

## ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ

### 3.1 Общая характеристика процессов химико-термической обработки стали

Химико-термической обработкой (ХТО) называется термическая обработка, заключающаяся в сочетании термического и химического воздействия с целью изменения состава, структуры и свойств поверхностного слоя стали.

При химико - термической обработке происходит поверхностное насыщение стали соответствующим элементом (С, N, Al, Cr, Si и др.) путем его диффузии в атомарном состоянии из внешней среды (твердой, газовой, паровой, жидкой) при высокой температуре.

Химико-термическая обработка включает три последовательные стадии:

1. Образование активных атомов в насыщающей среде вблизи поверхности или непосредственно на поверхности металла.

2. Адсорбцию образовавшихся активных атомов поверхностью насыщения. Различают физическую (обратимую) и химическую адсорбцию (хемосорбцию). При химико-термической обработке оба типа адсорбции накладываются один на другой. Физическая адсорбция приводит только к сцеплению адсорбированных атомов насыщающего элемента (адсорбата) с обрабатываемой поверхностью (адсорбентом) благодаря действию ван-дер-ваальсовых сил притяжения, и для нее характерна легкая обратимость процесса адсорбции (десорбция). При хемосорбции происходит взаимодействие между атомами адсорбата и адсорбента, которое по своему характеру и силе близко к химическому.

Если химический потенциал диффундирующего элемента в насыщающей атмосфере выше, чем в обрабатываемом металле, адсорбированные атомы поглощаются обрабатываемым металлом, внедряясь в вакантные места решетки в большом количестве имеющиеся на поверхности металла.

3. Диффузию — перемещение адсорбированных атомов в решетке обрабатываемого металла. По мере накопления атомов диффундирующего элемента на поверхности насыщения возникает диффузионный поток от поверхности в глубь обрабатываемого металла (изделия). Процесс диффузии возможен только при наличии растворимости диффундирующего элемента в обрабатываемом металле и достаточно высокой температуре, обеспечивающей необходимую энергию атомам.

При насыщении углеродом или азотом, составляющими с железом твердые растворы внедрения, диффузия протекает быстрее, чем при насыщении металлами, образующими твердые растворы замещения.

Если энергия активации  $Q$  для углерода и азота в  $\gamma$  - железе составляет 129,6 - 133,6 кДж/г·атом, то энергия активации для элементов, образующих с железом твердые растворы замещения (Cr, Al, Mo и др.), превышает 250,8 кДж/г·атом.

Поэтому при диффузионном насыщении металлами процесс ведут при более

высоких температурах и более длительно.

Развитие процесса диффузии приводит к образованию в поверхностных слоях обрабатываемого металла диффузионной зоной, состоящей из твердых растворов или химических соединений.

Слой материала детали у поверхности насыщения, отличающийся от исходного по химическому составу, называется диффузионным слоем. Материал детали под диффузионным слоем, не затронутый воздействием окружающей активной среды, называют сердцевиной.

Под общей толщиной диффузионного слоя понимают кратчайшее расстояние от поверхности насыщения до сердцевины. Эффективной толщиной диффузионного слоя называют часть общей толщины диффузионного слоя; которая определяется кратчайшим расстоянием от поверхности насыщения до мерного участка, характеризуемого установленным предельным номинальным значением базового параметра (рис. 3.1, а). В качестве базового параметра принимают или концентрацию диффундирующего элемента, или свойства (твердость), или структурный признак. Качественной и количественной характеристикой химико-термической обработки являются толщина диффузионного слоя, распределение концентрации диффундирующего элемента по толщине слоя, фазовый состав и свойства слоя (твердость, пластичность, сопротивление износу, коррозионная стойкость и т. д.). В подавляющем числе случаев рост эффективной толщины диффузионного слоя подчиняется параболической зависимости (рис. 3.1, б)

$$d_0^2 = k \tau \quad (3.1)$$

где  $d_0$  - толщина диффузионного слоя;

$k$  - константа, в которую входит коэффициент диффузии, зависящая от конкретных условий проведения химико-термической обработки;

$\tau$  - время

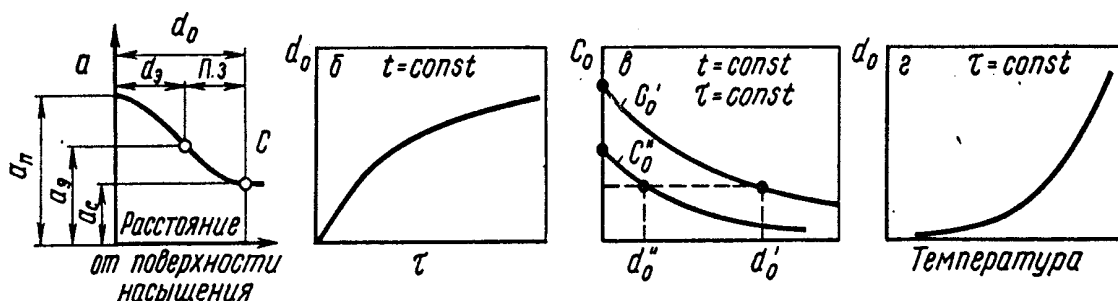
Константа  $k$ , а следовательно, и толщина слоя (рис. 3.1, з), экспоненциально зависят от температуры:

$$k = k_0 \exp(Q/RT) \quad (3.2)$$

где  $Q$  - эффективная энергия активации, Дж/моль;

$R = 8,31$  Дж/(К x моль) - газовая постоянная

Толщина диффузионного слоя при прочих равных условиях тем больше, чем



выше концентрация диффундирующего элемента на поверхности металла (рис. 3.1, в). Концентрация диффундирующего элемента на поверхности насыщения зависит от активности окружающей среды, обеспечивающей приток атомов этого элемента к поверхности, скорости диффузионных процессов, приводящих к переходу этих атомов в глубь металла, состава обрабатываемого металла, состава и структуры образующихся фаз.

### Рисунок 3.1 - Схема (а) диффузионного слоя

(П.з. – переходная зона диффузионного слоя; С – сердцевина;  $d_0$  – общая толщина диффузионного слоя;  $d_э$  – эффективная толщина диффузионного слоя;  $a_n$  – значение базового параметра у поверхности;  $a_э$  – предельное значение базового параметра, установленное для эффективной толщины;  $a_c$  – значение базового параметра сердцевины) и зависимость  $d_0$  от продолжительности насыщения  $\tau$  (б); концентрация  $C_0$  насыщающего элемента на поверхности (в) и температуры насыщения (г)

Природа первичных образований, фазовый состав и изменение концентрации по толщине диффузионного слоя могут быть описаны диаграммой состояния: металл - растворитель - диффундирующий элемент.

При насыщении чистого железа различными элементами строение слоя подчиняется общему правилу, согласно которому диффузия между двумя компонентами вызывает образование однофазных слоев, соответствующих однофазным областям диаграммы фазового равновесия Fe - М (М - любой другой элемент), пересекаемым изотермой при температуре насыщения. Диффузионные слои образуются в той же последовательности, что и однофазные области на диаграмме состояния (рис.3.2, а).

При температуре  $t_1$  (рис.3.2, а) диффузия протекает в  $\alpha$  - решетке, а при  $t_1$  (рис. 3.2, а) в  $\gamma$  - решетке без фазовых превращений. Следовательно, при температуре насыщения существуют только  $\alpha$ - или  $\gamma$  - твердые растворы, и концентрация диффундирующего элемента (химический потенциал) постепенно уменьшается от поверхности в глубину. Скорость проникновения диффундирующего элемента в глубь железного образца определяется градиентом концентрации  $dc/dx$  и коэффициентом диффузии  $D$ . В начальный период диффузии значение  $dc/dx$  велико, и общая толщина диффузионного слоя быстро растет. С течением времени градиент концентрации и скорость роста диффузионного слоя уменьшаются.

Диффузионный слой для рассмотренного случая по микроструктуре можно определить только по оттенкам травимости.

Насыщение при температурах  $t_2$  и  $t_3$  (рис.3.2, а) сопровождается фазовой перекристаллизацией. В случае диаграммы состояния с замкнутой областью  $\gamma$ -фазы (Fe - Сг, Fe - Al, Fe - Si и др.) диффузия первоначально протекает в  $\gamma$  фазе, а по достижении на поверхности предела растворимости происходит фазовая перекристаллизация  $\gamma \rightarrow \alpha$  (рис.3.2).

