

## 2 Методы модифицирования поверхности

### 2.1 Механическая обработка поверхности

В результате пластической деформации увеличивается плотность дефектов кристаллической решетки (дислокаций, точечных дефектов, двойниковых границ и т.д.) До 10% энергии, затрагиваемой на пластическую деформацию может аккумулироваться в металле в виде таких дефектов (остальная энергия выделяется в виде тепла). Поэтому в результате пластической деформации меняются свойства металла: повышаются прочностные свойства, электросопротивление, возрастает скорость диффузионных процессов, снижается пластичность, коррозионная стойкость и т.д. Это явление называется наклепом и может быть использовано для изменения свойств металлических материалов в требуемом направлении. Если изменение структуры и свойств в результате пластической деформации нежелательно, оно может быть устранено последующей обработкой (отжигом).

В промышленной практике находит применение поверхностная обработка, заключающаяся в пластической деформации тонких поверхностных слоев, в результате чего происходят указанные выше изменения свойств этих слоев при неизменности свойств сердцевины, т.е. имеет место поверхностный наклеп. Упрочняющую обработку поверхности пластическим деформированием эффективно применяют на финишных операциях технологического процесса изготовления деталей машин. Существует две разновидности такой обработки – динамическое поверхностное пластическое деформирование (ППД) и статическое (ППД). Поверхностное деформирование при этом выполняется без использования внешнего тепла. Наклеп поверхности выполняют бомбардированием ее потоком стальной или чугунной дроби, шариков либо суспензии, содержащей абразивные частицы; обкатыванием роликами, шариками или выглаживанием алмазным инструментом; чеканкой. Для упрочнения поверхности методом ППД можно применять энергию взрыва. В этом случае упрочнение поверхности происходит при ударе с большой скоростью, свойственной взрыву, рабочей пластины, метаемой на упрочняемую поверхность с использованием взрывчатого вещества гексогена или тротила.

Наиболее распространенным вариантом ППД, проводимой в динамическом режиме, является дробеструйная обработка поверхности. Такая обработка заключается в воздействии на обрабатываемую поверхность частиц дроби, ускоренных в дробеструйных центробежных или пневматических аппаратах (последние применяются чаще для обработки внутренних поверхностей). Для этих целей используется стальная или чугунная дробь с размерами частиц 0,5-2,0 мм. Оптимальная скорость частиц в момент соударения с обрабатываемой поверхностью 50-70 м/сек, угол падения дроби

75-90<sup>0</sup>. Время обработки обычно не превышает 2-3 минут. Далее наступает «насыщение», т.е. дальнейшее увеличение времени обработки не вызывает заметных изменений в состоянии поверхностных слоев, толщина которых обычно находится в пределах 0,20÷0,4 мм. Характерно, что перед дробеструйной обработкой отпадает нужда в таких операциях, как шлифование, полирование.

В поверхностном наклепанном слое увеличивается плотность дефектов решетки, может меняться форма и ориентация зерен. В результате заметно растет микротвердость приповерхностных слоев.

Таблица 2

Влияние наклепа на твердость различных сталей

Сталь	Твердость, МПа		Глубина слоя, мм
	до обработки	после обработки	
Сталь 20, нормализация	1600	2400	0,6
37ХН3А, нормализация	2350	2800	0,4
15Х, цементация, закалка	60HRC	63HRC	0,2
40Х, улучшение	5500	6900	0,4
Х18Н9Т, закалка	2300	4600	0,4
P18, закалка	9000	13000	0,25

Вследствие увеличения плотности дефектов в поверхностных слоях создаются сжимающие напряжения, тормозящие зарождение и развитие поверхностных трещин. В случае дробеструйной обработки термообработанных сталей, находящихся в нестабильном состоянии, в поверхностных слоях могут происходить фазовые превращения (например, превращение остаточного аустенита), что также вызывает повышение микротвердости. Поэтому дробеструйная обработка может быть эффективной для сталей различного состава, после различной термической обработки (отжиг, нормализация, закалка, улучшение, цементация).

Представляет интерес и весьма эффективным может быть сочетание дробеструйной обработки с другими видами поверхностного упрочнения: поверхностной закалкой, цементацией и др.

Основное назначение дробеструйной обработки – повышение усталостной прочности. Такой обработке подвергают пружины, рессоры, шестерни, сварные соединения, различные валы и т.д. Особенно эффективна дробеструйная обработка деталей, имеющих галтели, выточки, следы грубой механической обработки и другие концентраторы напряжений.

В таблицах приведены примеры повышения сопротивления усталостному разрушению за счет дробеструйной обработки (табл.3, 4, 5).

Таблица 3

Влияние дробеструйной обработки шестерен после высокочастотной закалки на предел выносливости

Материал	$\sigma_{-1}$ , МПа		Повышение $\sigma_{-1}$ , %
	до наклепа	после обработки др.	
Сталь 45, закалка ТВЧ	300	480	60
Сталь 40X, закалка ТВЧ	228	278	22
Сталь 37ХН3А			37

Таблица 4

Влияние дробеструйной обработки на предел выносливости автомобильных пружин передней подвески и клапанных пружин

Марка пружинной стали	d проволоки, мм	$\sigma_{-1}$ , МПа		Повышение $\sigma_{-1}$ , %
		До обработки	После обработки	
P	4,5	444	580	26
65Г	3,75	458	724	58
50ХФ	4,5	480	738	54
60С2	19,8	432	645	49

Таблица 5

Влияние дробеструйной обработки на стойкость цементованных шестерен коробок передач из стали 40X

Вид обработки	Время работы коробок на стенде, часы		Примечание
	До разрушения	До снятия со стенда	
Обычная	6,5÷14		Поломка отдельных зубьев
Обычная + дробеструйная		13,1	Работоспособность сохранилась

## 2.2 Термическая обработка поверхности

Для получения большой твердости в поверхностном слое детали с сохранением вязкой сердцевины, (что обеспечивает износостойкость и одновременно высокую динамическую прочность) используют поверхностную закалку или поверхностную термическую обработку (ПТО).

Метод ПТО находит применение, главным образом, для образования твердого износостойкого слоя на определенных участках деталей, изготовленных из средне- и высокоуглеродистых сталей, а так же из перлитных, ковкого, серого и высокопрочных чугунов с содержанием не менее 0.6% связанного углерода. Суть метода ПТО заключается в нагреве поверхностного слоя до температур выше критической точки и последующем резком охлаждении, в результате чего происходит закалка. ПТО может быть использована и для обработки других материалов, которые испытывают фазовые превращения в твердом состоянии.

По способу нагрева различают две группы методов ПТО. К первой группе методов, основанных на нагреве от внутреннего источника теплоты, расположенного в поверхностном слое, относятся ПТО с нагревом токами высокой частоты (ТВЧ), электронно-лучевая и лазерная обработки (ЭЛО и ЛО). Ко второй группе относятся методы, основанные на нагреве от внешних источников теплоты (кислородно-ацетиленовой горелки, жидкой металлической ванны и др.). Первой группе свойственны высокая скорость нагрева, что в ряде случаев позволяет проводить ПТО на воздухе, а так же очень большие скорости охлаждения (закалки). Последнее дает возможность получить в поверхностном слое метастабильное структурное состояние (например, мелкоугольчатый мартенсит), обеспечивающие высокую твердость, износостойкость и т.п. Кроме того, изменением параметров ТВЧ, электронного и лазерного пучков можно широко менять режимы ПТО.

### 2.2.1 Виды поверхностной термической обработки

*Пламенная поверхностная закалка (ППЗ).* При этом способе закалки детали нагревают пламенем смеси горючих газов и кислорода. Форма пламени должна соответствовать форме закаливаемой поверхности. Для охлаждения изделия после нагрева применяют в зависимости от содержания в стали углерода воду комнатной температуры или подогретую, эмульсию или сжатый воздух.

*Поверхностная закалка с контактным нагревом электрическим током.* При этом способе закалке для нагрева используют переменный ток промышленной частоты. С помощью электрод, выполненного в виде ролика, катящегося по поверхности стальной детали, к ней подводится ток. Для лучшего контакта ролик прижимают к обрабатываемой поверхности. При протекании тока в контакте выделяется теплота. Нагретый под закалку металл

охлаждается эмульсией или подогретой водой. Крупные массивные детали не требуют искусственного охлаждения, так как непрогретая масса сама является охлаждающей средой.

*Высокочастотная закалка* – это поверхностная ТВЧ закалка при нагреве металла индуктируемым в нем переменным током высокой частоты. Глубина нагреваемого слоя тем меньше, чем выше частота тока. Для индукционного нагрева металлов используют токи с частотой от 500 до 1 000 000 и выше Гц. Распределение переменного тока по сечению проводника неравномерно. Плотность тока в поверхностном слое больше, чем в сердцевине.

Можно считать, что ток идет по поверхностному слою, зависимость глубины которого ( $\delta$ ) от частоты можно представить в виде  $\delta=5030 \cdot (\rho/\mu f)^{0.5}$ , где  $f$  -- частота тока, Гц;  $\delta$  – глубина проникновения тока, см;  $\rho$  -- удельное электросопротивление, Ом · см;  $\mu$ -- магнитная проницаемость, Гс/Э. В таблицах 6 и 7 приведены рекомендации для выбора оптимальных значений частоты тока для стальных изделий.

