

Хіміко-термічне оброблення

Зміцнення поверхні сталевих виробів проводиться з метою підвищення надійності функціонування найбільш відповідальних елементів конструкцій і опору конструкційного матеріалу різноманітним несприятливим факторам (високим знакозмінним навантаженням, агресивним середовищам, значним температурним коливанням тощо).

Основні шляхи зміцнення поверхневих шарів металевих виробів: створення плівки на поверхні виробу; зміна хімічного складу поверхневого шару металу; зміна структури поверхневого шару; зміна енергетичного запасу поверхневого шару; зміна шорсткості поверхні.

Зміну хімічного складу поверхневого шару металу (дифузійне насичення) здійснюють у процесі хіміко-термічного оброблення (ХТО). В результаті ХТО змінюється хімічний склад, мікроструктура і властивості поверхневих шарів виробів.

Процес ХТО включає в себе три послідовні стадії:

1. Утворення активних атомів у насичуючому середовищі поблизу поверхні чи безпосередньо на поверхні металу. Потужність дифузійного потоку, тобто кількість утворених в одиницю часу активних атомів, залежить від складу і агрегатного стану насичуючого середовища (останнє може бути твердим, рідким чи газоподібним), взаємодії окремих складових між собою, температури, тиску і хімічного складу сталі.

2. Адсорбція (сорбція) утворених активних атомів поверхнею насичення. Адсорбція є складним процесом, який протікає на поверхні насичення нестационарним чином. Розрізняють фізичну і хімічну адсорбцію. При хіміко-термічній обробці ці типи адсорбції накладаються одна на іншу. Фізична адсорбція призводить до зчеплення адсорбованих атомів елементу, яким насичується поверхня (адсорбату), з утворюваною поверхнею (адсорбентом) завдяки дії сил притягання Ван-дер-Ваальса. При хімічній

адсорбції (хемосорбції) проходить хімічна взаємодія між атомами адсорбату і адсорбенту.

3. Дифузія – переміщення адсорбованих атомів у гратці металу. Товщина дифузійного шару, а відповідно і товщина зміцненого шару поверхні виробу, є найбільш важливою характеристикою хіміко-термічної обробки. Товщина шару визначається рядом таких факторів, як температура насичення, тривалість процесу насичення, хімічний склад сталі, градієнт концентрацій адсорбату між поверхнею виробу та в глибині шару, що насичується.

У процесі дифузії частинки одного сорту переходять із області, де їх концентрація менша, в область з більшою концентрацією. Кількісною характеристикою такого напрямленого руху частинок є дифузійний потік J_x (в одномірному випадку), що являє собою число частинок dq , які проходять площадку S за одиницю часу dt перпендикулярно до площадки:

$$J_x = \frac{dq}{Sdt} \quad (1)$$

Залежність дифузійного потоку $\bar{J}$ від градієнту концентрації $\vec{\nabla}c$ дифундуючої речовини можна виразити за допомогою першого рівняння Фіка (трьохмірний і одномірний випадки):

$$\bar{J} = -D \cdot \vec{\nabla}c, \text{ або } \frac{dq}{Sdt} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

Тут D - коефіцієнт дифузії, що характеризує швидкість дифузії і залежить від природи дифундуючої речовини та розчинника, а також від зовнішніх факторів (температури, градієнту концентрацій дифундуючого елементу тощо). Знак „-” означає, що потік направлений з області з більшою концентрацією в область з меншою концентрацією. Коефіцієнт дифузії D чисельно дорівнює тій кількості речовини, яка за одиницю часу перейде через одиничну площу перерізу, якщо перепад концентрації

відповідає одиниці. Залежність коефіцієнта дифузії D від температури можна представити наступним чином:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

де D_0 - передекспоненційний множник, E - енергія активації процесу дифузії, R - універсальна газова стала, T - температура. D_0 і E не залежать від температури.