Зародыши  $\alpha$  - фазы образуются на поверхности в местах выхода границ зерен, блоков, скопления дислокаций и других дефектов строения, где более быстро достигается пересыщение  $\gamma$  - фазы диффундирующим элементом, легче возникают флуктуации концентраций и энергии, необходимые для образования зародыша  $\alpha$  - фаз критического размера и меньше работа его образования. Поскольку пересыщение имеется только на поверхности,  $\alpha$  - фаза образует сплошной слой. Пока существует только  $\gamma$  - фаза, концентрация диффундирующего элемента плавно уменьшается от поверхности в глубь (рис. 3.2, б). Образование  $\alpha$  - фазы приводит к скачкообразному повышению концентрации на величину, соответствующую ширине двухфазной области  $\alpha + \gamma$ .

Скачок концентрации возникает вследствие того, что двухфазные области  $\alpha + \gamma$  - диффузионным путем образовываться не могут. Это объясняется тем, что в пределах двухфазной области составы фаз постоянны и градиент концентраций в пределах каждой из них равен нулю. Между  $\alpha$  - фазой, образовавшейся на поверхности, и ниже лежащей  $\gamma$  - фазой возникает межфазная граница раздела (рис. 3.2, в).

Пограничные составы при данной температуре насыщения не изменяются в течение всего времени химико-термической обработки.

В  $\alpha$  - фазе, образовавшейся на поверхности, и в ниже лежащей  $\gamma$  - фазе протекает диффузия насыщающего элемента, которая стремится изменить установившуюся концентрацию на межфазной поверхности. Это приводит к развитию межфазной диффузии, т. е. переходу атомов диффундирующего элемента из  $\alpha$  в  $\gamma$  - фазу, что восстанавливает пограничные концентрации на границе раздела фаз и продвигает ее в глубь обрабатываемого изделия.

Скорость роста  $\alpha$  - фазы будет тем выше, чем больше в ней подвижность диффундирующего элемента и чем медленнее протекает диффузия в  $\gamma$  - фазе. Зародыши  $\alpha$  - фазы растут по направлению диффузии, образуя характерные столбчатые кристаллы, так как необходимое для их роста пересыщение достигается в месте контакта  $\alpha$  - и  $\gamma$  фаз (рис. 3.2, в).

Для диффузии при температуре  $t_3$  (ниже  $A_3$ ) элемента, расширяющего  $\gamma$  - область, первоначально диффузия протекает в  $\alpha$  - фазе, а затем образуется  $\gamma$  - фаза.

При определении толщины диффузионного слоя, полученного при насыщении железа (стали) металлами, обычно указывается не полная толщина слоя с измененным составом, а эффективная толщина до пограничной диффузионной линии между  $\alpha$  - и  $\gamma$  - фазами. Это объясняется тем, что металлографически трудно определить полную глубину диффузии. За граничной линией концентрации диффундирующего элемента сравнительно невелика и, следовательно, в этой части слоя не происходит заметного изменения свойств. Более точно толщину диффузионного слоя можно определить рентгеноструктурным методом или микрорентгеноспектральным анализом, позволяющим точно установить изменение концентрации диффундирующего элемента.

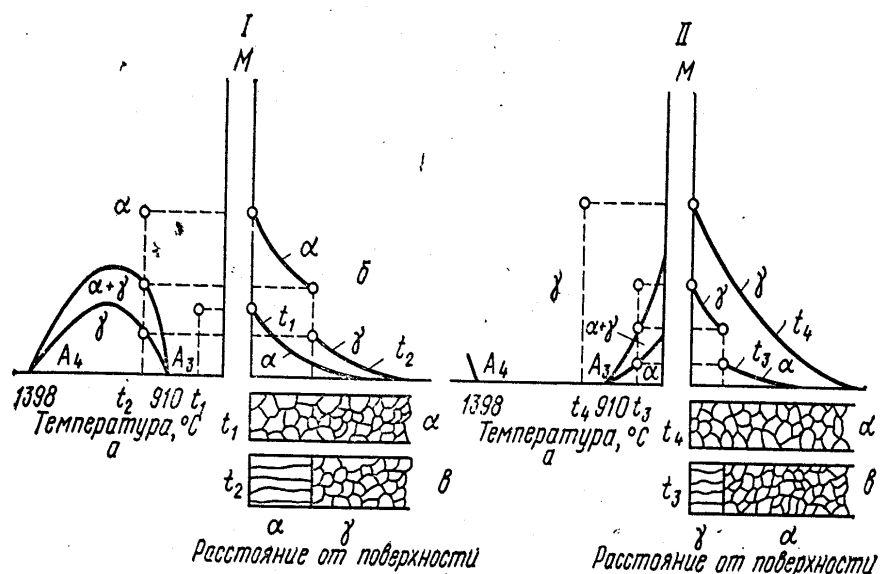


Рисунок 3.2 – Диаграммы состояния Fe – М (а), распределение концентрации диффундирующего элемента М по толщине слоя (б) и строение диффузионного слоя (в) для случая диффузии элемента, замыкающего  $\gamma$  – область (I) и расширяющего  $\gamma$  – область (II)

### 3.2 Цементация стали

Цементацией (науглероживанием) называется химико-термическая обработка, заключающаяся в диффузионном насыщении поверхностного слоя стали углеродом при нагревании в соответствующей среде - карбюризаторе. Как правило, цементацию проводят при температурах выше точки  $A_{c3}$  (930—950 °С), когда устойчив аустенит, растворяющий углерод в больших количествах.

Окончательные свойства цементованные изделия приобретают в результате закалки и низкого отпуска, выполняемых после цементации.

Назначение цементации и последующей термической обработки — придать поверхностному слою высокую твердость и износостойкость, повысить предел контактной выносливости и предел выносливости при изгибе и кручении.

Для цементации обычно используют низкоуглеродистые (0,1 - 13,18 % С), чаще легированные, стали. Для цементации крупногабаритных деталей применяют стали с более высоким содержанием углерода (0,2- 0,3 %). Выбор таких сталей необходим для того, чтобы сердцевина изделия, не насыщающаяся углеродом при цементации, сохраняла высокую вязкость после закалки.

На цементацию детали поступают после механической обработки с припуском на шлифование (50-100 мкм). Во многих случаях цементации подвергается только часть детали; тогда участки, не подлежащие упрочнению, защищают тонким слоем меди (20-40 мкм), которую наносят электрическим

способом или изолируют специальными обмазками, состоящими из смеси огнеупорной глины, песка и асбеста, замешанных на жидком стекле, лентом и др.

*Механизм образования и строение цементованного слоя.* Диффузия углерода в сталь возможна только в том случае, если углерод находится в атомарном состоянии, получаемом, например, диссоциацией газов, содержащих углерод (CO; CH<sub>4</sub> и др.). Атомарный углерод адсорбируется поверхностью стали и диффундирует в глубь металла.

При цементации стали атомы углерода диффундируют в решетку  $\gamma$  - железа. По достижении предела насыщения аустенита углеродом, определяемого линией SE на диаграмме Fe - Fe<sub>3</sub>C, на поверхности может образоваться сплошной слой цементита. В реальных условиях цементации образование на поверхности слоя цементита наблюдается крайне редко. Обычно при температуре цементации (выше точки A<sub>c3</sub>) диффузионный слой состоит только из аустенита, а после медленного охлаждения — из продуктов его распада — феррита и цементита. При этом концентрация углерода не достигает предела насыщения при данной температуре.

Цементованный слой имеет переменную концентрацию углерода по толщине, убывающую от поверхности к сердцевине детали (рис. 3.3, а). В связи с этим после медленного охлаждения в структуре цементованного слоя можно различить (от поверхности к сердцевине) три зоны (рис. 3.3, б) заэвтектоидную, состоящую из перлита и вторичного цементита (1), образующего сетку по бывшему зерну аустенита; эвтектоидную (2), состоящую из одного пластинчатого перлита, и доэвтектоидную зону (3) — из перлита и феррита.

Количество феррита в этой зоне непрерывно возрастает по мере приближения к сердцевине.

За эффективную толщину цементованного слоя часто принимают сумму заэвтектоидной, эвтектоидной и половины переходной (П. з.) (доэвтектоидной) зон (до содержания 0,4 % C), что соответствует HRC 50 (рис. 3.3, а). Для многих изделий эффективная толщина слоя принимается до HV 500 (5000 МПа) или 600 (6000 МПа) в зависимости от марки стали.

