

Лекция 15

Химико-термическая обработка стали: цементация, азотирование, нитроцементация и диффузионная металлизация

1. Химико-термическая обработка стали
2. Назначение и технология видов химико-термической обработки: цементации, азотирования нитроцементации и диффузионной металлизации
3. Цементация
4. Цементация в твердом карбюризаторе.
5. Газовая цементация.
6. Структура цементованного слоя
7. Термическая обработка после цементации
8. Азотирование
9. Цианирование и нитроцементация
10. Диффузионная металлизация

Химико-термическая обработка стали

Химико-термическая обработка (ХТО) – процесс изменения химического состава, микроструктуры и свойств поверхностного слоя детали.

Изменение химического состава поверхностных слоев достигается в результате их взаимодействия с окружающей средой (твердой, жидкой, газообразной, плазменной), в которой осуществляется нагрев.

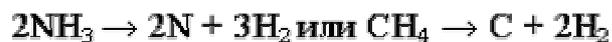
В результате изменения химического состава поверхностного слоя изменяются его фазовый состав и микроструктура,

Основными параметрами химико-термической обработки являются температура нагрева и продолжительность выдержки.

В основе любой разновидности химико-термической обработки лежат процессы *диссоциации, адсорбции, диффузии*.

Диссоциация – получение насыщающего элемента в активированном атомарном состоянии в результате химических реакций, а также испарения.

Например,



Адсорбция – захват поверхностью детали атомов насыщающего элемента.

Адсорбция – всегда экзотермический процесс, приводящий к уменьшению свободной энергии.

Диффузия – перемещение адсорбированных атомов вглубь изделия.

Для осуществления процессов адсорбции и диффузии необходимо, чтобы насыщающий элемент взаимодействовал с основным металлом, образуя твердые растворы или химические соединения.

Химико-термическая обработка является основным способом поверхностного упрочнения деталей.

Основными разновидностями химико-термической обработки являются:

- цементация (насыщение поверхностного слоя углеродом);
- азотирование (насыщение поверхностного слоя азотом);
- нитроцементация или цианирование (насыщение поверхностного слоя

одновременно углеродом и азотом);

- диффузионная металлизация (насыщение поверхностного слоя различными металлами).

Назначение и технология видов химико-термической обработки: цементации, азотирования нитроцементации и диффузионной металлизации

Цементация

Цементация – химико-термическая обработка, заключающаяся в диффузионном насыщении поверхностного слоя атомами углерода при нагреве до температуры 900...950 °С.

Цементации подвергают стали с низким содержанием углерода (до 0,25 %).

Нагрев изделий осуществляют в среде, легко отдающей углерод. Подобранные режимы обработки, поверхностный слой насыщают углеродом до требуемой глубины.

Глубина цементации (h) – расстояние от поверхности изделия до середины зоны, где в структуре имеются одинаковые объемы феррита и перлита ($h = 1...2$ мм).

Степень цементации – среднее содержание углерода в поверхностном слое (обычно, не более 1,2 %).

Более высокое содержание углерода приводит к образованию значительных количеств цементита вторичного, сообщающего слою повышенную хрупкость.

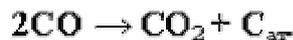
На практике применяют цементацию в твердом и газовом карбюризаторе (науглероживающей среде).

Участки деталей, которые не подвергаются цементации, предварительно покрываются медью (электролитическим способом) или глиняной смесью.

Цементация в твердом карбюризаторе

Почти готовые изделия, с припуском под шлифование, укладывают в металлические ящики и пересыпают твердым карбюризатором. Используется древесный уголь с добавками углекислых солей $BaCO_3$, Na_2CO_3 в количестве 10...40 %. Закрытые ящики укладывают в печь и выдерживают при температуре 930...950 °С.

За счет кислорода воздуха происходит неполное сгорание угля с образованием окиси углерода (СО), которая разлагается с образованием атомарного углерода по реакции:



Образующиеся атомы углерода адсорбируются поверхностью изделий и диффундируют вглубь металла.

Недостатками данного способа являются:

- значительные затраты времени (для цементации на глубину 0,1 мм затрачивается 1 час);
- низкая производительность процесса;
- громоздкое оборудование;
- сложность автоматизации процесса.