Таблица 6

Глубина проникновения электрического тока в сталь в зависимости от частоты тока

Частота тока, Гц	Глубина проникновения (мм) при температур	
	15	800
50	10.0 – 5.0	70.8
500	3.0 – 1.5	22.0
2 500	1.5 – 0.7	10.0
10 000	0.70 – 0.35	5.0
50 000	0.30 – 0.15	2.2
250 000	0.15 – 0.07	1.0

Количество выделяемого тепла определяется формулой  $Q=0.239 \cdot 4.184 I^2 R \tau$ , где  $I$ -- сила тока,  $R$  -- электросопротивление проводящего слоя,  $\tau$ -- время нагрева. Изменяя силу тока, можно получить любое количество тепла и, следовательно, любую температуру и любую скорость нагрева. Сопротивление проводника зависит от рода металла. Время воздействия тока для увеличения производительности процесса берут небольшим. Для предварительно отожженных нормализованных и улучшенных сталей температуру и время нагрева подбирают индивидуально.

Характерной особенностью высокочастотной электротермической обработки является высокая скорость нагрева, в сотни и тысячи раз превышающая скорость нагрева в печи от внешнего источника тепла. Основное условие правильного и по возможности равномерного индукционного нагрева – создание для каждой детали индуктора соответствующей формы и очертаний.

Таблица 7

Рекомендуемая частота электрического тока (Гц) для нагрева под закалку на заданную глубину

Частота тока	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0	10.0
Максимальная	250 000	60 000	30 000	15 000	8 000	2 500
Минимальная	15 000	4 000	1 500	1 000	500	150
Оптимальная	60 000	15 000	4 000	4 000	1 500	500

Достоинства ТВЧ нагрева: а) высокая производительность, б) отсутствие выгорания углерода и других элементов, в) минимальное коробление, г) глубина закаленного слоя может довольно точно регулироваться.

Существенным недостатком данного метода является то, что для отдельных единичных деталей его применять нецелесообразно, так как стоимость индуктора и подбор режимов в этом случае значительно увеличивает себестоимость процесса. Однако в условиях массового и серийного производства, когда установка загружена полностью, а стоимость индуктора приходящаяся на одну деталь ничтожна, эти недостатки практически отсутствуют.

### 2.2.2 Сравнение методов поверхностной закалки

Высокочастотная закалка имеет следующие преимущества: большая гибкость процесса, можно закаливать слои толщиной от сотых долей миллиметра до 10 мм и более; самая высокая производительность; обеспечение благоприятных условий труда; возможность автоматизации процесса и включения его в поточную или автоматическую линии.

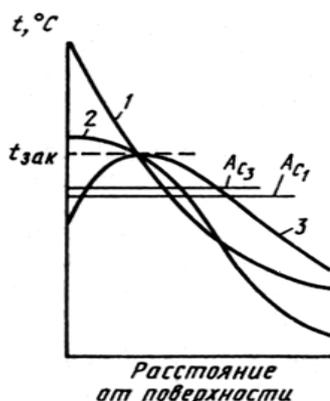


Рис.4. Распределение температуры  $t$  по сечению детали, нагретой под поверхностную закалку: 1 – нагрев автогенным пламенем, 2 – индукционный нагрев (ТВЧ), 3 – контактный электронагрев

Высокочастотная закалка получила широкое распространение для поверхностного упрочнения стальных изделий при массовом или крупносерийном производстве. Так как распространение теплоты вглубь изделия при нагреве пламенем, т.е. при ППЗ, происходит благодаря теплопроводности материала, то для быстрой передачи теплоты внутрь изделия его поверхность приходится нагревать значительно выше, чем при индукционном нагреве (рис.4). В

результате этого после закалки в приповерхностной зоне может образоваться крупноигльчатый мартенсит при наличии значительного количества остаточного аустенита. Преимуществами ППЗ являются: простота оборудования и аппаратуры; стоимость установки для закалки ориентировочно в 10-15 раз меньше, чем для закалки с нагревом ТВЧ. ППЗ можно подвергать крупные детали без перемещения их к установке. ППЗ экономически эффективнее высокочастотной закалки в мелкосерийном производстве, а также при ремонте оборудования.

Контактная закалка, для выполнения которой требуется простое и сравнительно недорогое оборудование, может быть использована в единичном и серийном производстве, а также в ремонтных цехах для поверхностной закалки круглоцилиндрических и плоских деталей.

Особенности поверхностной закалки методами электроннолучевого нагрева и нагрева лазерным лучом будут рассмотрены в другом разделе.

### 2.3 Химико-термическая обработка

Химико-термическая обработка (ХТО) – это термическая обработка, сочетающая тепловое воздействие с химическим, в результате чего изменяются состав и структура, в первую очередь, в поверхностных слоях.

Для изменения химического состава изделие нагревают в активной среде. Во время выдержки изделие диффузионно обогащается элементами из этой среды. Кроме того, химико-термическую обработку можно использовать для диффузионного удаления из изделий примесей, а в отдельных случаях и основных компонентов.

подавляющее большинство промышленных процессов химико-термической обработки включает диффузионное обогащение поверхностных слоев изделий неметаллами или металлами из внешней активной среды, для чего используют газовые, жидкие и твердые среды. Самый известный из этих процессов – цементация (науглероживание стальных изделий в древесном угле при высоких температурах) относится к числу древнейших операций химико-термической обработки.

Можно выделить три одновременно идущих процесса, обеспечивающих обогащение изделия элементами из внешней среды.

Первый процесс – образование химического элемента в активированном атомарном состоянии (*in statu nascendi*) в результате разнообразных химических реакций, а также в результате испарения.

Второй процесс – адсорбция атомов поверхностью изделия. Адсорбционный процесс может включать простую физическую адсорбцию, при которой моно- или полиатомный адсорбционный слой на всей поверхности изделия или в ее незащищенных участках образуется благодаря действию ван-дер-ваальсовых сил притяжения. Одновременно возможна и химическая адсорбция (хемосорбция) с возникновением сильных химических связей между адсорбируемыми атомами и атомами металлической поверхности.

Третий процесс при химико-термической обработке – диффузия адсорбированных атомов от поверхности вглубь изделия. Адсорбция протекает очень быстро, а диффузия идет медленно. Так как глубина зоны измененного состава (диффузионной зоны) и распределение концентрации внутри нее зависят главным образом от развития диффузии, то при анализе химико-термической обработки основное внимание уделяется закономерностям диффузии.

### 2.3.1 Образование однофазной диффузионной зоны

В любой точке диффузионной зоны на расстоянии  $x$  от поверхности изделия концентрация твердого раствора  $C$  изменяется во времени  $\tau$  в соответствии со вторым законом Фика:

$$\partial C / \partial \tau = D \partial^2 C / \partial x^2$$

Принимаем, что коэффициент диффузии  $D$  не зависит от концентрации. Глубина проникновения ( $x$ ) диффундирующего элемента определяется по формуле  $x = K \sqrt{D\tau}$ , где  $K$ - константа,  $D$  коэффициент диффузии,  $D = A e^{-\frac{Q}{RT}}$  ( $R$ - газовая постоянная,  $Q$  – энергия активации диффузии,  $A$  – константа, практически не зависящая от температуры,  $T$ - температура),  $\tau$ - время. Таким образом глубина диффузионной зоны в зависимости от времени изменяется по параболическому закону (пропорциональна квадратному корню из времени).

В реальных процессах химико-термической обработки параболический закон роста диффузионной зоны, может нарушаться из-за непостоянства концентрации на поверхности изделия.

Зависимость глубины однофазной диффузионной зоны от температуры, как показывают опыты, является экспоненциальной или близкой к экспоненциальной. Это понятно, поскольку коэффициент диффузии  $D$  растет с повышением температуры по экспоненте.

Закономерности образования диффузионной зоны в многокомпонентных системах влияют на термодинамическую активность других элементов и на их распределение по глубине диффузионного слоя. Так, хром (и другие карбидообразующие элементы) понижают активность углерода, поэтому при насыщении стали этими элементами, приповерхностные слои обогащаются углеродом.

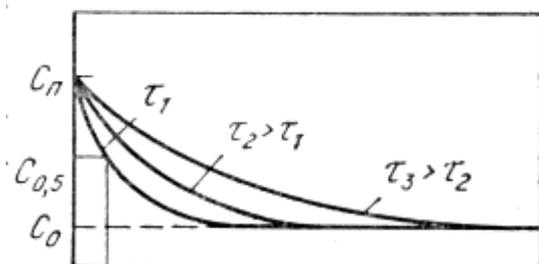


Рис.5. Распределение концентрации в однофазной зоне в разные моменты времени при постоянной концентрации на поверхности  $C_{\text{п}}$

Еще сложнее процессы поверхностного насыщения и структурообразования если в процессе насыщения или при охлаждении от температуры насыщения до комнатной в слое происходят фазовые превращения.

### 2.3.2 Особенности строения диффузионной зоны

Диффузионную зону после химико-термической обработки на шлифе можно выявить травлением благодаря

измененному химическому составу поверхностного слоя. В однофазной зоне концентрации плавно изменяется от поверхности вглубь изделия (рис. 5), и поэтому под микроскопом граница такой зоны размыта или, чаще, вообще не выявляется.

Если диффузия сопровождается фазовыми превращениями, то строение диффузионной зоны резко отличается от структуры глубинных слоев. Различие в типе решеток и скачок концентраций на границе новой и исходной фаз обуславливают резкую разницу в травимости по обе стороны от этой границы и способствуют вытравливанию самой границы в виде так называемой диффузионной линии (рис. 6).

Расстояние от поверхности изделия до границы с исходным раствором ( $L_1$  на рис.7) обычно принимают за условную глубину диффузионной зоны (фактически глубина ее  $L_2$  больше на величину слоя исходного твердого раствора измененного состава).