Опыт показывает, что толщина цементованного слоя для деталей, изготовляемых из стали с содержанием >0,17 % C, составляет 15 % от наименьшей толщины или диаметра цементуемого сечения. При содержании в стали углерода <0,17 % толщину слоя уменьшают до 5 - 9 %, а для деталей, работающих на износ, не испытывающих больших удельных нагрузок, до 3-4 % от наименьшей толщины или диаметра цементуемого сечения. Для зубчатых колес, эффективную толщину слоя до HRC 50 принимают равной:

Модуль зубчатых колес, мкм	.....	1500	3000	4000	5000	7000	10000
Эффективная толщина слоя, мкм.	...	400	800	950	1100	1400	1800

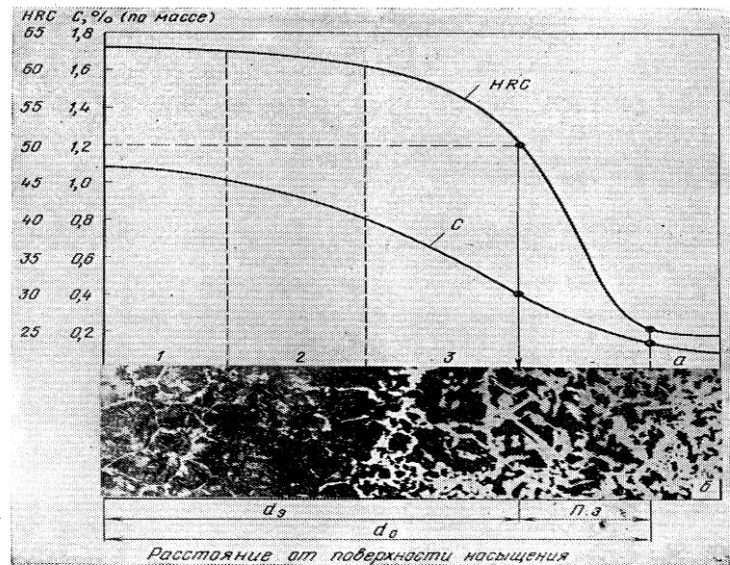


Рисунок 3.3 – Изменение концентрации углерода и твердость цементованного слоя по толщине ( $a_0$  и микроструктура слоя (б),  $\times 150$ :

1 – заэвтектоидная; 2 – эвтектоидная; 3 – доэвтектоидная зоны слоя

Концентрация углерода в поверхностном слое должна составлять 0,8 - 1,0%. Для получения максимального сопротивления контактной усталости количество углерода может быть повышено до 1,1 - 1,2 %. Более высокая концентрация углерода вызывает ухудшение механических свойств цементуемого изделия.

Легирующие элементы, присутствующие в сталях, оказывают влияние на структуру цементуемого слоя, механизм его образования и скорость диффузии. В случае цементации сталей, легированных карбидообразующими элементами, при температуре диффузии возможно образование двухфазного слоя из аустенита и карбидов глобулярной формы. При этом аустенит обедняется углеродом и карбидообразующими элементами (Cr, Mn, Ti) и на поверхности после закалки образуются немартенситные структуры, способствующие снижению твердости особенно предела выносливости. Суммарная концентрация углерода на поверхности цементированного слоя сталей, легированных карбидообразующими элементами, может достигать 1,5-2,0 % и более. Карбидообразующие элементы (Cr, Mn, Mo, W и др.) увеличивают энергию активации  $Q$ , уменьшают коэффициент диффузии углерода в аустените. Никель и кобальт повышают коэффициент диффузии углерода в аустените. Однако на толщину слоя, легирующие элементы в том количестве, в котором они присутствуют в цементуемых сталях, практически не влияют.

**Цементация твердым карбюризатором.** В этом процессе насыщающей средой является древесный уголь (дубовый или березовый) в зернах поперечником 3,5-10 мм или каменноугольный полукокс и торфяной кокс, к которым добавляют активизаторы; углекислый барий ( $BaCO_3$ ) и

кальцинированную соду ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) в количестве 10-40 % от массы угля.

Широко применяемый карбюризатор состоит из древесного угля, 20-35 %  $\text{BaCO}_3$  и ~3,5 %  $\text{CaCO}_3$ , который добавляют для предотвращения спекания частиц карбюризатора. Рабочую смесь, применяемую для цементации, составляют из 25 - 35 % свежего карбюризатора и 65 - 75 % отработанного. Содержание  $\text{BaCO}_3$  в такой смеси 5 - 7 %, что обеспечивает требуемую толщину слоя и исключает образование грубой цементитной сетки на поверхности.

Детали, подлежащие цементации, после предварительной очистки укладывают в ящики: сварные стальные, или, реже, литые чугунные прямоугольной или цилиндрической формы. При упаковке изделий на дно ящика насыпают и утрамбовывают слой карбюризатора толщиной 20 - 30 мм, на который укладывают первый ряд деталей, выдерживая расстояния между ними и до боковых стенок ящика 10 - 15 мм. Затем засыпают и утрамбовывают слой карбюризатора толщиной 10 - 15 мм, на него укладывают другой ряд деталей и т. д. Последний (верхний) ряд деталей засыпают слоем карбюризатора толщиной 35 - 40 мм с тем, чтобы компенсировать возможную его усадку. Ящик накрывают крышкой, кромки которой обмазывают огнеупорной глиной или смесью глины и речного песка. После этого ящик помещают в печь.

Нагрев до температуры цементации (910 - 930°C) составляет 7 - 9 мин на каждый сантиметр минимального размера ящика. Продолжительность выдержки при температуре цементации для ящика с минимальным размером 150 мм составляет 5,5 - 6,5 ч для слоя толщиной 700 - 900 мкм и 9 - 11 ч для слоя толщиной 1200 - 1500 мкм. При большем размере ящика (минимальный размер 250 мм) для получения слоя толщиной 700 - 900 мкм продолжительность выдержки равна 7,5 - 8,5 ч, а при толщине 1200 - 1500 мкм - 11 - 14 ч.

После цементации ящики охлаждают на воздухе до 400 - 500 °C и затем раскрывают.

Цементация стали осуществляется атомарным углеродом. При цементации твердым карбюризатором атомарный углерод образуется следующим образом. В цементационном ящике имеется воздух, кислород которого при высокой температуре взаимодействует с углеродом карбюризатора, образуя окись углерода. Окись углерода в присутствии железа диссоциирует по уравнению  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_{\text{ат}}$

Углерод, выделяющийся в результате этой реакции, в момент его образования, является атомарным и диффундирует в аустенит. Добавление углекислых солей активизирует карбюризатор, обогащая атмосферу в цементационном ящике окисью углерода:  $\text{BaCO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{BaO} + 2\text{CO}$ .

*Газовая цементация.* Этот процесс осуществляют нагревом изделия в среде газов, содержащих углерод. Газовая цементация имеет ряд преимуществ по сравнению с цементацией в твердом карбюризаторе, поэтому ее широко применяют на заводах, изготовляющих детали массовыми партиями.

В случае газовой цементации можно получить заданную концентрацию углерода в слое; сокращается длительность процесса, так как отпадает



необходимость прогрева ящиков, наполненных малотеплопроводным карбюризатором; обеспечивается возможность полной механизации и автоматизации процессов и значительно упрощается последующая термическая обработка деталей, так как закалку можно проводить непосредственно из цементационной печи.

Наиболее качественный цементованный слой получается при использовании в качестве карбюризатора природного газа, состоящего почти полностью из метана ( $\text{CH}_4$ ) и пропанбутановых смесей, подвергнутых специальной обработке, а также жидких углеводородов. Основной реакцией, обеспечивающей науглероживание при газовой цементации, является  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_{\text{ат}}$ ;  $\text{C}_{\text{ат}} \rightarrow \text{Fe}_\gamma = \text{аустенит Fe}_\gamma (\text{C})$ . Процесс ведут при 910 - 930 °С, 6 - 12 ч (толщина слоя 1000 - 1700 мкм).

В серийном производстве газовую цементацию обычно проводят в шахтных печах. Необходимая для газовой цементации атмосфера создается при подаче в камеру печи жидкостей, богатых углеродом (керосин, синтин, спирты и т. д.). Углеводородные соединения при высокой температуре разлагаются с образованием активного углерода и водорода. При цементации в шахтных печах трудно регулировать концентрацию углерода в диффузионном слое и избежать обезуглероживания поверхности в процессе подстуживания перед закалкой, что снижает предел выносливости на 30 - 35 %.