Способ применяется в мелкосерийном производстве.

Газовая цементация

Процесс осуществляется в печах с герметической камерой, наполненной газовым карбюризатором.

Атмосфера углеродосодержащих газов включает азот, водород, водяные пары, которые образуют газ-носитель, а также окись углерода, метан и другие углеводороды, которые являются активными газами.

Глубина цементации определяется температурой нагрева и временем выдержки.

Преимущества способа:

- возможность получения заданной концентрации углерода в слое (можно регулировать содержание углерода, изменяя соотношение составляющих атмосферу газов);
- сокращение длительности процесса за счет упрощения последующей термической обработки;
- возможность полной механизации и автоматизации процесса.

Способ применяется в серийном и массовом производстве.

Структура цементованного слоя

Структура цементованного слоя представлена на рис. 15.1.

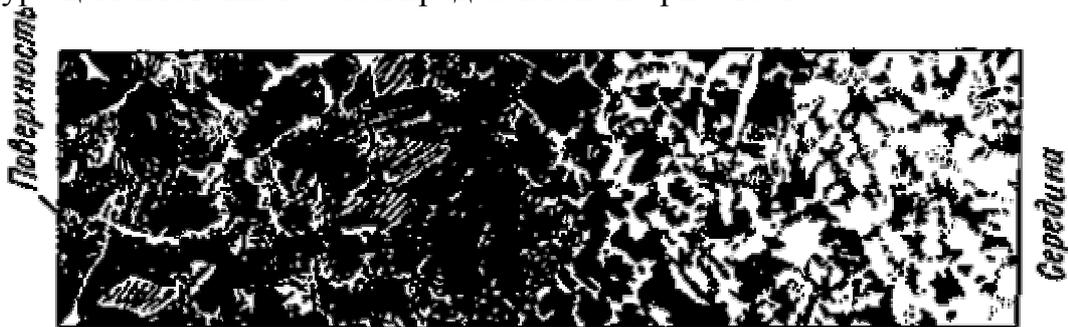


Рис. 15.1. Структура цементованного слоя

На поверхности изделия образуется слой заэвтектоидной стали, состоящий из перлита и цементита. По мере удаления от поверхности, содержание углерода снижается и следующая зона состоит только из перлита. Затем появляются зерна феррита, их количество, по мере удаления от поверхности увеличивается. И, наконец, структура становится отвечающей исходному составу.

Термическая обработка после цементации

В результате цементации достигается только выгодное распределение углерода по сечению. Окончательно формирует свойства цементованной детали последующая термообработка. Все изделия подвергают закалке с низким отпуском. После закалки цементованное изделие приобретает высокую твердость и износостойкость, повышается предел контактной выносливости и предел выносливости при изгибе, при сохранении вязкой сердцевины.

Комплекс термической обработки зависит от материала и назначения изделия.

Графики различных комплексов термической обработки представлены на рис.

15.2.

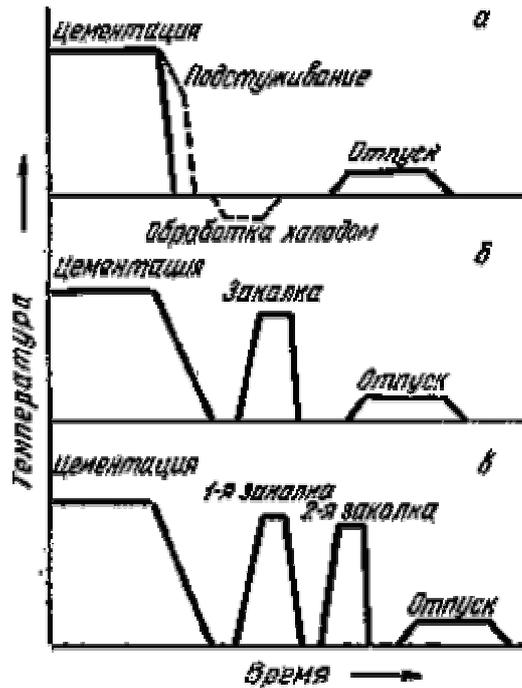


Рис. 15.2. Режимы термической обработки цементованных изделий

Если сталь наследственно мелкозернистая или изделия неответственного назначения, то проводят однократную закалку с температуры $820...850^{\circ}\text{C}$ (рис. 15.2 б). При этом обеспечивается получение высокоуглеродистого мартенсита в цементованном слое, а также частичная перекристаллизация и измельчение зерна сердцевины.