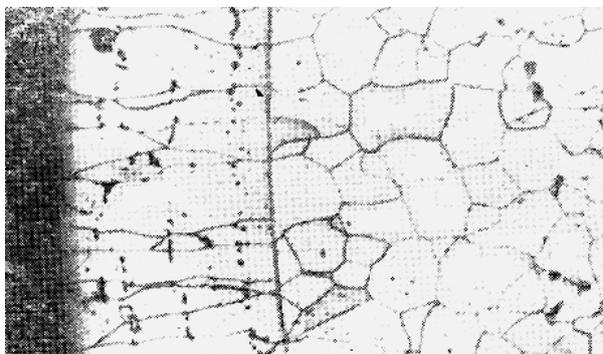


Рис.6. Микроструктура диффузионной зоны после насыщения железа молибденом при  $1200^{\circ}\text{C}$ ;  $\times 200$

Кристаллы новой фазы, образующейся в диффузионной зоне, обычно имеют столбчатую форму (рис.6). Объясняется это тем, что кристаллы новой фазы растут только у границы слоев разных фаз, где из-за диффузионного притока элемента поддерживается пересыщенность

исходной фазы. По мере продвижения границы слоев вглубь

изделия растут в этом направлении и кристаллы новой фазы. Если при охлаждении с температуры химико-термической обработки происходит полиморфное превращение, то столбчатые кристаллы фазы, образовавшейся при диффузионном насыщении, могут заменяться равноосными кристаллами фазы, появляющейся при охлаждении.

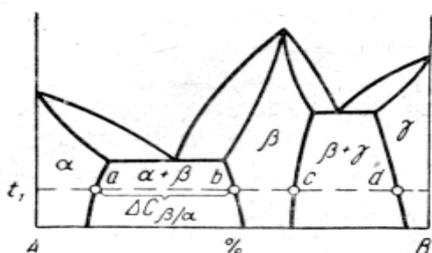
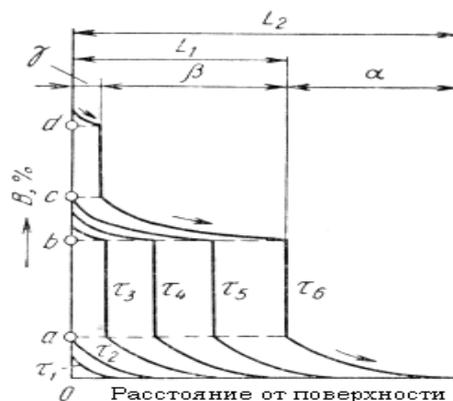


Рис. 7. Диаграмма состояния системы А-В (а) и распределение концентрации элемента В в диффузионной зоне после насыщения металла А при температуре  $t_1$  в разные моменты  $\tau_1-\tau_6$



Диффузия по границам зерен идет быстрее, чем в их теле, и поэтому при химико-термической обработке иногда можно наблюдать более глубокое проникновение диффундирующего элемента по границам зерен исходной фазы и выделение здесь в виде сетки кристаллов новой фазы. Однако при сравнительно высоких температурах, при которых обычно и проводят химико-термическую обработку, разница в скоростях диффузии по границам и телу зерен нивелируется.

### 2.3.3 Разновидности химико-термической обработки

В промышленности применяют множество способов химико-термической обработки, различающихся диффундирующими элементами (рис.8), типом и составом внешней среды, химизмом процессов в ней, техникой исполнения и другими признаками. В зависимости от агрегатного состояния внешней среды, в которую помещают обрабатываемое изделие, различают химико-термическую обработку в твердой, жидкой и газовой средах.

Если источником насыщающего элемента является твердая фаза, атомы диффундирующего элемента поступают из твердого вещества в места прямого контакта его с поверхностью изделия. Этот процесс малоэффективен, и применяется редко. Обычно твердую среду используют для создания активной газовой или паровой фазы, из которой атомы насыщающего элемента поступают в изделие. Например, при цементации в твердом карбюризаторе (древесном угле) атомы углерода, диффундирующие в сталь, образуются из окиси углерода ( $2CO \rightarrow C + CO_2$ ), а древесный уголь необходим лишь для образования газовой фазы. Другой пример — диффузионное хромирование в «твердой» среде, когда изделие упаковано с порошком хрома или феррохрома. При нагреве хром испаряется и его атомы поступают в изделие главным образом из паровой фазы, а не в местах прямого контакта порошка с поверхностью изделия. При химико-термической обработке в жидкой среде атомы элемента, диффундирующего в изделие, образуются в результате химических реакций в расплавленной соли (например, в NaCN при цианировании стали) или поступают непосредственно из расплавленного металла (например, из расплава алюминия при диффузионном алюминировании стали).

При химико-термической обработке в газовой среде диффундирующий элемент образуется в результате реакций диссоциации ( $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ ), диспропорционирования ( $2CO \rightarrow C + CO_2$ ), обмена ( $CrCl_2 + Fe \rightarrow Cr + FeCl_2$ ), восстановления ( $VCl_2 + H_2 \rightarrow V + 2HCl$ ).

Газовая среда и активная газовая фаза, образующиеся при нагреве

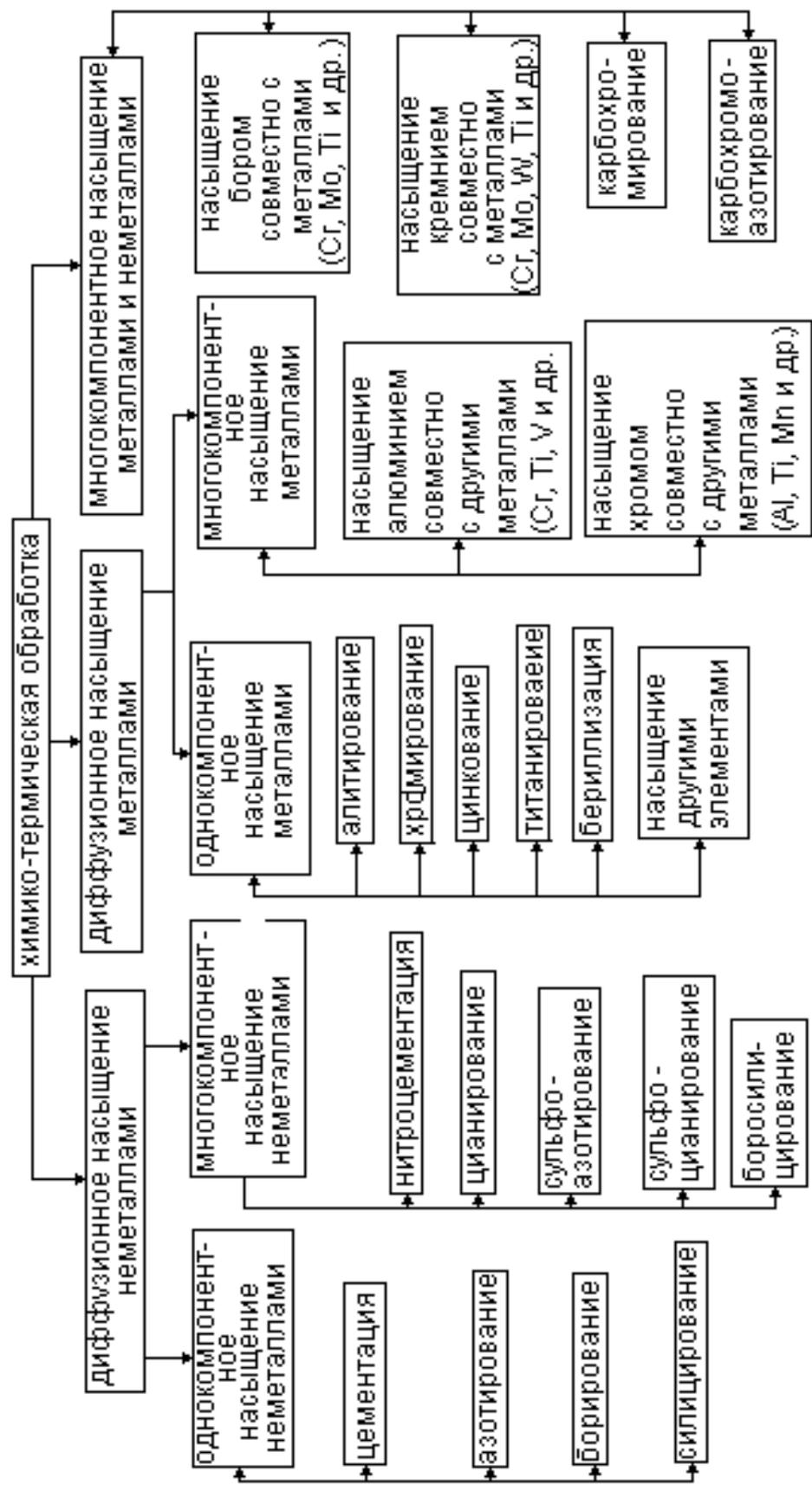


Рис. 8. Схема классификаций химико-термической обработки

изделий в твердой среде, в промышленных процессах служат самыми распространенными поставщиками атомов элементов, которыми обогащаются поверхностные слои изделия.

Для химико-термической обработки наиболее удобна чисто газовая среда: ее состав легко регулировать, она быстро прогревается до заданной температуры, позволяет полностью механизировать и автоматизировать процесс химико-термической обработки, сразу проводить закалку (без повторного нагрева).

Приведенные примеры показывают, что классификация методов химико-термической обработки по агрегатному состоянию среды, в которую помещено изделие, не всегда согласуется с физико-химической сущностью процесса обработки.

Основываясь на физико-химической характеристике активной фазы, поставляющей диффундирующий элемент, предложена следующая классификация методов химико-термической обработки: насыщение из твердой фазы, насыщение из паровой фазы, насыщение из газовой фазы и насыщение из жидкой фазы. Согласно этой классификации цементацию стали в твердом карбюризаторе следует относить к методу насыщения из газовой фазы, а диффузионное хромирование в порошке хрома — к методу насыщения из паровой фазы.