В крупносерийном и массовом производствах газовую цементацию проводят в безмуфельных печах непрерывного действия. В этих установках весь цикл химико-термической обработки (цементация, закалка и низкий отпуск) полностью механизирован и автоматизирован. В печах непрерывного действия для цементации применяют эндотермическую атмосферу, в которую добавляют природный газ, % (объемн.): 92—95 эндогаза и 3—5 природного газа. Эндотермическая атмосфера (20 %  $\text{CO}$ , 40 %  $\text{H}_2$  и 40 %  $\text{N}_2$ ) получается частичным сжиганием природного газа или другого углеводорода в специальном эндотермическом генераторе при 1000 - 1200 °С в присутствии катализатора и невысоком коэффициенте избытка воздуха. В генераторе протекает следующая реакция:  $\text{CH}_4 + 0,5 (\text{O}_2 + 3,8 \text{N}_2) \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + 1,9 \text{N}_2$

Основное преимущество эндотермической атмосферы — возможность автоматического регулирования углеродного потенциала, под которым понимают ее науглероживающую способность, обеспечивающую определенную концентрацию углерода на поверхности цементованного слоя. Углеродный потенциал эндотермической атмосферы устанавливают по точке росы или по содержанию в ней  $\text{CO}_2$ , поскольку концентрации водяных паров и  $\text{CO}_2$  взаимосвязаны.

При небольшом содержании в эндотермической атмосфере  $\text{CH}_4$  до 5,0 % (объемн.) он не участвует непосредственно в процессе насыщения поверхности детали углеродом, а увеличивает содержание в атмосфере  $\text{CO}$ :  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ;  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 3\text{H}_2$ ;  $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_{\text{ат}}$ .

В этих условиях на поверхности детали практически не выделяется сажа и сохраняется однозначная зависимость между углеродным потенциа-

лом и содержанием  $H_2O$  и  $CO_2$  в атмосфере.

Для сокращения длительности процесса в промышленности широко используют газовую цементацию, при которой углеродный потенциал эндотермической атмосферы вначале поддерживают высоким, обеспечивающим получение в поверхностном слое детали 1,2 - 1,3 % С, а затем его снижают до 0,8 %.

При использовании этого метода цементации следует иметь в виду, что снижение содержания углерода в слое от 1,2 - 1,3 % до 0,8 % происходит только за счет углерода, растворенного в аустените. Снижение в аустените концентрации углерода и легирующих элементов (в результате образования карбидов) приводит к уменьшению закаливаемости и прокаливаемости цементованного слоя и в итоге к ухудшению механических свойств обрабатываемого изделия. В процессе газовой цементации в эндотермической атмосфере в сталь может диффундировать кислород. Это приводит к окислению, например Mn, Cr, Ti и других элементов поверхностного слоя стали (20 - 30 мкм), обладающих большим химическим сродством к кислороду по сравнению с железом. Окисление легирующих элементов («внутреннее окисление») снижает устойчивость аустенита, и при последующей закалке в цементованном слое образуются трооститная сетка и окислы, что понижает его твердость и предел выносливости стали. Добавки к цементуемой атмосфере (в конце процесса) аммиака 15 - 10 % (объемн.) уменьшают вредное влияние внутреннего окисления.

Азот, растворяясь в аустените, повышает его устойчивость, частично восполняя потери хрома и марганца. Для устранения внутреннего окисления рекомендуется использовать стали, легированные никелем и молибденом.

Скорость газовой цементации при температуре 930 - 950 °С составляет 0,12 - 0,15 мм/ч при толщине слоя до 1500 - 1700 мкм.

*Термическая обработка стали после цементации и свойства цементованных деталей.* Окончательные свойства цементованных деталей достигаются в результате термической обработки, выполняемой после цементации. Этой обработкой можно исправить структуру и измельчить зерно сердцевин и цементованного слоя, неизбежно увеличивающееся во время длительной выдержки при высокой температуре цементации, получить высокую твердость в цементованном слое и хорошие механические свойства сердцевины; устранить карбидную сетку в цементованном слое, которая может возникнуть при насыщении его углеродом до заэвтектоидной концентрации. В большинстве случаев, особенно при обработке наследственно мелкозернистых сталей, применяют закалку выше точки  $A_{c1}$ , (сердцевины) при 820-850 °С

Это обеспечивает измельчение зерна и полную закалку цементованного слоя и частичную перекристаллизацию и измельчение зерна сердцевины. После газовой цементации часто применяют закалку без повторного нагрева, а непосредственно из цементационной печи после подстуживания изделий до 840 - 860 °С, для уменьшения коробления обрабатываемых изделий. Такая обработка не исправляет структуры цементованного слоя и сердцевины,

поэтому непосредственную закалку применяют только в том случае, когда изделия изготовлены из наследственно мелкозернистой стали. Для уменьшения деформации цементованных изделий выполняют также ступенчатую закалку в горячем масле (160 - 180 °С).

После цементации термическая обработка иногда состоит из двойной закалки и отпуска. Первую закалку (или нормализацию) с нагревом до 880 - 900 °С (выше точки  $A_{c3}$  сердцевины) назначают для исправления структуры сердцевины. Кроме того, при нагреве в поверхностном слое в аустените растворяется цементитная сетка, которая уже вновь при быстром охлаждении не образуется. Вторую закалку проводят с нагревом 760 - 780 °С для устранения перегрева цементованного слоя и придания ему высокой твердости. Недостаток такой термической обработки заключается в сложности технологического процесса, повышенном короблении, возникающем в изделиях сложной формы, и возможности окисления и обезуглероживания.

В результате термической обработки поверхностный слой приобретает структуру мелкоиглочатого мартенсита и изолированных участков остаточного аустенита (не более 15 - 20 %). Большое значение имеет прокаливаемость цементованного слоя, под которым понимают способность стали образовывать структуру мартенсита с HRC 59 - 62 на заданном расстоянии от поверхности. Образование в цементованном слое карбидов и внутреннее окисление, уменьшая количество легирующих элементов в аустените, снижают прокаливаемость цементованного слоя. Карбиды добавочно уменьшают прокаливаемость, играя роль готовых центров распада аустенита, снижая его устойчивость. Недопустимо образование карбидной сетки, резко повышающей хрупкость слоя. Изолированные карбиды также могут снизить вязкость цементованной стали, особенно в углах и на торцах деталей. Увеличение интенсивности охлаждения повышает прокаливаемость слоя.

Заключительной операцией термической обработки цементованных деталей во всех случаях является низкий отпуск при 160 - 180 °С, переводящий мартенсит закалки в поверхностном слое в отпущенный мартенсит, снимающий напряжения.

При одинарной закалке высоколегированных сталей в структуре цементованного слоя сохраняется большое количество (до 50 - 60 % и более) остаточного аустенита, снижающего твердость. Такие стали после закалки обрабатывают холодом, что способствует переводу большей части остаточного аустенита в мартенсит, в результате чего повышается твердость. Например, твердость хромоникелевой стали после цементации и закалки составляет HRC 52, а после обработки холодом до HRC 60 - 62.

Для разложения остаточного аустенита после цементации применяют высокий отпуск при 630 - 640 °С, после чего следует закалка с пониженной температуры и низкий отпуск. Такая обработка также обеспечивает высокую твердость цементованного слоя. Структура сердцевины должна состоять из низкоуглеродистого мартенсита или нижнего бейнита. Низкоуглеродистый мартенсит обеспечивает повышенную прочность и достаточную вязкость

сердцевины. Сохранение обособленных участков или сетки феррита нежелательно, так как это сопровождается значительным снижением прочности, пластичности и вязкости цементованных деталей. Твердость сердцевины для различных сталей составляет HRC 20 - 40.

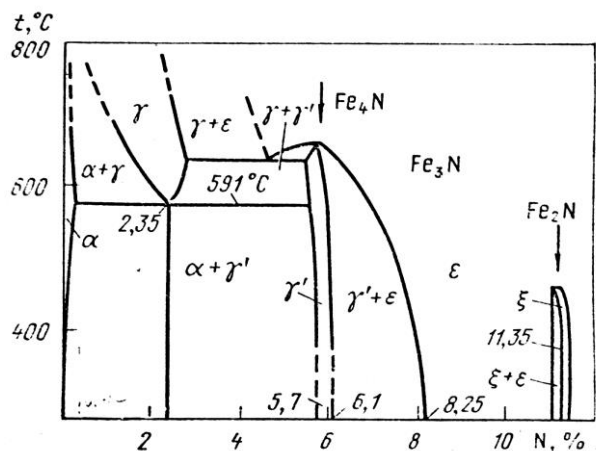
Цементация с последующей термической обработкой повышает предел выносливости стальных изделий вследствие образования в поверхностном слое значительных остаточных напряжений сжатия (до 400 - 500 МПа) и резко понижает чувствительность к концентраторам напряжений при условии непрерывной протяженности упрочненного слоя по всей упрочняемой поверхности детали. Так, после цементации на глубину 1000 мкм, закалки и отпуска хромоникелевой стали (0,12 % C; 1,3 % Cr; 3,5 % Ni) предел выносливости образцов без концентраторов напряжений увеличился от 560 до 750 МПа, а при наличии надреза — от 220 до 560 МПа. Цементованная сталь обладает высокой износостойкостью и контактной прочностью, которая достигает 2000 МПа.