Оскільки енергія активації прямо пропорційна температурі плавлення ($E \sim 18RT_{nl}$), то на основі рівняння (4) можна зробити висновок, що при температурах нижче $0,4T_{nl}$ D приймає досить малі значення. Отже, для практичних цілей використовують дифузію при високих температурах.

Зміну з часом концентрації дифундуючої речовини c у просторі і часі описує друге рівняння Фіка (для трьохмірного і одновимірного випадків):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \Delta c \quad \text{або} \quad \frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2}, \quad (5)$$

де Δ - оператор Лапласа.

Для одновимірного випадку дифузії атомів в напівнескінченній пластині (рис. 1), коли вихідна концентрація дифундуючого елементу на поверхні постійна, рішення рівняння (5) має вигляд:

$$\frac{c_n - c_x}{c_n - c_0} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \operatorname{erf}(z), \quad (6)$$

де c_n – концентрація на поверхні пластин; c_0 – вихідна концентрація в пластині; c_x – концентрація на відстані x від поверхні.

Величина $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \operatorname{erf}(z)$ представляє собою функцію помилок Гаусса, значення якої знаходять з використанням спеціальних таблиць.

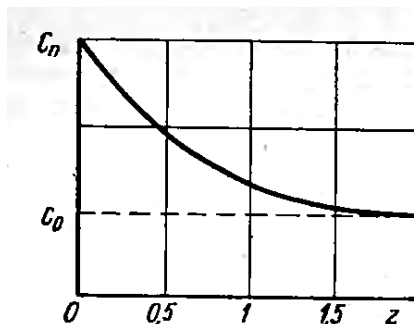


Рис. 1 – Зміна концентрації з глибиною дифузійного шару при дифузії в напівнескінченну пластину

На швидкість дифузії впливають дефекти кристалічної структури сталі: вакансії, дислокації, зовнішня поверхня, границі зерен та субграниці тощо. Зі зменшенням розмірів зерен збільшується протяжність границь, що обумовлює підвищення швидкості дифузії та збільшення товщини дифузійного шару.

Основними механізмами дифузії в металах є вакансійний та міжвузельний. Для твердих розчинів впровадження характерний міжвузельний механізм дифузії, при якому атом домішки із однієї міжвузловини переміщується в сусідню пусту міжвузловину (наприклад, дифузія водню в залізі, рис. 2). Вакансійний механізм переміщення атомів ґрунтується на тому, що атоми переміщуються «естафетним» методом – спочатку один із атомів кристалу займає вакансію, потім інший атом займає його місце і, таким чином, вакансія переміщується в кристалі.

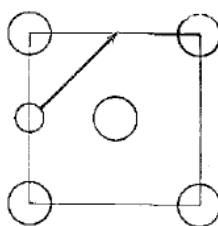


Рис. 2 Міжвузельний механізм дифузії в ГЦК гратці (проекція елементарної комірки на площину (100))

Методом дифузійного насичення можуть здійснюються такі типи процесів: цементация – насичення вуглецем, азотування – насичення азотом, нітроцементация і ціанування – одночасне введення в поверхневі шари вуглецю і азоту. Насичення поверхневих шарів сталі іншими елементами (хромом – дифузійне хромування, бором – борування, кремнієм – силіціювання і алюмінієм – алітіювання тощо) використовується значно рідше.

Цементация. Цементацию застосовують для надання поверхневим шарам сталі високої поверхневої твердості, зносостійкості та втомної міцності. Товщина цементованого шару становить зазвичай 0,6-2,5 мм, значно рідше – понад 2,5 мм. Для цементации звичайно використовують низьковуглецеві (0,1-0,18% С), частіше, ніж леговані, сталі. При цементации великогабаритних деталей використовують сталі з більш високим вмістом вуглецю (0,2-0,3 %).