По характеру изменения химического состава обрабатываемого изделия все разновидности химико-термической обработки можно разделить на три группы: диффузионное насыщение неметаллами, диффузионное насыщение металлами и диффузионное удаление элементов. Эти группы включают разнообразные промышленные процессы химико-термической обработки. Каждый процесс химико-термической обработки может осуществляться разными методами (насыщением из газовой, паровой, жидкой или твердой фазы) и в самом разнообразном техническом исполнении (например, с получением активной газовой фазы в рабочем пространстве печи или в отдельном генераторе и т.п.).

Ниже в качестве примеров кратко рассмотрены некоторые типичные разновидности химико-термической обработки. Эти примеры относятся главным образом к сталям, так как химико-термическую обработку чугунов и цветных металлов и сплавов в промышленности применяют несравненно реже.

#### **2.3.4 Диффузионное насыщение неметаллами**

Поверхностное насыщение стали углеродом или азотом или совместно этими элементами — наиболее широко используемые процессы химико-

термической обработки.

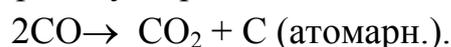
Углерод и азот растворяются в железе по способу внедрения и поэтому могут быстро диффундировать на значительную глубину. Активные среды, содержащие эти элементы, дешевы, а фазы, образующиеся с участием углерода и азота в процессе насыщения или при последующей термообработке, резко изменяют механические и физико-химические свойства стали.

#### 2.3.4.1 Науглероживание (цементация)

Цементации подвергают изделия из сталей с низким содержанием углерода (обычно до 0,25%).

При цементации в твердом карбюризаторе изделия укладывают в ящики с древесным углем, смешанным с 20— 25%  $\text{BaCO}_3$ . При нагреве углерод древесного угля, соединяясь с кислородом воздуха, находящегося в цементационном ящике между частицами карбюризатора, образует окись углерода:

$2\text{C}$  (уголь) +  $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ . В контакте с железом окись углерода дает атомарный углерод:



Этот активный углерод (*in statu nascendi*) поглощается аустенитом и диффундирует в глубь изделия.

Добавка  $\text{BaCO}_3$  сильно интенсифицирует процесс цементации, поставляя дополнительное количество окиси углерода и соответственно активного углерода:



Для газовой цементации в качестве карбюризатора используют природный газ (состоит в основном из  $\text{CH}_4$ ), контролируемые атмосферы, получаемые в специальных генераторах, а также жидкие углеводороды (керосин, бензол и др.), каплями подаваемые в герметичное рабочее пространство печи, где они образуют активную газовую фазу.

Основной поставщик углерода в газообразных карбюризаторах метан:  $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ .

В искусственно полученной контролируемой атмосфере таким поставщиком является окись углерода.

В зависимости от состава газовой смеси и состава стали атмосфера в печи может быть науглероживающей, обезуглероживающей и нейтральной. В последнем случае концентрация углерода в стали является равновесной для данного состава газовой смеси, и такую концентрацию (а более строго — соответствующую термодинамическую активность углерода) называют

углеродным потенциалом данной атмосферы. Если концентрация углерода в стали ниже той, которая соответствует равновесию с атмосферой, то будет происходить науглероживание.

Газовая цементация — основной процесс при массовом производстве, а цементацию в твердом карбюризаторе используют в мелкосерийном производстве.

Глубина цементации в зависимости от назначения изделия и состава стали обычно находится в пределах 0,5–2,0 мм.

Цементацию проводят при 910–930°С, а иногда для ускорения—при 1000–1050° С. С повышением температуры уменьшается время достижения заданной глубины цементации. Так, при газовой цементации науглероженный слой толщиной 1,0–1,3 мм получают при 920°С за 15 ч, а при 1000° С – за 8 ч. Чтобы предотвратить сильный перегрев (рост аустенитного зерна), высокотемпературной цементации подвергают наследственно мелкозернистые стали.

Концентрация углерода в поверхностном слое изделия обычно составляет 0,8—1,0% и не достигает предела растворимости при температуре цементации. Следовательно, сетка Fe<sub>3</sub>C при температуре цементации не образуется, и поверхностный слой, как и сердцевина, находится в аустенитном состоянии. После медленного охлаждения цементованный слой с переменной концентрацией углерода состоит из феррита и цементита и характеризуется гаммой структур, типичных для заэвтектоидной, эвтектоидной и доэвтектоидной стали.

Цементация является промежуточной операцией, цель которой — обогащение поверхностного слоя углеродом. Требуемое упрочнение поверхностного слоя изделия достигается завалкой после цементации. Закалка должна не только упрочнить поверхностный слой, но и исправить структуру перегрева, возникающую из-за многочасовой выдержки стали при температуре цементации.

После цементации в твердом карбюризаторе ответственные изделия подвергают двойной закалке, так как содержание углерода в сердцевине и на поверхности изделия разное, а оптимальная температура нагрева под закалку зависит от содержания углерода в стали. Первую закалку проводят с нагревом до 850–900° С (выше точки А<sub>3</sub> сердцевины изделия), чтобы произошла полная перекристаллизация с измельчением аустенитного зерна в доэвтектоидной стали. В углеродистой стали из-за малой глубины прокаливаемости сердцевина изделия после первой закалки состоит из феррита и перлита. Вместо первой закалки к углеродистой стали можно применять нормализацию. В прокаливающейся насквозь легированной стали сердцевина изделия состоит из

низкоуглеродистого мартенсита. Такая структура обеспечивает повышенную прочность и достаточную вязкость сердцевины.

После первой закалки цементованный слой оказывается перегретым и содержащим повышенное количество остаточного аустенита. Поэтому применяют вторую закалку с температуры 760–780°C, оптимальной для заэвтектоидных сталей. После второй закалки поверхностный слой состоит из мелкоигльчатого высокоуглеродистого мартенсита и глобулярных включений вторичного карбида.

При газовой цементации чаще всего применяют одну закалку с цементационного нагрева после подстуживания изделия до температуры 840–860° С. После закалки цементованные изделия всегда нагревают до 160–180°C для уменьшения закалочных напряжений.

Цементацию широко применяют в машиностроении для повышения твердости и износостойкости изделий с сохранением высокой вязкости их сердцевины. Удельный объем закаленного науглероженного слоя больше, чем сердцевины, и поэтому в нем возникают значительные сжимающие напряжения. Остаточные напряжения сжатия в поверхностном слое, достигающие 400— 500 МПа, повышают предел выносливости изделия.

Низкое содержание углерода (0,08–0,25%) обеспечивает высокую вязкость сердцевины. Цементации подвергают качественные углеродистые стали 08, 10, 15 и 20 и легированные стали 12ХНЗА, 18ХГТ и др. Основное назначение легирования здесь — повышение прокаливаемости и соответственно механических свойств сердцевины изделий из цементуемой стали.

### *Способы интенсификации процесса цементации*

Одним из недостатков процесса цементации является длительность технологического процесса. Наиболее реальный путь ускорения процесса цементации – повышение температуры. Однако применительно к цементации в проходных печах (насыщение на толщину до 1,5 мм) повышение температуры малоэффективно, так как при этом увеличивается время нагрева до температуры насыщения, время подстуживания до температуры закалки, а также сокращается срок службы оснастки цементационной печи.

*Вакуумная цементация.* Значительное ускорение процесса может быть достигнуто в результате использования высокотемпературной двухступенчатой цементации (с высоким углеродным потенциалом на первом этапе) при давлении ниже атмосферного (вакуумная цементация).

На рис. 9 приведена схема технологического процесса вакуумной цементации. Подготовленные для цементации детали помещают в

нагревательную камеру, печь вакуумируют, нагревают до рабочей температуры 1000-1100<sup>0</sup>С и дают выдержку для прогрева деталей (рис.9).

Для вакуумной цементации не требуется газа-носителя (эндо- или эндо-экзогаза), в печь подается только очищенный природный газ (СН<sub>4</sub>), реже пропан или бутан. Процесс вакуумной цементации включает два периода:

1. Активный период насыщения (рис.9), в течение которого в печь подают насыщенный газ до создания оптимального давления 1,3·10<sup>4</sup>—3,9·10<sup>4</sup> Па. Для поддержания высокого углеродного потенциала подачу газа производят в течение всего активного периода. При отсутствии в атмосфере паров воды и СО<sub>2</sub> насыщение происходит за счет реакции  $CH_4 \leftrightarrow Fe_{\gamma}(C) + 2H_2$ .

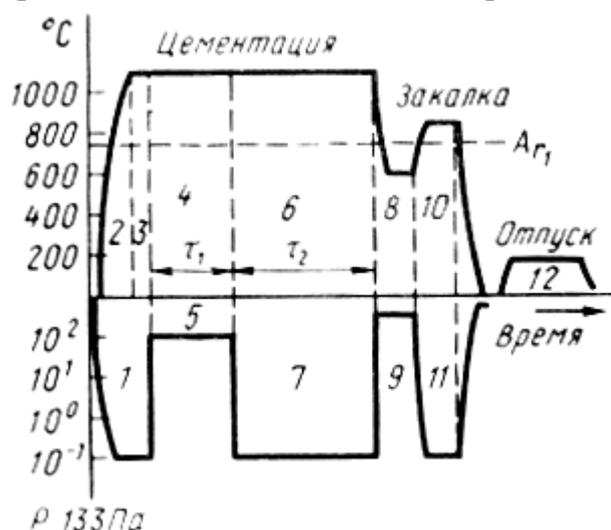


Рис.9. Схема технологического цикла вакуумной цементации: 1- вакуумирование печи; 2-нагрев печи; 3-выдержка для прогрева деталей; 4 и 5-насыщение углеродом при пониженном давлении (активный период насыщения); 6 и 7- диффузионный период (диффузия в вакууме); 8-9 - охлаждение для перекристаллизации; 10-11 - закалка; 12-

В этот период концентрация углерода на поверхности достигает величины, близкой к пределу его растворимости в аустените при данной температуре.