### 3.3 Азотирование

*Азотированием называют процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя стали азотом при нагреве ее до 500 - 650 °С в аммиаке.*

Азотирование повышает твердость поверхностного слоя детали, его износостойкость, предел выносливости и сопротивление коррозии в атмосфере, воде, паре и т. д. Твердость азотированного слоя стали выше, чем цементованного и сохраняется при нагреве до высоких температур (450-550 °С), тогда как твердость цементованного слоя, имеющего мартенситную структуру, сохраняется только до 200 - 225 °С.

Механизм образования азотированного слоя. В сплавах железа с азотом образуются следующие фазы (рис. 3.4): твердый раствор азота в  $\alpha$  - железе ( $\alpha$  - фаза);  $\gamma'$ - фаза - твердый раствор на основе нитрида железа  $Fe_4N$  (5,7- 6,1 % N);  $\varepsilon$  - фаза - твердый раствор на базе нитрида железа  $Fe_{2-3}N$  (8-11,2 % N). В сплавах с 11,35 % N при 450 °С возможно образование  $\zeta$ -фазы ( $Fe_2N$ ) с областью гомогенности 11,07 - 11,18 % N.



### Рисунок 3.4 – Диаграмма состояния Fe - N

При температуре выше 591 °С существует  $\gamma$  - фаза, которая представляет собой твердый раствор азота в  $\gamma$  - железе. При 591 °С  $\gamma$  - фаза претерпевает эвтектоидный распад. Азотистый эвтектоид содержит 2,35 % N и состоит из  $\alpha$  - и  $\gamma'$  - фаз. При быстром охлаждении  $\gamma$  - фаза претерпевает мартенситное превращение  $\gamma \rightarrow \alpha'$ , где  $\alpha'$  - азотистый мартенсит.

Процесс азотирования железа и стали проводится в атмосфере частично диссоциированного аммиака:  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + \frac{3}{2}\text{H}_2$ .

Термическая диссоциация аммиака представляет собой ионизационный процесс, сопровождающийся образованием ионов в рабочем пространстве печи. При обычном нагреве азотный потенциал определяется отрицательными ионами аммиака.

При азотировании армко - железа и углеродистых сталей структура диффузионного слоя (рис. 3.4) находится в полном соответствии с диаграммой состояния Fe — N. Азотированный слой состоит из поверхностной нитридной зоны ( $\epsilon$ ,  $\gamma'$ ) и зоны  $\alpha$  - фазы с избыточными нитридами  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ -фазы) или нитридов специальных элементов. Эта часть слоя называется зоной внутреннего азотирования или диффузионной зоной. При переходе от одной фазы к другой в азотированном слое, полученном на железе, происходит резкий перепад концентраций, который устанавливается при температуре диффузии и сохраняется после охлаждения.

При азотировании стали или одновременной диффузии азота и углерода  $\epsilon$  - и  $\gamma'$  - фазы имеют карбонитридную природу:  $\text{Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})$ ,  $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ . При азотировании легированных сталей образуются легированные  $\epsilon$  - и  $\gamma'$  - фазы  $(\text{Fe}, \text{M})_{2-3}(\text{N}, \text{C})$  и  $(\text{Fe}, \text{M})_4(\text{N})$ . Легирующие элементы W, Mo, Cr, Ti, V, будучи растворены в феррите, повышают растворимость азота в  $\alpha$  - фазе и образуют специальные нитриды MN и  $\text{M}_2\text{N}$  (VN, TiN,  $\text{Cr}_2\text{N}$  и др.).

При низких температурах азотирования (500 °С) наблюдается образование тонких (однослойных по азоту) пластинчатых зародышей нитридов, полностью когерентных с окружающей  $\alpha$  - фазой (зоны типа Гинье — Престона). При более высоких температурах (550 °С) возникают многослойные, более крупные пластинчатые нитриды (2 - 4 нм). Образование таких нитридов приводит к частичному нарушению когерентности. Дальнейшее повышение температуры (выше 550 °С) сопровождается образованием более крупных нитридов (~20 нм). Азотирование при высоких температурах (550 - 650 °С) ведет к нарушению когерентности, коагуляции и сфероидизации нитридов.

*Свойства азотированного слоя.* Азотирование железа не вызывает значительного повышения твердости. Высокой твердостью обладают лишь  $\gamma'$ -фаза и азотистый мартенсита. Легирующие элементы уменьшают толщину азотированного слоя, но резко повышают твердость на поверхности и по его сечению.

Наиболее высокая твердость соответствует температурам насыщения, при которых образуются однослойные (по азоту) нитриды, полностью когерентные с  $\alpha$  - фазой, затрудняющие движение дислокаций. Насыщение при

температурах, при которых частицы нитридов укрупняются и когерентность нарушается, приводит к понижению твердости. Поэтому азотированию подвергают легированные стали, содержащие Cr, V, Mo и др. элементы. Часто азотируют сталь 38Х2МЮА (0,38 % С, 1,5 % Cr, 0,9 % Al и 0,2 % Mo), содержащую алюминий и обеспечивающую очень высокую твердость на поверхности HV 1000 - 1200 (10 000 - 12 000 МПа).

Зону внутреннего азотирования алюминий не упрочняет. При высоком содержании алюминия под слоем  $\gamma'$ -фазы формируется область легированной алюминием  $\gamma'$ -фазы с высокой твердостью (HV 1200). Алюминиевая  $\gamma'$ -фаза нередко образует по границам зерна сетку, охрупчивая азотированный слой. Наиболее перспективны для азотирования Cr - Mo - V стали, обеспечивающие при одинаковых условиях насыщения большую эффективную толщину азотированного слоя. Азотированный слой на этих сталях не хрупок и обладает высокой твердостью HV 900 - 950 (9000 - 9500 МПа). Азотированию подвергают многие конструкционные, нержавеющие, жаропрочные и инструментальные стали, а также чугуны.

Износостойкость азотированной стали выше, чем цементованной и закаленной. В азотированном слое возникают остаточные напряжения сжатия, величина которых на поверхности составляет 600 - 800 МПа. Это повышает предел выносливости и переносит очаг усталостного разрушения под азотированный слой. Предел выносливости гладких образцов возрастает на 30 - 40 %, а при наличии концентраторов напряжений (острых надрезов) более чем на 100 %. Контактная усталостная прочность у азотированной стали ниже, чем у цементованной. Азотирование повышает сопротивление стали кавитационной эрозии технология процесса азотирования. Технологический процесс предусматривает несколько операций, приведенных ниже.

1. Предварительная термическая обработка заготовки. Эта операция состоит из закалки и высокого отпуска стали для получения повышенной прочности и вязкости в сердцевине изделия. Отпуск проводят при высокой температуре 600 - 675 °С, превышающей максимальную температуру последующего азотирования и обеспечивающей получение твердости, при которой сталь можно обрабатывать резанием. Структура стали после этого отпуска — сорбит.

2. Механическая обработка деталей, а также шлифование, которое придает окончательные размеры детали.

3. Защита участков, не подлежащих азотированию, нанесением тонкого слоя (10 - 15 мкм) олова электролитическим методом или жидкого стекла. Олово при температуре азотирования расплавляется на поверхности стали в виде тонкой непроницаемой для азота пленки.

4. Азотирование.

5. Окончательное шлифование или доводка изделия. Азотирование тонкостенных изделий сложной конфигурации из стали 38Х2МЮА рекомендуется выполнять при 500 - 520 °С. Длительность процесса зависит от требуемой толщины азотированного слоя. Чем выше температура азотирования, тем ниже твердость азотированного слоя и больше толщина слоя (рис.3.5). Обычно при

азотировании желательны иметь слой толщиной 300 - 600 мкм. Процесс азотирования при 500 - 520 °С в этом случае является продолжительным и составляет 24 - 60 ч.