При газовой цементации изделия по окончании процесса подстуживают до этих температур, а затем проводят закалку (не требуется повторный нагрев под закалку) (рис. 15.2 а).

Для удовлетворения особо высоких требований, предъявляемых к механическим свойствам цементованных деталей, применяют двойную закалку (рис. 15.2 в).

Первая закалка (или нормализация) проводится с температуры $880...900^{\circ}\text{C}$ для исправления структуры сердцевины.

Вторая закалка проводится с температуры $760...780^{\circ}\text{C}$ для получения мелкоигольчатого мартенсита в поверхностном слое.

Завершающей операцией термической обработки всегда является низкий отпуск, проводимый при температуре $150...180^{\circ}\text{C}$. В результате отпуска в поверхностном слое получают структуру мартенсита отпуска, частично снимаются напряжения.

Цементации подвергают зубчатые колеса, поршневые кольца, червяки, оси, ролики.

Азотирование

Азотирование – химико-термическая обработка, при которой поверхностные слои насыщаются азотом.

Впервые азотирование осуществил Чижевский И.П., промышленное применение – в двадцатые годы.

При азотировании увеличиваются не только твердость и износостойкость, но

также повышается коррозионная стойкость.

При азотировании изделия загружают в герметичные печи, куда поступает аммиак NH_3 с определенной скоростью. При нагреве аммиак диссоциирует по реакции: $2NH_3 > 2N + 3H_2$. Атомарный азот поглощается поверхностью и диффундирует вглубь изделия.

Фазы, получающиеся в азотированном слое углеродистых сталей, не обеспечивают высокой твердость, и образующийся слой хрупкий.

Для азотирования используют стали, содержащие алюминий, молибден, хром, титан. Нитриды этих элементов дисперсны и обладают высокой твердостью и термической устойчивостью.

Типовые азотируемые стали: *38ХМЮА, 35ХМЮА, 30ХТ2НЗЮ.*

Глубина и поверхностная твердость азотированного слоя зависят от ряда факторов, из которых основные: температура азотирования, продолжительность азотирования и состав азотируемой стали.

В зависимости от условий работы деталей различают азотирование:

- для повышения поверхностной твердости и износостойкости;
- для улучшения коррозионной стойкости (антикоррозионное азотирование).

В первом случае процесс проводят при температуре $500...560^\circ C$ в течение $24...90$ часов, так как скорость азотирования составляет $0,01$ мм/ч. Содержание азота в поверхностном слое составляет $10...12$ %, толщина слоя (h) – $0,3...0,6$ мм. На поверхности получают твердость около 1000 HV. Охлаждение проводят вместе с печью в потоке аммиака.

Значительное сокращение времени азотирования достигается при ионном азотировании, когда между катодом (деталью) и анодом (контейнерной установкой) возбуждается тлеющий разряд. Происходит ионизация азотосодержащего газа, и ионы бомбардируя поверхность катода, нагревают его до температуры насыщения. Катодное распыление осуществляется в течение $5...60$ мин при напряжении $1100...1400$ В и давлении $0,1...0,2$ мм рт. ст., рабочее напряжение $400...1100$ В, продолжительность процесса до 24 часов.

Антикоррозионное азотирование проводят и для легированных, и для углеродистых сталей. Температура проведения азотирования – $650...700^\circ C$, продолжительность процесса – 10 часов. На поверхности образуется слой ϵ – фазы толщиной $0,01...0,03$ мм, который обладает высокой стойкостью против коррозии. (ϵ – фаза – твердый раствор на основе нитрида железа Fe_3N , имеющий гексагональную решетку).

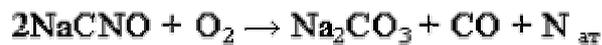
Азотирование проводят на готовых изделиях, прошедших окончательную механическую и термическую обработку (закалка с высоким отпуском).

После азотирования в сердцевине изделия сохраняется структура сорбита, которая обеспечивает повышенную прочность и вязкость.

Цианирование и нитроцементация

Цианирование – химико-термическая обработка, при которой поверхность насыщается одновременно углеродом и азотом.