2. Диффузионный период (диффузия в вакууме). В этот период прекращают подачу газа в камеру и печь вакуумируют. В процессе выдержки при температуре насыщения происходит диффузия углерода вглубь, а концентрация его поверхности достигает оптимальной (0,8-1,0%).

В некоторых случаях проводят циклическую подачу карбюризатора, делая паузы между отдельными его подачами. В паузах применяют вакуумирование с получением остаточного давления

1,3 x 10<sup>2</sup> Па. Чем чаще циклирование, тем быстрее протекает процесс науглероживания, что объясняется лучшими условиями газообмена у поверхности насыщения.

После окончания цементации садка охлаждается ниже эвтектоидной температуры  $A_1$ , обычно до 500-600<sup>0</sup>С. Для ускорения охлаждения в печь подают азот, аргон или гелий до абсолютного давления, близкого к атмосферному. Далее следует повторный нагрев до температуры закалки (рис.9); закалка осуществляется путем погружения поддона с деталями в маслянную закалочную ванну. После закалки следует отпуск при 180<sup>0</sup>С

(рис.6). Повторная закалка цементованных изделий с промежуточным охлаждением до температуры ниже эвтектоидной  $A_1$  способствует значительному измельчению зерна аустенита и получению высоких механических свойств.

Процесс вакуумной цементации имеет ряд преимуществ перед обычным процессом цементации: отсутствие газоприготовительных установок и приборов контроля углеродного потенциала; сокращение длительности процесса в результате проведения его при высокой температуре и изменения потенциала атмосферы; получение светлой поверхности деталей после цементации; отсутствие кислородосодержащих компонентов в атмосфере исключает внутреннее окисление деталей; улучшение условий труда; уменьшение удельного расхода электроэнергии и технологического газа; большая мобильность оборудования (пуск и остановка занимают несколько минут); более высокая культура производства; лучшее проникновение газ-карбюризатора в отверстия малого диаметра, что обеспечивает равномерную цементацию внутренних полостей. Недостатком вакуумной цементации является высокая стоимость оборудования.

*Цементация в тлеющем разряде (ионная цементация).* В последние годы некоторое применение получила ионная цементация (цементация в плазме тлеющего разряда). Тлеющим разрядом называют один из видов газового разряда, в котором катод испускает электроны в результате бомбардировки положительными ионами и фотонами, образующимися в газе. Основными процессами при обработке в тлеющем разряде являются катодное распыление, т.е. удаление атомов с поверхности катода за счет бомбардировки его ионами газа, и диффузионное насыщение поверхностных слоев различными элементами (N, C, B и др.).

Более подробно процесс химико-термической обработки в плазме тлеющего разряда будет рассмотрен в разделе «Азотирование».

*Цементация в кипящем слое.* В последние годы разработан процесс цементации в кипящем слое в атмосфере эндогаза с добавкой метана. Кипящий слой представляет собой гетерогенную систему, в которой за счет проходящего потока газа через слои мелких (0,05-0,20 мм) частиц (чаще корунда) создается их интенсивное перемешивание, что внешне напоминает кипящую жидкость.

Частицы корунда располагаются на газораспределительной решетке печи. При определенной скорости прохождения восходящего потока газа (выше критической скорости) частицы становятся подвижными и слой приобретает некоторые свойства жидкости (псевдооживленный слой). В этом

состоянии сцепление между частицами нарушено, они становятся подвижными и опираются не на решетку, а на поток газа.

Достоинствами процесса цементации в кипящем слое являются: сокращение длительности процесса вследствие большой скорости нагрева и высокого коэффициента массоотдачи углерода; возможность регулирования углеродного потенциала атмосферы в рабочей зоне печи; уменьшение деформации и коробления обрабатываемых деталей за счет равномерного распределения температуры по всему объему печи. Процесс цементации в кипящем слое может быть использован на заводах мелкосерийного и единичного производства.

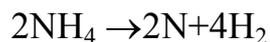
*Цементация в расплавленных солях (жидкостная цементация).* В этом случае науглероживание поверхности осуществляется в расплавленных солях, состоящих из карбонатов щелочных металлов  $Me_2CO_3$  и карбида кремния  $SiC$ .

Возможна цементация и при электролизе расплавленных карбонатов щелочных или щелочноземельных металлов с добавками галогенидов. В качестве анода применяют графит или карборунд. Процесс ведут при  $950^{\circ}C$ . Процесс идет с большой скоростью – 0,5-0,8 мм/ч.

Ограниченное применение находит цементация высоколегированных (например, быстрорежущих) сталей, а также некоторых тугоплавких металлов.

### 2.3.4.2 Азотирование

Азотирование стальных изделий проводят в аммиаке, который при нагревании диссоциирует, поставляя активный атомарный азот:



В системе Fe—N при температурах азотирования могут образовываться следующие фазы:  $\alpha$ -раствор азота в железе (азотистый

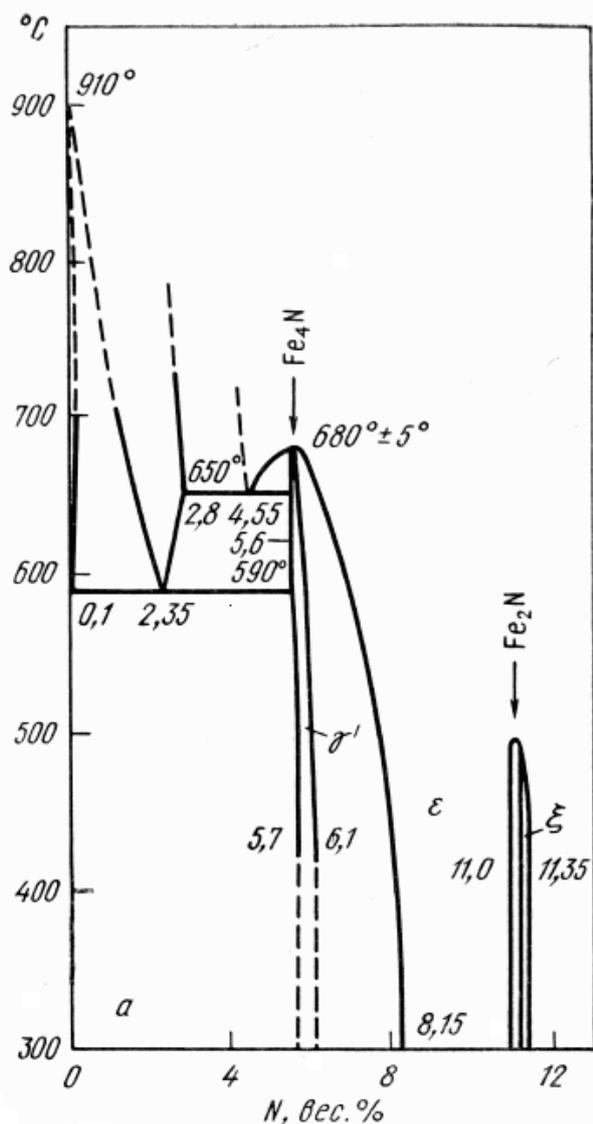


Рис.10. Диаграмма железо-азот

феррит),  $\gamma$ -раствор азота в железе (азотистый аустенит), промежуточная  $\gamma'$ -фаза переменного состава с г.ц.к. решеткой (ей приписывают формулу  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) и промежуточная  $\varepsilon$ -фаза с г.п.у. решеткой и широкой областью гомогенности (от 8,1 до 11,1%N при комнатной температуре).

Если азотирование вести при температуре  $550^0\text{ C}$ , которая ниже эвтектоидной ( $590^0\text{ C}$ ), то вначале образуется  $\alpha$ -раствор, затем  $\gamma'$ -фаза и, наконец,  $\varepsilon$ -фаза. С удалением от поверхности при азотировании железа должно наблюдаться следующее чередование слоев:  $\varepsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha$  (рис.10).

При понижении температуры области  $\alpha$ -раствора и особенно  $\varepsilon$ -фазы на диаграмме состояния сужаются, и поэтому при медленном охлаждении с температуры азотирования в  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ -слоях должны появиться вторичные выделения  $\gamma'$ . С удалением от поверхности при комнатной температуре слои чередуются в следующем порядке:  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \gamma'_{\text{вт}} \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha + \gamma'_{\text{вт}} \rightarrow \alpha$ .

На границах слоев  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \gamma'_{\text{вт}} / \gamma'$  и  $\gamma' / \alpha$  при комнатной температуре (соответствующие границы при температуре азотирования -  $\varepsilon / \gamma'$  и  $\gamma' / \alpha$ ) концентрация азота меняется скачкообразно.

При температуре азотирования  $600^0\text{ C}$  с удалением от поверхности изделий должно наблюдаться чередование слоев  $\varepsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ .

При медленном охлаждении аустенит распадается при температурах ниже  $590^0\text{ C}$ , давая эвтектоидную смесь  $\alpha + \gamma'$ , а в  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ -слоях появляются вторичные выделения  $\gamma'$ -фазы. При комнатной температуре после медленного охлаждения должно быть следующее чередование слоев от поверхности в глубь изделия:  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \gamma'_{\text{вт}} \rightarrow \gamma' \rightarrow \text{эвтектоид} (\alpha + \gamma') \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha + \gamma'_{\text{вт}} \rightarrow \alpha$ .

В легированных сталях азот образует с алюминием, хромом, молибденом и другими элементами нитриды в очень дисперсной форме, вследствие чего азотированный слой приобретает твердость, намного превышающую твердость цементованных сталей.