Для надання сталі кінцевих властивостей після цементации проводять термічне оброблення. За допомогою такого оброблення можна виправити структуру і зменшити величину зерна серцевини і цементованого шару, яке виросло в результаті тривалої витримки при високій температурі, отримати високу твердість в цементованому шарі необхідні механічні властивості серцевини, видалити карбідну сітку в цементованому шарі, яка може виникнути при насиченні вуглецем до заевтектоїдної концентрації.

Після газової цементации часто використовують гартування після підстужування з температур 840-860°C (таке гартування використовується для спадково мілкозернистої сталі). Завершальною операцією термічного оброблення після цементации є низький відпуск при 160-180°C, який використовується для переведення мартенситу гартування у відпущений мартенсит, для зняття напружень у поверхневому шарі.

Цементация може проводитися у твердому, рідкому чи газоподібному середовищі (карбюризаторі), що містить вуглець. Насичення вуглецем проходить завдяки знаходженню сталі в атмосфері газів CO , CH_4 тощо, які утворюються з карбюризатору.

Цементацию зазвичай проводять в однофазній γ -області при температурі 910-930°C. Хімічний склад насиченого шару та швидкість процесу цементации залежать від розчинності та коефіцієнта дифузії вуглецю, які в свою чергу визначаються хімічним складом та структурним станом сталі, температурою та часом процесу.

Для цементации у твердому карбюризаторі використовують деревне вугілля твердих порід (березове, дубове тощо) у вигляді зерен діаметром 4-10 мм. Деталі закладають в кошик з карбюризатором і поміщають в звичайну нагрівальну піч. Кошик накривають кришкою, а зазори замазують сумішшю вогнетривкої глини з подрібненою шамотною цеглою. У твердий карбюризатор додають вуглекислі солі Na_2CO_3 або $BaCO_3$ для активації процесу цементации у кількості 10-40 % від маси вугілля.

Ці солі є додатковим джерелом вуглекислого газу:



Вуглекислий газ CO_2 , що утворився за реакцією (9), а також наявний у повітрі між зернами карбюризатору, взаємодіє з вуглецем деревного вугілля:



Реакція (10) при підвищенні температури зміщується вправо. Біля поверхні сталі проходить реакція дисоціації, обернена (10):



Новоутворений за реакцією (11) вуглець C абсорбується поверхнею сталі.

Азотування. Метою азотування є підвищення твердості поверхні деталі, витривалості та зносостійкості, підвищення корозійної стійкості. Азотуванню піддаються різноманітні за складом і призначенням сталі – конструкційні та інструментальні, жароміцні і корозійностійкі, спечені порошкові сталі, а також ряд тугоплавких матеріалів.

В якості середовища для азотування використовуються гази, розплави солей чи грануляти (азотування в порошку).

Температура процесу азотування звичайно не перевищує 873 К (низькотемпературне азотування), хоча може використовуватися і високотемпературне (873÷1473 К) для насичення азотом поверхонь деталей із феритних і аустенітних сталей, тугоплавких металів.

Термічна обробка інструментальних сталей після азотування проводиться за наступним режимом: гартування з області температур 1273÷1323 К. Після гартування для підвищення ударної в'язкості використовується відпуск. Оскільки температура обробки при низькотемпературному азотуванні не перевищує 873 К, то структурних перетворень, які протікають в результаті аустенізації при гартуванні не відбувається, що дозволяє проводити охолодження без ризику утворення мартенситу. Тому при низькотемпературному азотуванні гартування звичайно не використовують.

Процес низькотемпературного азотування проводять, в основному в газових середовищах – суміші азоту і аміаку, дисоційованого аміаку, тощо. Для активізації процесу в насичуюче середовище можуть бути введені кисень і повітря. Досить розповсюдженим є плазмове азотування або іонне азотування, при якому використовується розряд постійного струму високої напруги, при цьому прискорені іони осідають на оброблену деталь.

