Dragutin Mišović,
dipl. inž.

POSTUPAK KRATKOTRAJNOG NITRIRANJA U MEŠAVINI GASOVA — NIKOTRIRANJE

Uvod

U radu su obrađeni rezultati dobijeni nikotriranjem čelika za cementaciju, poboljšanje, alatnih čelika, kao i sivog liva. Ovi materijali se najčešće upotrebljavaju u proizvodnji i remontu r/d i TMS.

Da bi se lakše razumeo i prikazao postupak nikotriranja podsetićemo se postupka nitriranja.

Retko koji postupak termičke obrade ima toliko savremenih oblika kao nitriranje, pa su se njime naučnici najčešće bavili. Prateći savremena dostignuća u oblasti hemijsko-termičke obrade, Tehnički remontni zavod iz Čačka snabdeo se savremenom opremom za izvođenje ovog postupka.

Analizom karakteristika pojedinih rezervnih delova i nekih novih proizvoda, nameće se zaključak da ovaj postupak može imati široku primenu u procesu njihove proizvodnje.

Nitriranje i postupci nitriranja

Nitriranje je hemijsko-termički postupak, koji se sastoji u zagrevanju metala na temperaturi između 500°C i 580°C , pri kojoj je njegova površina izložena delovanju sredstava koja oda-ju azot.

Sredstvo za nitriranje može biti: čvrsto (prah), tečno (sona kupka), gasno (razni gasovi ili mešavina gasova) ili ijonizovani gas (ionitriranje).

Svim postupcima nitriranja je zajedničko da se odvijaju ispod 600°C , tj. ispod temperature granice transformacije A_1 , tako da se struktura u jezgru tretiranog dela ne menja. U jezgru ne dolazi do promene feritne strukture, već ona zadržava svoju prostorno centriranu kubnu rešetku.

Kod većine postupaka nitriranja u površini metala, osim azota, istovremeno difunduje najmanje još jedan ili više drugih elemenata, kao što su ugljenik, kiseonik, sumpor, tj. radi se o postupcima sa istovremenom difuzijom više elemenata.

Svrha i oblast primene nitriranja

Veliki je broj primena postupaka nitriranja na delovima od kojih se traže sledeće karakteristike:

— velika otpornost na habanje (prvenstveno adheziono);

— povećana dinamička izdržljivost kod promenljivog dinamičkog opterećenja (prvenstveno na savijanje i torziju);

Sl. 1 — Šema postupka nitriranja

— visoka površinska tvrdoća i određena dubina sloja radi otpornosti na visoki lokalni pritisak i udare;

— antikorozijska otpornost (prvenstveno kod nelegiranih čelika);

— tvrdoća na površini i otpornost na habanje pri povišenim temperaturama.

Nitrirani sloj se uglavnom, sastoji od tzv. zone spojeva (ZS) na samoj površini i difuzione zone (DZ) koja se nalazi ispod nje. Zona spojeva koja je znatno manje debljine od difuzione zone nosilac je otpornosti na habanje, a difuziona zona ima presudnu ulogu kada se radi o dinamičkoj izdržljivosti i otpornosti na pritisak.

Gvozdeni materijali koji su pogodni za nitriranje

U pogledu primene materijala za nitriranje, treba posebno naglasiti razliku između *klasičnog* postupka nitriranja u discociranom amonijaku i ostalih *kratkotrajnih* postupaka nitriranja, kod kojih osim azota difundira i ugljenik uz, eventualno, još neki element.

Kod *klasičnog* gasnog nitriranja upotrebljavaju se samo tzv. čelici za nitriranje, tj. grupa čelika za poboljšanje sa oko 0,35% C i legiranim elementima koji stvaraju nitride (Cr, Al, Mo, V).

Kod ostalih *kratkotrajnih* postupaka nitriranja primenjuju se različiti

čelici: nelegirani, niskolegirani čelici za cementaciju, niskolegirani za poboljšanje, nisko i srednjelegirani alatni čelici, alatni čelici za topli rad, brzorezni čelici, austenitno-nerđajući čelici.

Osim ovih, tim postupcima se nitriraju i gvozdeni livovi: sivi liv, nodularni liv kao i delovi od sinterovanog gvozdеног прaha.

Struktura i osobine karakterističnih zona u nitriranom sloju

Na dijagramu stanja gvožđe-azot (Fe-N) (sl. 2) predstavljena je temperaturna granica pretvaranja A_1 za gvožđe sa azotom i iznosi 591°C . Budući da su temperature nitriranja kod svih postupaka niže ne dolazi do stvaranja austenita u nitriranom sloju.

