroušené) gumovkovým brusným kotoučem (směs gumy a skelného brusiva)

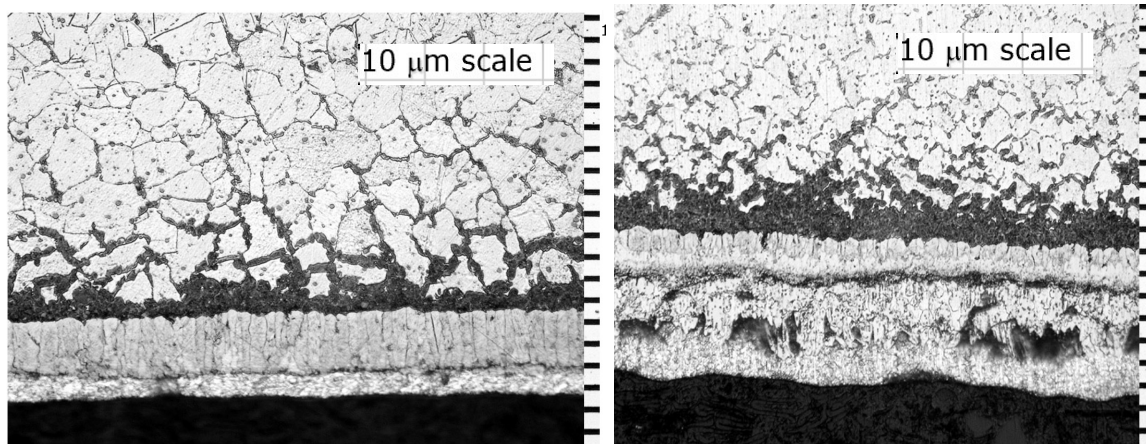
porozita sloučeninové vrstvy – je závislá na druhu karbonitridované oceli, tloušťce sloučeninové vrstvy

předoxidace vzduchem – používá se k aktivaci povrchu a zrovnoměnění výsledků procesu oxidační dvojvrstvy je pozorovatelná obvykle při použití předoxidace nad teplotou 350°C a časech delších než 2h

zkřehnutí, ztráta houževnatosti – konstrukční ocel s vyšší mezí kluzu, vlevo obálky po hranicích zrn, díl po karbonitridaci zkřehnul, vpravo díl se dal ohnout a měl v jádře houževnatý lom



karbonitridace ocelí obsahujícími olovo, se zlepšenými obráběcími vlastnostmi, tyto oceli vykazují při karbonitridaci v plynu neobvykle velký rozptyl v dosahovaných tloušťkách



5. BUDOUCNOST KARBONITRIDACE V PLYNU

Karbonitridace v plynu má svojí budoucnost a uplatnění mezi procesy v solích a plasmě. Každý z uvedených procesů má svoje výhody a nevýhody. K výhodám procesu v plynu je to zejména hromadná výroba dílů v sypaných vsázkách a možnost dosažení rovnoměrných vrstev u tvarově a prostorově členitých dílů. Není potřeba se po procesu zbavovat zbytků solí ani není potřeba používat pomocných elektrod. Jednou z nevýhod je nutnost dostatečně aktivního povrchu před procesem a to je možné dosáhnout obvykle jen u nelegovaných nebo jen nízko legovaných ocelí. Dalšími nevýhodami jsou vyšší energetická náročnost a nízká účinnost plynů obsahujících N a C. Přesto lze očekávat, že ještě dlouhou dobu bude nalézat tato technologie chemicko-tepelného zpracování svoje místo na trhu tepelného zpracování a bude figurovat v nabídkách zakázkových kalíren.