Образование азотированного слоя сопровождается увеличением удельного объема, и у поверхности возникают остаточные сжимающие напряжения (до 600—800 МПа). Остаточные напряжения сжатия повышают предел выносливости азотированных изделий.

Тонкий слой  $\varepsilon$ -фазы (0,01—0,03 мм) хорошо защищает сталь от коррозии во влажной атмосфере и других средах.

Азотированием повышают твердость, износостойкость, предел выносливости, а также коррозионную стойкость сталей.

Азотирование с целью повысить твердость и износостойкость применяют к деталям из сталей типа 38ХМЮА. Перед азотированием изделие подвергают закалке и высокому отпуску для повышения прочности и вязкости сердцевины.

Азотирование проводят при 500—520°C. Из-за низкой температуры и, следовательно, низкой подвижности атомов азота процесс длительный (24—90 ч). Толщина азотированного слоя составляет 0,3—0,6 мм. Можно сократить продолжительность азотирования, повышая температуру, но при этом сильно падает твердость из-за коагуляции нитридов легирующих элементов. Длительный процесс азотирования для повышения твердости и износостойкости целесообразно применять только к изделиям ответственного назначения.

#### *Варианты интенсификации газового азотирования*

Ускорение азотирования достигают, используя электрический разряд, нагрев токами высокой частоты, ультразвуковое воздействие, обработку в кипящем слое, повышенное давление насыщающей атмосферы и другие варианты. Одним из наиболее эффективных и перспективных вариантов химико-термической обработки в настоящее время считается обработка (в первую очередь азотирование) в плазме тлеющего разряда или ионное азотирование.

#### *Азотирование в тлеющем разряде*

Для активизации газовой фазы применяют различные виды электрических разрядов: дуговой, тлеющий, искровой и коронный; магнитные и электростатические поля; облучение ультрафиолетовыми и  $\gamma$ -лучами.

Наибольшее распространение в настоящее время получает процесс азотирования ионизированным азотом в плазме тлеющего разряда (ионное азотирование). Сущность метода в следующем. В разреженной азотосодержащей атмосфере между катодом (деталью) и анодом возбуждается тлеющий разряд, и ионы газа, бомбардируя поверхность катода, нагревают ее до температуры насыщения. Температура азотирования 470-580°C, разрежение 1-10 мм.рт.ст., рабочее напряжение колеблется от 400 до 1100 В, продолжительность процесса составляет от нескольких минут до 24 часов.

Ионное азотирование по сравнению с печным имеет следующие преимущества:

- 1) большую скорость насыщения;
- 2) получение диффузионных слоев заданного фазового состава и строения; возможность проведения регулируемых процессов азотирования;
- 3) незначительные деформации изделий в процессе обработки и высокий класс шероховатости поверхности;
- 4) возможность азотирования пассивирующихся материалов без дополнительной депассивирующей обработки;

5) значительное сокращение общего времени процесса в результате уменьшения времени нагрева и охлаждения садки и исключения промежуточных технологических операций по активации поверхности деталей;

6) большую экономичность процесса, повышение коэффициента использования электроэнергии, сокращение расхода насыщающих газов;

7) процесс нетоксичен и отвечает требованиям по защите окружающей среды.

Для повышения коррозионной стойкости азотируют детали из разных сталей (главным образом, из углеродистых). Так как большая твердость здесь не требуется, то температуру процесса выбирают высокой (600—700° С); продолжительность такого процесса 15 мин — 10 ч.

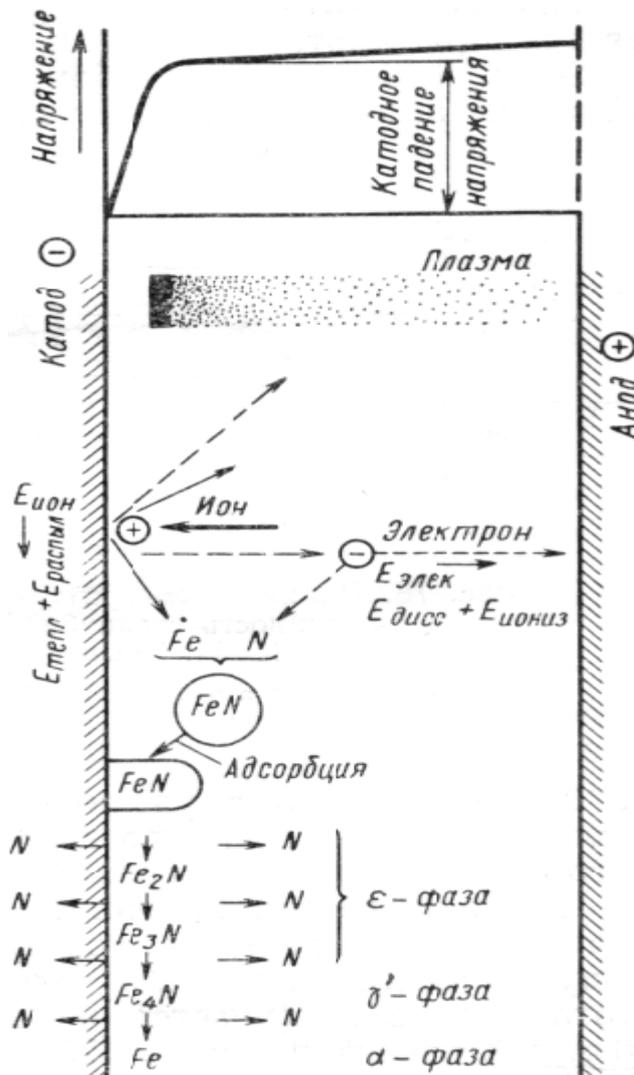


Рис.11. Процессы на поверхности катода и анода при ионном азотировании

Некоторое применение нашло азотирование деталей из высокопрочных чугунов, титановых и других сплавов.

Интенсификация процесса при ионном азотировании объясняется воздействием тлеющего разряда на все элементарные процессы, ответственные за образование диффузионного слоя: активацию газовой фазы, адсорбцию и диффузию.

При азотировании в тлеющем разряде (рис.11) положительные ионы диффундирующего элемента (азота, аммиака) под действием энергии электростатического поля приобретают скорость, вектор которой направлен нормально к обрабатываемой поверхности (катоде).

Энергия иона, полученного в плазме тлеющего разряда, превосходит в 3000 раз энергию атома азота в диссоциированном аммиаке в условиях обычного печного азотирования.

При бомбардировке катода кинетическая энергия иона расходуется на нагрев поверхности ( $E_T$ ) и на отрыв электронов и атомов железа ( $E_P$ ) (в частности, на катодное распыление). Атомы железа в плазме тлеющего разряда соединяются с азотом, существующим в различных состояниях возбуждения, образуя нитрид железа, который адсорбируется на поверхности катода в виде равномерного слоя. Концентрация азота в нитридном слое может колебаться от 5,9 до 17% по массе. Напыленный слой нитридов под действием ионной бомбардировки разлагается с получением низших нитридов железа (от  $FeN \rightarrow Fe_3N \rightarrow Fe_4N$ ) и азотистого  $\alpha$ -твердого раствора  $\alpha$ -Fe(N). Полученный при распаде низшего нитрида азот диффундирует в поверхностный слой, образуя зону внутреннего азотирования, а железо, обедненное азотом, вновь распыляется в плазму. Процессы образования нитридов в прикатодном пространстве и их осаждения на катоде непрерывно повторяются. Таким образом, нитридные фазы, конденсирующиеся на поверхности катода, являются наряду с газовой фазой самостоятельным источником азота.

В отличие от печного азотирования образование азотистого  $\alpha$ -твердого раствора начинается после образования нитридов на поверхности, а строение диффузионной зоны и ее фазовый состав определяются протеканием двух конкурирующих процессов, ответственных за формирование азотированного слоя: катодного распыления и обратного катодного распыления.

При ионной бомбардировке достигается идеальная депассивация поверхности за счет удаления окисных пленок, напыляется пленка нитридов и происходят сложные физико-химические процессы в поверхностном слое катода, приводящие к изменению тонкой структуры металла. При упругом соударении ионов азота (аммиака) с атомами кристаллической решетки в тонком поверхностном слое металла возрастает плотность дефектов. Возникновение дефектов типа дислокаций было экспериментально обнаружено при исследовании фольги технического железа, просвечиваемой электронной микроскопией. Повышенная плотность дислокаций наблюдается в зоне глубиной 0,05 мм.

Повышение плотности дислокаций увеличивает проводящую способность диффузионной зоны, приводя к росту доли объемной диффузии. При обычном (печном) азотировании диффузия азота на начальных этапах развивается по границам зерен. Карбидные фазы, располагающиеся преимущественно по границам зерен, при диффузии азота увеличиваются в объеме, превращаются в карбонитридные фазы и блокируют граничную диффузию, что сопровождается уменьшением скорости образования диффузионного слоя. Методом микроструктурного анализа это выявляется в виде карбонитридных полос вдоль бывших границ аустенитных зерен,

расположенных параллельно поверхности. При ионном азотировании роль граничной диффузии уменьшается. На начальных стадиях процесса значительная часть азота диффундирует не по границам, а по объему ферритных зерен, главным образом по дислокационным каналам. При этом не наблюдается укрупнения пограничных карбидов и значительно подавляется образование карбонитридной сетки по границам первичных аустенитных зерен.

Отмеченные особенности взаимодействия активного азота с поверхностью металла и изменение тонкой структуры матрицы при ионной обработке реализуются в кинетике образования азотированного слоя и его фазовом составе.