Якщо на поверхні концентрація азоту досягає величини, необхідної для утворення γ' чи ϵ -нітриду, то спостерігається утворення саме цих нітрідів.

Вони ростуть з окремих зародків і швидко утворюють нітридний шар. Під цим шаром сполук структура (ферит і карбіди) залишається незмінною. Границі зерен, під якими розміщені карбіди, в безпосередній близькості від шару сполук розширюються в результаті поглинення азоту. Під шаром сполук розташовується насичена азотом область – дифузійний шар.

Борування. Метою борування є надання оброблюваним деталям таких властивостей, як твердість, зносостійкість, кислото- та жаростійкість. Борування можна використовувати для сталей перлітного, феритного і аустенітного класів.

Борування може здійснюватися в твердих, рідких або газоподібних середовищах. Товщина і фазовий склад боридних шарів залежить від режиму та часу насичення, хімічного складу сталей, що обробляються. Залежність товщини шарів від тривалості процесу насичення параболічна, від температури процесу – експоненційна. Встановлено також, що швидкість борування знижується при підвищенні кількості вуглецю та легуючих елементів у сталях (внаслідок цього зменшується і товщина дифузійного шару).

При високотемпературному боруванні (1123÷1273 K) виявлено, що дифузійні шари містять бориди FeB і Fe₂B, причому ближче до поверхні розміщені бориди FeB, за ними – Fe₂B. Фаза FeB утворюється, якщо температура борування є вищою від певного характерного для даного виду сталі значення. Твердість поверхневого шару визначається вмістом та співвідношенням у дифузійній зоні боридів FeB і Fe₂B, мікротвердість яких відповідно 1800 та 1600 HV. Зносостійкість дифузійних шарів підвищується зі збільшенням товщини дифузійних шарів.

Силіціювання. Силіціювання підвищує корозійну стійкість сталі в різноманітних агресивних середовищах – морській воді, розчинах кислот, збільшує окалиностійкість виробів до температур 1073-1273 K. В ряді випадків силіціювання застосовується для надання деталі антифрикційних

властивостей. Силіціювання може проводитися в газоподібних і рідких середовищах як електролізним, так і безелектролізним методом.

Дифузійна металізація. Метою такого виду ХТО є зміна складу, структури і властивостей поверхневих шарів сталі шляхом введення в нього таких металів як хром, алюміній, цинк, вольфрам, ванадій, ніобій. Дифузійна металізація може проводитися в діапазоні температур від 923 до 1673 К.

Цей вид ХТО може бути здійснений рядом способів, наприклад зануренням оброблюваної деталі у ванну з розплавленим металом. Якщо ж іде насичення тугоплавкими металами, то можна використовувати такі способи, як занурення деталей у розплати солей таких металів, насичення поверхні деталі із газової фази, що містить галогеніди дифундуючого металу, дифузії металу шляхом його випаровування із сублімованої фази тощо.

В результаті дифузійної металізації на поверхні сталі виникають шари високолегованих твердих розчинів, які створюють принципово нові фізико-хімічні властивості поверхневих захисних шарів виробу.

Поряд із простим насиченням поверхні сталюого виробу атомами одного елемента (наприклад насичення поверхні деталі хромом – хромування, алюмінієм – алітїювання) можуть використовуватись також складні види насичення атомами двох і більше різних хімічних елементів (наприклад, хромоалітїювання – одночасне насичення хромом і алюмінієм), одночасне насичення поверхні деталі металами і неметалами (наприклад, карбохромування – насичення поверхні вуглецем і хромом); насичення атомами неметалів різних хімічних елементів (нітроцементация – одночасне насичення вуглецем і азотом). Насичення поверхні деталі рядом елементів може проводитися як одночасно, так і послідовно.

При багатоконпонентному дифузійному насиченні поверхневий шар характеризується якісно новою структурою. Він може мати більш високі фізико-хімічні властивості в порівнянні з шаром, отриманим після дифузійного насичення одним елементом.