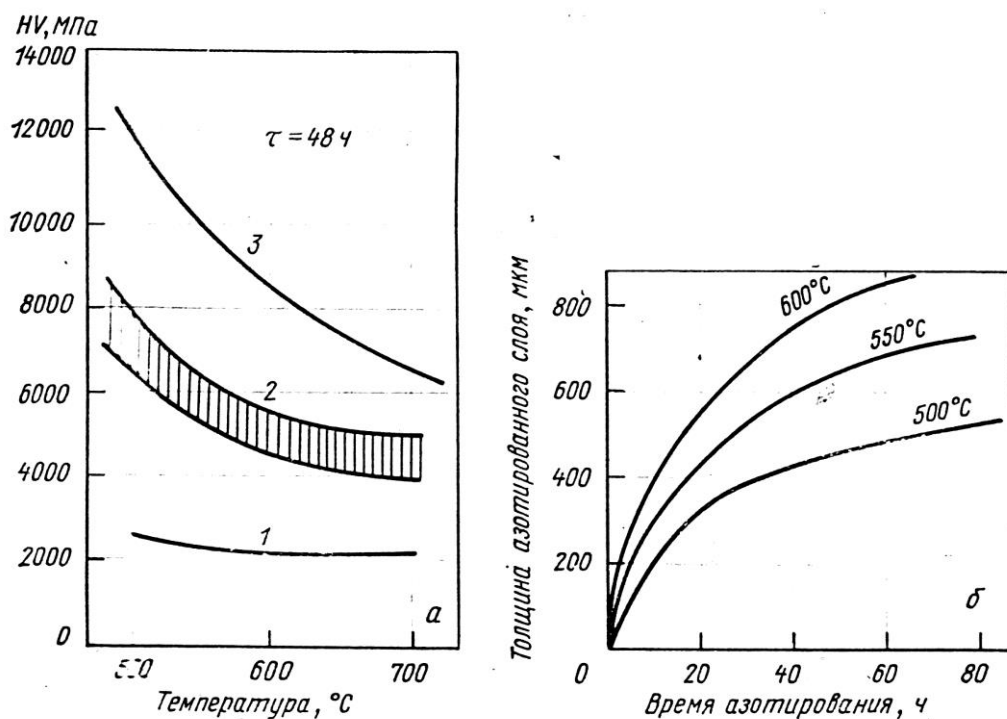


Рисунок 3.5 – Влияние температуры азотирования на твердость (а) и толщину слоя при разной продолжительности (б):

1 – углеродистые стали; 2 – легированные конструкционные стали;  
 3 – 38X2MЮА

В процессе насыщения азотом изменяются, но очень мало, размеры изделия вследствие увеличения объема поверхностного слоя. Деформация при повышении температуры азотирования и толщины слоя возрастает.

Для ускорения процесса азотирования нередко применяют двухступенчатый процесс: сначала азотирование проводят при 500 - 520 °С, а затем при 540-560 °С. При двухступенчатом процессе сокращается продолжительность процесса, при этом сохраняется высокая твердость азотированного слоя. Охлаждение после азотирования проводят вместе с печью в потоке аммиака (до 200 °С) во избежание окисления поверхности. Азотирование Ст - Мо - V, Ст - Ni - V - Мо сталей (30X3Л1Ф1, 25X3НЗМФ и др.) проводят при 570 °С, что резко сокращает длительность процесса для получения требуемой эффективной толщины слоя.

Значительное сокращение в 2-3 раза общего времени процесса достигается при азотировании в тлеющем разряде (ионное азотирование), которое проводят в разреженной азотсодержащей атмосфере (NH<sub>3</sub> или N<sub>2</sub>), при подключении обрабатываемых деталей к отрицательному электроду — катоду. Анодом является контейнер установки. Между катодом (деталью) и анодом возбуждается тлеющий разряд, и положительные ионы газа, бомбардируя поверхность

катода, нагревают ее до температуры насыщения. Процесс, ионного азотирования реализуется в две стадии: первая - очистка поверхности катодным распылением; вторая - собственно насыщение.

Катодное распыление проводят в течение 50 – 60 мин при напряжении 1100 - 1400 В и давлении  $0,13 \cdot 10^2$  -  $0,26 \cdot 10^2$  Па. В процессе катодного распыления температура поверхности детали не превышает 250 °С. Температура азотирования 470 - 580 °С, давление  $1,3 \cdot 10^2$  -  $13 \cdot 10^2$  Па, рабочее напряжение 400 - 1100 В, продолжительность процесса составляет от 1 до 24 ч.

Азотирование с добавками углеродсодержащих газов (углеродоазотирование). В последние годы получило применение азотирование при 570 °С в течение 1,5 - 3,0 ч в атмосфере, содержащей 50 % (объемн.) эндогаза (или экзоэндогаза) и 50 % (объемн.) аммиака или 50 % (объемн.) пропана (метана) и 50 % (объемн.) аммиака. В результате такой обработки на поверхности детали образуется тонкий карбонитридный слой  $Fe_{2-3}(N, C)$ , обладающий меньшей хрупкостью и более высокой износостойкостью, чем чисто азотистая  $\epsilon$  - фаза. Твердость карбонитридного слоя на легированных сталях HV 600 - 1100 (6000 - 11 000 МПа). Такая обработка сильно повышает предел выносливости изделий и сопротивление задиру.

*Азотирование в жидких средах (тенифер-процесс).* Процесс проводят при 570 °С в течение 0,5 - 3,0 ч в расплавленных цианистых солях (85 % соли, содержащей 40 % KCN и 60 % NaCN + 15 %  $Na_2CO_3$  или 55 % карбамида  $(NH_2)_2CO$  и 45 %  $Na_2CO_3$ ), через которые пропускают сухой воздух. Соли расплавляются в тигле из титана. Вследствие низкой температуры в сталь диффундирует в основном азот, образующийся при разложении цианистых солей.

В результате обработки на поверхности детали возникает карбонитридный слой  $Fe_2(N, C)$  (7 - 15 мкм), обладающий высоким сопротивлением, износу и не склонный к хрупкому разрушению. Ниже карбонитридного слоя располагается слой, состоящий из твердого раствора азота в  $\alpha$  - железе и избыточных кристаллов  $\gamma'$ - фазы. Общая толщина слоя 150 - 500 мкм. Твердость слоя на легированных сталях HV 600 - 1100 (6000 - 1100 МПа). Жидкое азотирование значительно, повышает предел выносливости сталей. Достоинством процесса является незначительное изменение размеров и отсутствие коробления деталей, недостатком — токсичность и высокая стоимость цианистых солей. Этот процесс за рубежом широко применяется для обработки деталей автомобиля (коленчатых валов, шестерен и т. д.), штампов, пресс-форм и др.

### 3.4 Нитроцементация

*Нитроцементацией называют процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя стали одновременно углеродом и азотом при 840 - 860 °С в газовой среде, состоящей из науглероживающего газа и аммиака.*

Продолжительность процесса 4 - 10 ч. Основное назначение нитроцементации — повышение твердости и износостойкости стальных деталей.



Установлено, что при одновременной диффузии углерода и азота ускоряется диффузия углерода. Скорость роста нитроцементованного и цементованного слоев на глубину 500 мкм практически одинакова, хотя температура нитроцементации почти на 100°С ниже.

Для нитроцементации легированных сталей рекомендуется использовать контролируемую эндотермическую атмосферу, к которой добавляют 1,5 - 5,5 % (объемн.) необработанного природного газа и 1,0 - 3,5 % (объемн.) NH<sub>3</sub>. Вместо эндогаза иногда применяют экзо-эндотермическую атмосферу, содержащую 20 % (объемн.) H<sub>2</sub>, 20 % (объемн.) CO и 60 % (объемн.) N<sub>2</sub>, что повышает сопротивление хрупкому разрушению и предел выносливости обрабатываемых изделий.

После нитроцементации следует закалка непосредственно из печи, реже после повторного нагрева, применяют и ступенчатую закалку. После закалки проводят отпуск при 160 - 180°С.

При оптимальных условиях насыщения структура нитроцементованного слоя должна состоять из мелкокристаллического мартенсита, небольшого количества мелких равномерно распределенных карбонитридов и 25 - 30 % остаточного аустенита.

Твердость слоя после закалки и низкого отпуска HRC 58 - 60, HV 570 - 690 (5700 - 6900 МПа). Высокое содержание остаточного аустенита обеспечивает хорошую прирабатываемость, например нешлифуемых автомобильных шестерен, что обеспечивает их бесшумную работу. Максимальные показатели прочности достигаются только при оптимальном для данной стали содержании на поверхности нитроцементованного слоя углерода и азота.