Процесс азотирования в тлеющем разряде значительно ускоряется при кратковременных выдержках (от нескольких минут до 20 ч.). Так как ионная бомбардировка воздействует только на процессы адсорбции и диффузии в поверхностной зоне глубиной не более 0,05 мм, с увеличением продолжительности процесса (более 20 ч.) преимущество в скорости формирования слоя у ионного азотирования по сравнению с печным уменьшается.

При ионном азотировании высокой градиент концентрации, являющийся движущей силой процесса, устанавливается в первые минуты насыщения. При печном азотировании концентрация азота плавно повышается и достигает максимума только через 30 мин с начала процесса.

Создание при ионном азотировании предельного градиента концентрации на ранних стадиях насыщения (до 20 мин), активация поверхности и эскалация дефектов в поверхностной зоне сопровождаются интенсивным поглощением азота и завершением формирования высокотвердого слоя в течение первых 5 минут процесса.

Ионное азотирование позволяет оптимизировать диффузионные слои по структуре и фазовому составу, варьируя параметры режима обработки.

Регулируя состав газовой атмосферы и соотношение процессов катодного распыления и обратного катодного распыления можно получить диффузионный слой на базе высокоазотистого  $\alpha$ -твердого раствора без поверхностной нитридной зоны, с однофазной зоной  $\gamma'$ -фазы толщиной до 8 мкм и однофазной зоной  $\epsilon$ -фазы ( $\text{Fe}_{3-2}\text{N}$ ) толщиной 5-30 мкм. Нитридная зона всех составов не имеет пор.

Ионное азотирование применяют для обработки различных типов сталей и сплавов: азотируемых сталей – нитраллоев, инструментальных, мартенситно-старящихся сталей, коррозионностойких, хромистых и хромоникелевых сталей, чугунов титановых сплавов и т.д.

### 2.3.4.3 Цианирование и нитроцементация

Насыщение поверхности изделий одновременно углеродом и азотом в расплавленной цианистой соли называют цианированием, а в газовой среде — нитроцементацией. Соотношение углерода и азота в диффузионной зоне можно регулировать, изменяя состав среды и температуру процесса.

*Нитроцементация стали (азотонауглероживание).* Нитроцементацией называется процесс насыщения поверхности стали одновременно углеродом и азотом при 700-950<sup>0</sup>С в газовой среде, состоящей из науглероживающего газа и аммиака. Наиболее часто нитроцементация проводится при 850-879<sup>0</sup>С. После нитроцементации следует закалка в масло с повторного нагрева или непосредственно из нитроцементационной печи с температуры насыщения или после небольшого подстуживания. Для уменьшения деформации рекомендуется применять ступенчатую закалку с выдержкой в горячем масле при 180-200<sup>0</sup>С.

Процесс нитроцементации, получил широкое распространение в машиностроении для деталей, по условиям работы которых достаточна толщина упрочненного слоя 0,2-1,0 мм. Например, нитроцементация широко применяется для упрочнения зубчатых колес. В этом случае эффективная толщина слоя (до HV 600) для шестерен с модулем 1,5-3,5 мм принимается 0,3 ±0,1, а при модуле 4,0-5,5 – 0,4 ±0,1.

По сравнению с цементацией нитроцементация имеет ряд существенных преимуществ. При легировании аустенита азотом снижается температура  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращения, что позволяет вести процесс насыщения при более низких температурах. Одновременно в присутствии азота резко возрастает диффузионная подвижность углерода в аустените. С повышением температуры эффект ускорения уменьшается.

Несмотря на значительно более низкую температуру насыщения, скорость роста диффузионного слоя цементации (930-950<sup>0</sup>С) и нитроцементации (840-860<sup>0</sup>С) на толщину 0,5-0,8 мм практически одинакова. Производственный цикл при нитроцементации по сравнению с цементацией сокращается на 50-60%.

Понижение температуры насыщения, без увеличения длительности процесса, позволяет снизить деформацию обрабатываемых изделий и уменьшить время, повысить стойкость печного оборудования, уменьшить время на подстуживание перед закалкой.

Для газовой цементации и нитроцементации применяют практически одинаковое оборудование – шахтные, камерные или проходные печи.

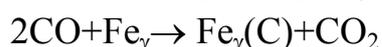
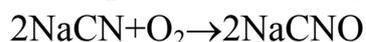
При оптимальных условиях насыщения структура нитроцементационного слоя должна состоять из мартенсита, небольшого количества карбонитридов и

некоторого количества остаточного аустенита; структура сердцевины - из троостосорбита, бейнита или малоуглеродистого мартенсита. В нитроцементованном слое нередко допускается повышенное количество остаточного аустенита, который обеспечивает хорошую прирабатываемость, например нешлифуемых автомобильных шестерен, что обеспечивает их бесшумную работу.

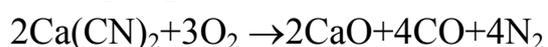
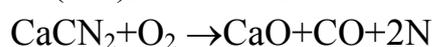
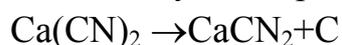
*Цианирование стали (азотонауглероживание)* Под цианированием понимают химико-термическую обработку, состоящую из диффузионного насыщения поверхностного слоя стали одновременно углеродом и азотом при 820-950<sup>0</sup>С в расплаве, содержащем цианистые соли. Цианирование используют для повышения поверхностной твердости, износостойкости, предела выносливости при изгибе, контактной выносливости. Структура после цианирования аналогична той, которая образуется при высокотемпературной нитроцементации. С повышением температуры содержание азота в слое понижается, а содержание углерода возрастает, и по своим свойствам слой приближается к цементованному.

Среднетемпературное цианирование. В этом процессе изделие нагревают до 820-860<sup>0</sup>С в расплавленных солях, содержащих NaCN. Для получения слоя небольшой толщины (0,15-0,35 мм) процесс ведут при 820-860<sup>0</sup>С в ваннах (20-25% NaCN, 25-50%NaCl и 25-59% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Продолжительность процесса обусловлена требуемой толщиной слоя и составляет 30-90 мин.

Цианистый натрий в процессе цианирования окисляется кислородом воздуха и происходит следующие реакции:



С течением времени количество NaCN в ванне уменьшается, а Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> возрастает. При составлении ванны предварительно расплавляют нейтральные соли, после чего добавляют NaCN. В процессе работы ванну освежают добавлением в нее цианистого натрия (85% NaCN) из расчета 0,5-1,0% в час от массы солей. Содержание в ванне NaCN не должно быть ниже 16-18%. Для цианирования широко используются более дешевые ванны с цианплавом ГИПХ (43-49% Ca(CN)<sub>2</sub>, 2-3% CaCN<sub>2</sub>, 30-35% NaCl, 14-16% CaO, 4-5% C). Нейтральная часть ванны с цианидом кальция состоит из 60% CaCl<sub>2</sub>+40% NaCl, в которую вводится 10% от массы этой смеси цианплав. В такой ванне протекают следующие реакции:



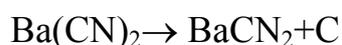
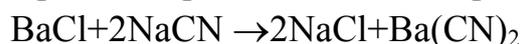
Освежение ванны проводится через каждые 2 ч. работы введением 3% цианплава от массы соли в тигле. Обильное выделение осадка на дне ванны является недостатком цианплава. Цианирование в такой ванне протекает несколько быстрее, чем в ваннах с NaCN. Концентрация цианида в ванне составляет 1,5-0,5%. Цианирование осуществляется в ваннах с электричеством или газовом или нефтяном обогревом. Учитывая большую ядовитость цианистых солей, ванны и промывочные баки должны быть снабжены вентиляционными устройствами.

Цианированию подвергаются детали после окончательной механической обработки или небольшими припусками на шлифование. Места, не подлежащие цианированию, подвергают меднению (18-25 мкм). Цианированный слой, полученный при 820-860<sup>0</sup>С, содержит 0,7%С и 0,4-0,5% N. Цианирование при указанных сравнительно невысоких температурах позволяет выполнять закалку непосредственно из цианистой ванны. После закалки следует низкотемпературный отпуск (180-200<sup>0</sup>С). Твердость цианированного слоя после термической обработки ~HRC 58-62. Цианированный слой по сравнению с цементованным обладает более высокой износостойкостью и эффективно повышает предел выносливости.

Сопротивление износу после цианирования по сравнению с цементацией возрастает более чем в два раза. Предел выносливости гладких образцов (10 мм) повышается на 40-50%, а с надрезом – на 80-100%. Однако, как и при цементации, в цианированном слое можно наблюдать неблагоприятное распределение остаточных напряжений, что влечет за собой снижение предела выносливости. Дробеструйный наклеп позволяет исправить эпюру напряжений и значительно повысить предел выносливости.

Высокотемпературное цианирование. Для получения слоя большей толщины (0,5-2,0 мм) применяют высокотемпературное или глубокое цианирование при 930-950<sup>0</sup>С в ванне, содержащей 8% NaCN, 82% BaCl и 10%NaCl (состав ванны до расплавления). Зеркало ванны покрывают слоем чешуйчатого или порошкообразного графита во избежание больших потерь теплоты и угара цианистых солей. Толщина графитового покрытия 3-4,5 мм. Время выдержки изделий в ванне для получения слоя указанной толщины составляет 1,5-6 ч.

При цианировании в ванне протекают следующие реакции:



Выделяющийся атомарный углерод и азот диффундируют в железо. При указанных высоких температурах сталь с поверхности в большей степени

насыщается углеродом (до 0,8-1,2%) и в меньшей – азотом (~0,2%). Для получения стабильных результатов цианирования необходимо поддерживать в ванне не только требуемое количество NaCN, но и BaCl<sub>2</sub>. Поэтому для освежения ванны поочередно добавляют BaCl<sub>2</sub> и высокопроцентный цианистый натрий. Расход NaCN составляет ~0,1 в час от массы солей в ванне, а расход BaCl<sub>2</sub> ~0,4% в час.