Осуществляется в ваннах с расплавленными цианистыми солями, например $NaCN$ с добавками солей $NaCl$, $BaCl$ и др. При окислении цианистого натрия образуется атомарный азот и окись углерода:



Глубина слоя и концентрация в нем углерода и азота зависят от температуры процесса и его продолжительности.

Цианированный слой обладает высокой твердостью 58...62 HRC и хорошо сопротивляется износу. Повышаются усталостная прочность и коррозионная стойкость.

Продолжительности процесса 0,5...2 часа.

Высокотемпературное цианирование – проводится при температуре 800...950°C, сопровождается преимущественным насыщением стали углеродом до 0,6...1,2 %, (жидкостная цементация). Содержание азота в цианированном слое 0,2...0,6 %, толщина слоя 0,15...2 мм. После цианирования изделия подвергаются закалке и низкому отпуску. Окончательная структура цианированного слоя состоит из тонкого слоя карбонитридов $\text{Fe}_2(\text{C}, \text{N})$, а затем азотистый мартенсит.

По сравнению с цементацией высокотемпературное цианирование происходит с большей скоростью, приводит к меньшей деформации деталей, обеспечивает большую твердость и сопротивление износу.

Низкотемпературное цианирование – проводится при температуре 540...600°C, сопровождается преимущественным насыщением стали азотом

Проводится для инструментов из быстрорежущих, высокохромистых сталей, Является окончательной обработкой.

Основным недостатком цианирования является ядовитость цианистых солей.

Нитроцементация – газовое цианирование, осуществляется в газовых смесях из цементующего газа и диссоциированного аммиака.

Состав газа температура процесса определяют соотношение углерода и азота в цианированном слое. Глубина слоя зависит от температуры и продолжительности выдержки.

Высокотемпературная нитроцементация проводится при температуре 830...950°C, для машиностроительных деталей из углеродистых и малолегированных сталей при повышенном содержании аммиака. Завершающей термической обработкой является закалка с низким отпуском. Твердость достигает 56...62 HRC.

На ВАЗе 95 % деталей подвергаются нитроцементации.

Низкотемпературной нитроцементации подвергают инструмент из быстрорежущей стали после термической обработки (закалки и отпуска). Процесс проводят при температуре 530...570°C, в течение 1,5...3 часов. Образуется поверхностный слой толщиной 0,02...0,004 мм с твердостью 900...1200 HV.

Нитроцементация характеризуется безопасностью в работе, низкой стоимостью.

Диффузионная металлизация

Диффузионная металлизация – химико-термическая обработка, при которой поверхность стальных изделий насыщается различными элементами: алюминием, хромом, кремнием, бором и др.

При насыщении хромом процесс называют *хромированием*, алюминием – *алитированием*, кремнием – *силицированием*, бором – *борированием*.

Диффузионную металлизацию можно проводить в твердых, жидких и газообразных средах.

При *твердой диффузионной металлизации* металлизатором является ферросплав с добавлением хлористого аммония (NH_4Cl). В результате реакции металлизатора с HCl

или Cl_2 образуется соединение хлора с металлом ($AlCl_3$, $CrCl_2$, $SiCl_4$), которые при контакте с поверхностью диссоциируют с образованием свободных атомов.

Жидкая диффузионная металлизация проводится погружением детали в расплавленный металл (например, алюминий).

Газовая диффузионная металлизация проводится в газовых средах, являющихся хлоридами различных металлов.

Диффузия металлов протекает очень медленно, так как образуются растворы замещения, поэтому при одинаковых температурах диффузионные слои в десятки и сотни раз тоньше, чем при цементации.

Диффузионная металлизация – процесс дорогостоящий, осуществляется при высоких температурах ($1000...1200^{\circ}C$) в течение длительного времени.

Одним из основных свойств металлизированных поверхностей является жаростойкость, поэтому жаростойкие детали для рабочих температур $1000...1200^{\circ}C$ изготавливают из простых углеродистых сталей с последующим алитированием, хромированием или силицированием.

Исключительно высокой твердостью (2000 HV) и высоким сопротивлением износу из-за образования боридов железа (FeB , FeB_2) характеризуются борированные слои, но эти слои очень хрупкие.