Азота в слое должно быть не меньше того количества, которое устраняет вредные последствия внутреннего окисления (>0,1 - 0,15 %). При высоком содержании азота (0,4 - 0,5 %) в слое образуется так называемая темная составляющая, которая обнаруживается на поверхности в виде темной точечной сетки. Темная составляющая представляет собой поры, заполненные графитом, или по другим данным в зоне дефекта образуется оксикарбо-нитридная фаза или сложные окислы типа шпинели. Темная составляющая снижает предел выносливости стали на 30 - 70 % и контактную выносливость в 5 - 6 раз. Оптимальное содержание углерода в сумме C + N зависит от марки стали и колеблется в широких пределах (1,0 - 1,65 %). При низкой концентрации углерода в структуре слоя по границам зерен мартенсита появляется троостит. При высоком содержании углерода в стали, содержащей Cr, Mn, Ti, V образуются карбонитриды, располагающиеся преимущественно по границам зерен в виде сплошной или разорванной сетки. Переход углерода и легирующих элементов в карбонитриды понижает устойчивость аустенита, что также ведет к образованию в слое троостита. Образование сетки карбонитридов и троостита снижает предел выносливости, пластичность и вязкость стали.

Толщина нитроцементованного слоя составляет обычно 200 - 800 мкм. Она не должна превышать 1000 мкм. При большей толщине в нем образуется темная составляющая и другие дефекты, снижающие механические свойства

стали.

Нитроцементации обычно подвергают детали сложной конфигурации, склонные к короблению. Нитроцементация имеет следующие преимущества по сравнению с газовой цементацией. Процесс происходит при более низкой температуре (840 - 860 °С вместо 910 - 930 °С): толщина слоя меньше; получаются меньшие деформации и коробление деталей; повышается сопротивление износу и коррозии.

Нитроцементацию широко применяют на автомобильных и тракторных заводах. Так, на ВАЗе 94,5 % деталей, проходящих химико-термическую обработку, подвергают нитроцементации.

### 3.5 Цианирование

*Цианированием называют процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя стали одновременно углеродом и азотом при температуре 820—950 °С в расплавленных солях, содержащих группу CN.*

При среднетемпературном цианировании детали нагревают до 820 - 860 °С в расплавленных солях, содержащих NaCN. Для получения слоя небольшой толщины (150 - 350 мкм) процесс ведут при 820 - 860 °С в ваннах (20 - 25% NaCN, 25 - 50 % NaCl и 25 - 50 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Продолжительность процесса обусловлена требуемой толщиной слоя и составляет от 30 до 90 мин.

Цианистый натрий в процессе цианирования окисляется кислородом воздуха  $2 \text{NaCN} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NaCNO}$ ;  $\text{NaCNO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + 2\text{N}$ ;  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_{\text{ат}}$ .

Выделяющийся атомарный углерод и азот диффундируют в сталь. Цианированный слой, полученный при 820 - 860 °С, содержит 0,7 % C и 0,8—1,2 % N.

Закалку выполняют непосредственно из цианистой ванны. После закалки следует низкотемпературный отпуск (180 - 200 °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. Этот вид цианирования применяют для упрочнения мелких деталей.

Для получения слоя большей толщины (500 - 2000 мкм) применяют высокотемпературное или глубокое цианирование при 930 - 950 °С в ванне, содержащей 8 % NaCN, 82 % BaCl<sub>2</sub> и 10 % NaCl (состав ванны до расплавления). Зеркало ванны покрывают слоем графита во избежание больших потерь теплоты и угара цианистых солей. Время выдержки изделий в ванне для получения слоев указанной толщины составляет 1,5 - 6 ч. При цианировании в ванне протекают следующие реакции:  $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaCN} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{Ba}(\text{CN})_2$ ;  $\text{Ba}(\text{CN})_2 \rightarrow \text{BaCN}_2 + \text{C}$ ;  $\text{Ba}(\text{CN})_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO} + 2\text{N}$ .

Выделяющийся атомарный углерод и азот диффундируют в железо. При указанных высоких температурах поверхность детали в большей степени насыщается углеродом (до 0,8 - 1,2 %) и в меньшей азотом (0,2 - 0,3 %).

Строение цианированного слоя аналогично цементованному. После

высокотемпературного цианирования детали охлаждают на воздухе, а затем для измельчения зерна закаливают с нагревом в соляной ванне или печи и подвергают низкотемпературному отпуску.

Процесс цианирования по сравнению с процессом цементации требует меньшего времени для получения слоя заданной толщины, характеризуется значительно меньшими деформациями и короблением деталей сложной формы и более высокими сопротивлениями износу и коррозии.

Недостатком цианирования является высокая стоимость, ядовитость цианистых солей и необходимость в связи с этим принятия специальных мер по охране труда.

### 3.6 Борирование

*Борированием называется химико-термическая обработка, заключающаяся в диффузионном насыщении поверхностного слоя стали бором при нагревании в соответствующей среде.*

Борирование выполняют при электролизе расплавленной буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , при этом деталь является катодом. Температура насыщения 930 - 950 °С при выдержке 2 - 6 ч. Процесс можно вести и без электролиза в ваннах с расплавленными хлористыми солями ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ), в которые добавляют 20 % ферробора или 10 % карбида бора ( $\text{B}_4\text{C}$ ). Хорошие результаты получены при газовом борировании. В этом случае насыщение ведут при 850 - 900 °С в среде диборана ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) или трех-хлористого бора ( $\text{BCl}_3$ ) в смеси с водородом. Диффузионный слой состоит из боридов  $\text{FeB}$  (на поверхности) и  $\text{Fe}_2\text{B}$  (рис. 3.6, а). Толщина слоя 100 - 200 мкм.

Борированный слой обладает высокой твердостью HV 1800 - 2000 (18 000—20 000 МПа), износостойкостью (главным образом, абразивной), коррозионной стойкостью, окалиностойкостью (до 800 °С) и теплостойкостью. Борирование применяют для повышения износостойкости втулок грязевых нефтяных насосов, дисков пяты турбобура, вытяжных, гибочных и формовочных штампов, деталей пресс-форм и машин для литья под давлением. Стойкость указанных деталей после борирования возрастает в 2—10 раз.

### 3.7 Силицирование

*Насыщение поверхности стали кремнием называют силицированием.*

Силицирование придает стали высокую коррозионную стойкость в морской воде, в азотной, серной и соляной кислотах и несколько увеличивает устойчивость против износа.

Спланированный слой (рис. 3.6, б) является твердым раствором кремния в  $\alpha$  - железе. Под диффузионным слоем часто наблюдается слой перлита. Это объясняется отгеснением углерода из диффузионного слоя вследствие пониженной растворимости его в кремнистом феррите.

Силицированный слой отличается повышенной пористостью, толщина его 300

- 1000 мкм. Несмотря на низкую твердость HV 200 - 300 (2000 - 3000 МПа), силицированный слой обладает высокой износостойкостью после предварительной пропитки маслом при 170 - 200 °С.

Силицированию подвергают детали, используемые в оборудовании химической, бумажной и нефтяной промышленности (валики насосов, трубопроводы, арматура, гайки, болты и т. д.). Силицирование широко применяется для повышения сопротивления окислению при высоких температурах сплавов молибдена.

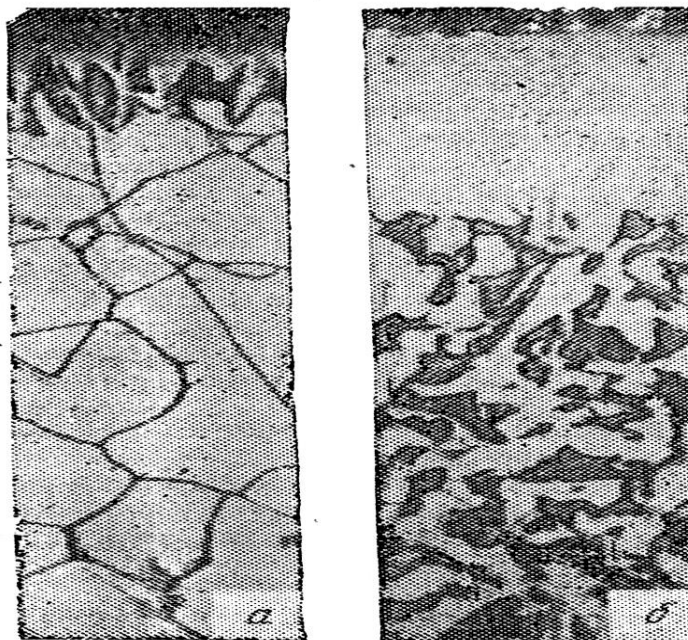


Рисунок 3.6 – Микроструктуры борированного (а) и силицированного (б) слоя на железе, х 150

### 3.8 Диффузионное насыщение металлами

Поверхностное насыщение стали алюминием, хромом, цинком и другими элементами называют *диффузионным насыщением металлами*. Изделие, поверхность которого обогащена этими элементами, приобретает ценные свойства, к числу которых относятся высокая жаростойкость, коррозионная стойкость, повышенная износостойкость и твердость.