Достоинство высокотемпературного цианирования – небольшая продолжительность процесса, малые деформации и коробления сложных деталей, высокое сопротивление износу и коррозии. Недостатки цианирования – трудность поддержания постоянного состава ванны, большие потери теплоты вследствие излучения поверхности ванны, токсичность и высокая стоимость применяемых солей, а также невозможность регулирования содержания углерода и азота в слое. Работа с ядовитыми солями требуют особых мер предосторожности, что стало основной причиной сравнительно небольшого распространения этого процесса в промышленности.

### 2.3.4.4 Борирование

Борирование – насыщение поверхности металлов и сплавов бором с целью повышения твердости и износостойкости, а также коррозионной стойкости. Борированию подвергают стали перлитного, ферритного и аустенитного классов, никелевые сплавы и тугоплавкие металлы. Борирование проводят в порошковых смесях, в расплавах солей и окислов, в газовых средах

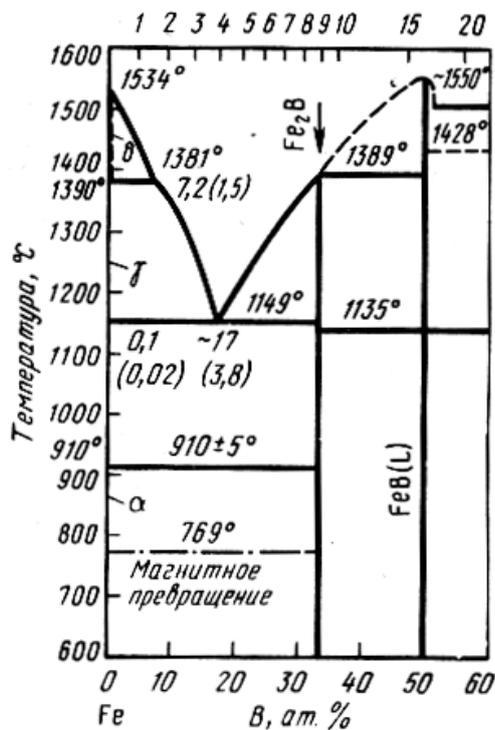


Рис12. Диаграмма Fe-B

и из паст. При борировании железа в соответствии с диаграммой Fe-B (рис.12) покрытие состоит из ромбического борида FeB и тетрагонального борида Fe<sub>2</sub>B, образующих характерные столбчатые кристаллы. Часто граница боридного слоя имеет зубчатый характер (рис.13). Рост боридных фаз указывает на то, что бориды имеют области гомогенности, не отмеченные на диаграмме состояния Fe-B. Под слоем боридов располагается переходный слой из α-раствора бора в железе. При нагреве бориды устойчивы: FeB до 800<sup>0</sup>С, а Fe<sub>2</sub>B до 1000<sup>0</sup>С. Установлено, что углерод сталей полностью вытесняется из зоны боридов вглубь и в зависимости от вида легирующих элементов в стали образует узкую или широкую



Рис.13. Микроструктура борированного слоя на железе; x400

переходную зону. У сталей, легированных карбидообразующими элементами, которые, кроме образования карбидов, снижают коэффициент диффузии углерода в аустените, образуется узкая переходная зона. Хром и марганец при борировании диффундируют в зону боридов, образуя  $(\text{Fe, Mn, Cr})\text{B}$  и  $(\text{Fe, Mn, Cr})_2\text{B}$ , которые по строению аналогичны боридам  $\text{FeB}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Кремний при борировании диффундирует из зоны боридов вглубь, обогащая зону  $\alpha$ -фазы, а при большом количестве кремния в переходной зоне может образовываться графит и феррит. Тогда боридный слой будет скалываться. Вообще боридный слой хрупкий. Наибольшей хрупкостью обладает борид  $\text{FeB}$  (микротвердость 20000 МПа) по сравнению с  $\text{Fe}_2\text{B}$  (микротвердость 14500 МПа). При борировании инструментальных сталей ХВГ, Х12М, Р9 и Р18 микротвердость достигает 24500-34350 МПа и износостойкость значительно повышается.

Насыщение бором углеродистых (стали 25, 45, 50) и легированных (40Х, 40Т и др.) конструкционных сталей приводит к повышению предела выносливости на 15-30%, а предел коррозионно-усталостной прочности повышается на 50% (гладкие образцы). Однако после дополнительной закалки и низкого отпуска предел выносливости сильно снижается, что, вероятно, связано с образованием в борированном слое трещин, повышением чувствительности сердцевины к концентрации напряжений и резким снижением остаточных сжимающих напряжений или даже изменением их знака. Предел выносливости снижается и у высоколегированных сталей, сердцевина которых при охлаждении с температуры борирования закаливается. После борирования и улучшения предел выносливости получается сравнительно высоким. Износостойкость двухфазных боридных слоев в условиях абразивного изнашивания находится на уровне износостойкости хромированных сталей и значительно превосходит износостойкость других покрытий.

По сравнению с закаленным и низкоотпущенным состоянием стали 45 двухфазное борирование повышает абразивную износостойкость в 3,5-6 раз, а однофазное – в 3 раза.

Высокая микротвердость боридного слоя, не уступающая микротвердости закаленной среднеуглеродистой стали, сохраняется до  $700^{\circ}\text{C}$ ,

что позволяет применять борирование для повышения износостойкости изделий, работающих при высоких температурах.

Борированные стали обладают самой высокой коррозионной стойкостью в водных растворах соляной, серной и фосфорной кислот, причем при одинаковой толщине слоя однофазные боридные слои имеют большую кислотостойкость, чем двухфазные. В условиях атмосферной коррозии или коррозии в природных и промышленных водах борированные стали недостаточно стойки.

В настоящее время борирование широко применяют для повышения износостойкости деталей машин и инструментов. Так, например, в России борирование применяют для деталей машин, работающих в условиях абразивного износа (детали гусеничных машин, транспортеров, цепей, буровых и грязевых насосов, турбобура и др.); деталей прессформ для литья алюминиевых сплавов, штампов холодной и горячей штамповки и т.д. В Англии борированию с последующим азотированием подвергают режущий инструмент, в США газовое борирование используют в ракетной технике. В зависимости от условий эксплуатации, материала основы и режима борирования получают увеличение износостойкости в 2-10 и более раз.

### **2.3.5 Диффузионное насыщение металлами**

Металлы растворяются в железе и других металлах по способу замещения и поэтому медленнее, чем неметаллы, диффундируют в изделие. Как правило, диффузионное насыщение металлами проводят при более высоких температурах, чем насыщение неметаллами. Типичные примеры — алитирование и хромирование.

Алитирование применяют для повышения окалиностойкости сталей и реже чугунов. Алитируют также литые лопатки газотурбинных двигателей из жаропрочных никелевых сплавов. При нагреве алитированного изделия в окислительной среде на его поверхности образуется тонкая и прочная пленка  $Al_2O_3$ , предохраняющая изделие от дальнейшего окисления. Глубина алитирования в зависимости от метода и режима составляет 0,02—0,8 мм.

Наибольшее распространение получило алитирование стальных изделий в порошках с насыщением из газовой фазы. Порошкообразная смесь состоит из ферроалюминия, хлористого аммония и окиси алюминия. В присутствии  $NH_4Cl$  образуется газообразный хлорид алюминия  $AlCl_3$ , являющийся поставщиком активных атомов алюминия. Окись алюминия предотвращает спекание частиц ферроалюминия. Алитирование проводят при  $950-1050^{\circ}C$  в течение 3-12 ч.

Диффузионное хромирование позволяет повысить коррозионную стойкость, окалиностойкость и износостойкость стальных деталей,

Наибольшее применение получило хромирование в порошкообразных смесях феррохрома (или хрома), хлористого аммония и окиси алюминия при 1000-1050°C с выдержкой 6-12 ч. Образующийся газообразный хлорид  $\text{CrCl}_2$  является поставщиком активных атомов хрома. Используют также хромирование в вакууме при 1000-1050°C в течение нескольких часов с насыщением из паровой фазы, которая получается при испарении порошка хрома.

Для повышения коррозионной стойкости и окалиностойкости поверхностный слой должен иметь структуру пластичного твердого раствора хрома в  $\alpha$ -железе. Если одна из целей хромирования - повышение твердости, то в поверхностном слое должны образоваться карбиды хрома ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ). Для этого выбирают сталь, содержащую более 0,4% С. Толщина хромированного слоя обычно не превышает 0,2 мм.

### 2.3.6 Диффузионное удаление элементов

Удаление вредных примесей при нагреве в вакууме и других средах — важная для ряда изделий разновидность химико-термической обработки. В основе ее лежит диффузионный процесс перемещения атомов из сердцевины к поверхности изделия и удаление элемента с поверхности. Как правило, требуется сквозное удаление вредных примесей (по всему объему, а не только в приповерхностных слоях). Примером является обезводородивание титановых сплавов при нагреве в вакууме для предотвращения водородной хрупкости и повышения ударной вязкости. Обезводородивание проводят при 670-700°C в течение 2-6 часов и давлении не более  $10^{-4}$  мм рт. ст.

Для комплексного удаления примесей внедрения из тугоплавких металлов их нагревают в вакууме.

В промышленности давно применяют сквозное обезуглероживание трансформаторной стали отжигом листов в водороде.

Иногда для изменения свойств поверхностного слоя используют несквозное удаление одного из основных компонентов сплава.

Процессы химико-термической обработки благодаря практически неисчерпаемому разнообразию химически активных сред и богатым возможностям изменения свойств поверхностных слоев и всего объема изделий широко используют в промышленности. Они быстро развиваются, области их применения расширяются.