Sl. 2 — Dijagram stanja F_e-N

Atomi azota, koji iz sredstva za nitriranje prelaze na površinu metala i difundiraju u njegovu unutrašnjost, mogu, prema dijagramu stanja (sl. 2), sa gvožđem stvoriti sledeće strukturne faze:

- α — gvožđe sa intersticijski rastopljenim atomima azota;
- γ' — gvozdeni nitrid Fe_4N (kubno površinski centrirana rešetka) sadrži 5,7 do 6,1%N;

- ε — gvozdeni nitrid Fe_{2-3}N (heksagonalna rešetka) sadrži od 7,8% N (kao FeN) do 11,3% N (kao Fe_2N);
- ξ — gvozdeni nitrid Fe_2N (ortoromboidna rešetka), koja se vrlo retko javlja (jer je za nju potrebna visoka koncentracija azota), nema značaja kod tehničkih procesa nitriranja.

Ako se nitrira legirani čelik onda se, osim gvozdених nitridа, stvaraju nitridi sa prisutnim legirajućim elementima (elementi koji naročito lako stvaraju nitride su Al, Cr, Mo, V, Ti).

I pored različitih postupaka nitriranja kod kojih postoje razlike u uslovima transporta azota i ostalih elemenata koji difunduju, kao i njihovim potencijalima, slojevi dobijeni nitriranjem su slični po svojoj konstituciji.

Konstitucija nitriranog sloja se karakteriše geometrijskim faktorima, koncentracijom i strukturom. Za geometrijski izgled preseka nitriranog sloja karakteristične su dve zone:

- zona spojeva na samoj površini,
- difuziona zona ispod površine.

U današnje vreme primenjuju se nitrirani slojevi dobijeni raznim postupcima kod kojih pojedine karakteristike mogu biti u sledećim granicama:

- debljina zone spojeva 0 do 30 μ ,
- debljina difuzije zone 0,002 do 1 μ .

Zona spojeva

Površinski deo nitriranog sloja koji obično sadrži 6 do 10% azota a debljina mu je 8 do 20 μ , naziva se zona spojeva.

Tvrdoća zone spojeva iznosi:

- kod nelegirajućih čelika 700 do 900 HV_{0,01},
— kod legirajućih čelika 1000 do 1500 HV_{0,01}.

Kod nelegirajućih čelika zona spojeva se sastoji od:

- ϵ — gvozdenih nitrida tipa Fe_{2-3}N ;
- γ' — gvozdenih nitrida tipa Fe_4N ;
- gvozdenih karbida Fe_3C ;
- gvozdenih karbonitrida $\text{Fe}_x\text{C}_y\text{N}_z$ i
- α — gvožđa u kojem su intersticijski rastopljeni atomi N (α kristali mešanci).

Kod legiranih čelika u zoni spojeva mogu se nalaziti i:

- nitridi prisutnih legirajućih elemenata (Cr, Al, Ti, V, Mo), i
- karbonitridi prisutnih legirajućih elemenata.

Površinski deo zone spojeva je porozan. Poroznost čelika nitriranih u sonoj kupki iznosi 25 do 30% njene debljine. Ispitivanja na habanje su pokazala da poroznost zone spojeva negativno utiče na otpornost na habanje. Kod procesa nikotriranja ova poroznost je znatno manja.

Difuzionna zona

Ispod zone spojeva, u smeru jezgra materijala, nastavlja se ostali deo nitriranog sloja koji se naziva difuzionna zona.

Azot koji difundira ispod zone spojeva u difuzionu zonu kod nelegirajućih čelika može se nalaziti kao:

- intersticijski otopljen u rešetki α -gvožđa;
- gvozdeni nitrid Fe_4N ;
- gvozdeni karbonitrid.

Kod legirajućih čelika mogu, osim toga, biti prisutni nitridi i karbonitridi legirajućih elemenata.

Kod klasičnih metoda nitriranja, da bi se postigla dovoljna visoka tvrdoća površine, moraju se koristiti specijalni čelici u kojima se obrazuju posebni nitridi. Zona spojeva ovih čelika,

zbog svoje krtosti, ne predstavlja sloj otporan na habanje pa se odstranjuje. Nitriranje ovih čelika traje približno između 30 i 80 časova.

Zbog krte zone spojeva i dugog vremena obrade, ovi postupci ne mogu da se prošire na niskolegirane i nelegirane čelike radi poboljšanja njihove otpornosti na habanje.

Za nitriranje niskolegiranih i nelegiranih čelika primenjuje se postupak u sonom rastopu. Ovim postupkom dobijaju se znatno bolje karakteristike zone spojeva ali je veliki nedostatak ograničeno vreme nitriranja i što je soni rastop veoma otrovan.

Postupak koji obezbeđuje izuzetne karakteristike nitriranog sloja (mehaničke karakteristike, kratko vreme nitriranja, neotrovnost postupka) jeste nikotriranje.

Postupak nikotriranja

Nikotriranje je postupak termičke obrade pod zaštitom gasa, koji se odvija na temperaturama oko 570°C , tj. ispod γ oblasti u sistemu gvožđe-azot.

Iz atmosfere, koja se sastoji od 50% amonijaka i 50% endogasa, dobija se disocijacijom amonijaka azot u atomskom stanju na osnovu reakcije:

Za nitriranje je od odlučujuće važnosti potencijal azota dotične atmosfere koja zavisi od udela NH_3 , odnosno od stepena disocijacije amonijaka.