В зависимости от метода переноса диффузионного элемента на насыщаемую поверхность различают следующие основные способы диффузионной металлизации:

- 1) погружение в расплавленный металл, если диффундирующий элемент имеет низкую температуру плавления (например, алюминий, цинк);
- 2) насыщение из расплавленных солей, содержащих диффундирующий элемент (с электролизом и без электролиза);
- 3) насыщение из сублимированной фазы путем испарения диффундирующего элемента;
- 4) насыщение из газовой фазы (контактным и неконтактным методом), состоящей из галогенных соединений диффундирующего элемента.

Галогенные соединения диффундирующего элемента получают путем воздействия галоидного или галоидводородного газа на этот элемент или его ферросплав:  $M + nH\Gamma = M\Gamma_n + (n/2) H_2$ . На границе раздела газовая фаза — обрабатываемая поверхность могут протекать следующие реакции:

1) реакция обмена;  $M\Gamma_n + Fe \rightarrow Fe\Gamma_n + M$ ;

2) реакция диссоциации:  $M\Gamma_n = M + \Gamma_n$ ;

3) реакция диспропорционирования:  $M\Gamma_n = M + M\Gamma_m$ , где  $M$  - диффундирующий металл;  $\Gamma$  - соответствующий галоид (Cl, F, I, Br);  $n$  и  $m$  - стехиометрические коэффициенты (целые числа).

Металл  $M$ , образующийся в результате реакции, адсорбируется обрабатываемой поверхностью и диффундирует в глубь обрабатываемого изделия.

Наиболее часто применяют контактный метод насыщения из газовой фазы. Для этого обрабатываемую деталь упаковывают в порошкообразную среду, состоящую из ферросплава диффундирующего элемента (50 - 75 %),  $Al_2O_3$  или шамота и 0,5 - 5,0 %  $NH_4Cl$ . При высокой температуре идет реакция диссоциации  $NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$ , при этом  $HCl$  взаимодействует с ферросплавом, образуя галоидные соединения диффундирующего элемента. Процесс ведут при 950 - 1150 °С в течение 3 - 12 ч.

В последние годы насыщение металлами (например, хромом) проводят путем испарения диффундирующего элемента в вакууме. Насыщение поверхности стального изделия двумя и большим числом компонентов ( $Al$  и  $Si$ ,  $Cr$  и  $Si$ ,  $V$  и  $Al$  и др.) позволяет в большей мере изменить свойства их поверхности.

Многокомпонентное насыщение стали получило ограниченное применение. Ниже дана характеристика наиболее часто применяемых процессов диффузионной металлизации.

Аллитирование — насыщение поверхности стали алюминием. В результате алитирования сталь приобретает высокую окалиностойкость (до 850 - 900 °С), так как в процессе нагрева на поверхности алитированных изделий образуется плотная пленка окиси алюминия  $Al_2O_3$ , предохраняющая металл от окисления. Алитированный слой обладает также хорошим сопротивлением коррозии в атмосфере и морской воде.

Структура алитированного слоя представляет собой твердый раствор алюминия в  $\alpha$  - железе (рис. 3.7, а). Концентрация алюминия в поверхностной части слоя составляет ~30 %. Толщина слоя 200 - 1000 мкм. Твердость алитированного слоя (на поверхности) до HV 500 (5000 МПа), износостойкость низкая. Алитированию подвергают топливники газогенераторных машин, чехлы термодар, детали разливочных ковшей, клапаны и другие детали, работающие при высоких температурах.

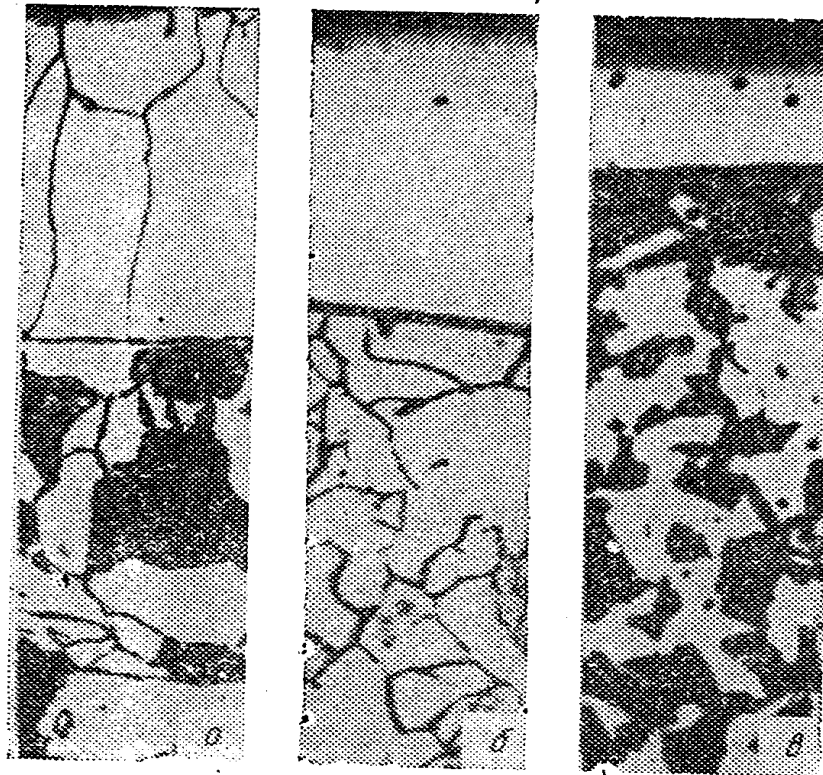


Рисунок 3.7 – Микроструктура алитированного (а) и хромированного слоя на железе (б) и стали, содержащей 0,45% С (в), х 250

*Хромирование* — насыщение поверхности стальных изделий хромом. Этот процесс обеспечивает повышенную устойчивость стали против газовой коррозии (окалиностойкость) — до 800 °С, высокую коррозионную стойкость в таких средах, как вода, морская вода и азотная кислота. Хромирование сталей, содержащих свыше 0,3 - 0,4% С, повышает также твердость и износостойкость.

Диффузионный слой, получаемый при хромировании технического железа, состоит из твердого раствора хрома в  $\alpha$  - железе (рис. 3.7, б). Слой, полученный при хромировании стали, содержащей углерод состоит из карбидов хрома  $(Cr, Fe)_7 C_3$  или  $(Cr, Fe)_{23}C_6$ . На рис. 3.7, в показана структура хромированного слоя, полученного на стали с 0,45 % С. Слой состоит из  $(Cr, Fe)_7 C_3$ . Под слоем карбидов находится переходный слой с высоким содержанием углерода (0,8 %).

Такие слои образуются в результате диффузии углерода из внутренних слоев к поверхности навстречу хрому. Углерод обладает большей скоростью диффузии, чем хром, поэтому для образования карбидного слоя используется не весь углерод, и под карбидным слоем находится переходный слой с высоким содержанием углерода. Карбидный слой обладает высокой твердостью.

Твердость слоя, полученного хромированием железа, HV 250 - 300 (2500 - 3000 МПа), а хромированием стали HV 1200 - 1300 (12000 - 13000 МПа).

Хромирование используют для деталей паросилового оборудования, пароводяной арматуры, клапанов, вентилях, патрубков, а также деталей, работающих на износ в агрессивных средах.

*Диффузионное цинкование* — процесс, заключающийся в насыщении

поверхности стали цинком при температурах 300 - 500 и 700 - 1000 °С в расплавленном цинке, порошке или в парах цинка.

Цинкование применяют для повышения коррозионной стойкости стали в атмосфере, бензине, маслах и горячих газах (300 - 500 °С), содержащих сероводород. Цинковое покрытие нестойко в кислотах и щелочах. В зависимости от режима насыщения в диффузионном слое на поверхности железа может образоваться  $\eta$ -фаза (твердый раствор железа в цинке), далее слой интерметаллидных фаз  $\text{FeZn}_{13}$ ,  $\text{FeZn}_7$ , а ближе к сердцевине — твердый раствор цинка в железе. Для повышения коррозионной стойкости различных полуфабрикатов и деталей (листы, трубы, проволока, посуда, аппаратура для получения спиртов, холодильников, газовых компрессоров и т. д.) применяют цинкование путем погружения изделий в расплав цинка.