Sa druge strane, iz endogasa, koji sadrži 23% ugljen-monoksida, dolazi ugljenik koji takođe, difunduje u površinu metala na osnovu reakcije:

Kod ove vrste termičke obrade postiže se dobra otpornost na habanje i povećanje otpornosti na zamor.

Pošto se ovaj postupak izvodi u zaštitnoj atmosferi, postoji mogućnost

da se utiče na obrazovanje zone spojeva. S obzirom na sadržaj azota i ugljenika proces vremenski nije ograničen.

Sl. 3 — Dijagram Naumann-Langenscheidt

Za otpornost na habanje nekog dela odlučujuća je zona spojeva. Dodavanjem azota i ugljenika kod nikotriranja se suzbija obrazovanje γ — karbonitrita i povećava težnja ka obrazovanju samo ϵ — karbonitrida. Što je zona spojeva bogatija ugljenikom, tim je veća njena otpornost na habanje. Iz faznog dijagrama Fe-C-N, prema Naumani Langenscheidt (sl. 3), vidi se ϵ — faza koja ima veliku rastvorljivost za ugljenik i azot.

Hemijskom analizom je utvrđeno da kod Č. 1220 posle 3 časa nikotriranja ima 8,20% azota. Sadržaj ugljenika u spojnoj zoni je 1,65%.

Postupak nikotriranja može da se izvodi u automatskim višenamenskim pećima. Čitav uređaj sastoji se od sledećih jedinica:

- višenamenske peći,
- generatora endotermnog gasa,

Sl. 4 — Peć za izvođenje procesa nikotriranja

— isparivačke stanice za amonijak i propan.

Pri upotrebi endotermnog gasa, na temperaturi ispod 750°C , postoji opasnost od eksplozije zbog paljenja gasa sa vazduhom u peći pa se mora voditi računa da se to ne desi. Zbog toga su vrata na peći snabdevena plamenom zavesom koja, pri otvaranju vrata, pali smešu gasa i vazduha obrazovanu tom prilikom.

Dodatni faktor sigurnosti je ugradnja u radni prostor peći, ENDEXO-reorte. Ona direktno snabdeva radni prostor peći vrućim zaštitnim gasom, temperature preko 1000°C .

Nikotriranje čelika za razne namene

Izvršeno je nikotriranje čelika za cementaciju ugljeničkog i niskolegiranog (Č.1220 i Č.5421), čelika za poboljšanje (Č.4732) i alatnog čelika (Č.4753).

Na sl. 5 prikazana je tvrdoća nikotriranog sloja navedenih čelika.

Uočava se da su dobijene tvrdoće u sloju do 0,2 mm znatno veće u odnosu na tvrdoće koje se postižu cementacijom, kalenjem i poboljšanjem navedenih čelika, što se vidi upoređenjem rezultata koji su prikazani na sl. 5 i sl. 6.

Sl. 5 — Tvrdoća nikotriranog sloja

Sl. 6 — Tvrdoća čelika posle cementacije, kalenja i poboljšanja

Metalografska ispitivanja su pokazala dobre karakteristike nikotriranog sloja i njegove prednosti u odnosu na druge oblike nitriranja.

Da bi se pokazale tribološke karakteristike nikotriranog sloja, izvršeno je ispitivanje otpornosti na trošenje čelika Č.5421, koji je žaren, cementiran, nitriran i nikotriran.

Sl. 7 — Otpornost na trošenje čelika Č. 5421

Rezultati pokazuju povećanu otpornost na trošenje ovog čelika posle nikotriranja. Ova otpornost ostaje i bit-

nije se ne menja do temperature 600°C, što je interesantno za delove koji rade na povišenim temperaturama.

Ovom prilikom prikazani su rezultati nekoliko karakterističnih nikotriranih slojeva kako bi se stekla slika o mogućnostima primene ovog postupka u proizvodnji rezervnih delova i sklopova.

Zaključak

Postupkom nikotriranja znatno se poboljšavaju najznačajnije karakteristike čelika i sivog liva u odnosu na do-

sad primenivanje metode termičke obrade — poboljšanje, cementacija i nitriranje.

Postupak daje široke mogućnosti primene materijala nezavisno od njihove namene.

Na taj način mogu se razrešiti i neki problemi koji nastaju zbog nedostatka odgovarajućih materijala.

Konstruktorima i tehnolozima stoji na raspolaganju jedna od najsavremenijih metoda hemijsko-termičke obrade, koju što češće treba da propisuju u tehničkoj dokumentaciji.

Literatura:

- [1] H. Walzel: Kann das Ntkotrierverfahren das Badnitrieren ersetzen.
- [2] H. J. Eckstein: Technologie der Warmebehandlung von Stahl.
- [3] Metterlungen Band 31 (1976): Aspekte des Kurzzeintnitrierens — Harterei-Technische.

- [4] Cornelis, H. Luiten: Nikotrieren von stahl und Gu lisen.
- [5] Tehnološki postupci Tehničkog remontnog zavoda Čačak.