



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Обработка материалов давлением»

ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДЕТАЛЕЙ ОБОРУДОВАНИЯ И ОСНАСТКИ

ПОСОБИЕ

**по одноименной дисциплине
для студентов специальности 1-36 01 05
«Машины и технология обработки
материалов давлением»
заочной формы обучения**

Электронный аналог печатного издания

Гомель 2006

УДК 621.785.5(075.8)
ББК 34.651я73
Х46

*Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
заочного факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 2 от 18.10.2005 г.)*

Автор-составитель: *А. М. Урбанович*

Рецензент: канд. техн. наук, доц. каф. «Материаловедение в машиностроение»
ГГТУ им. П. О. Сухого *И. Н. Степанкин*

Химико-термическая обработка деталей оборудования и оснастки : пособие по од-
X46 ноим. дисциплине для студентов специальности 1-36 01 05 «Машины и технология обра-
ботки материалов давлением» заоч. формы обучения/ авт.-сост. А. М. Урбанович. – Го-
мель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2006. – 61 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel
Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ;
Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <http://gstu.local/lib>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 985-420-495-2.

Рассмотрены важнейшие вопросы теории процессов, происходящих при химико-
термической обработке. Освещены все практически важные методы создания и использования
защитных и упрочняемых слоёв с заданными свойствами – азотирование, цементация, бориро-
вание, хромирование, силитирование и т. д.

Для студентов специальности 1-36 01 05 «Машины и технология обработки материалов
давлением».

УДК 621.785.5(075.8)
ББК 34.651я73

ISBN 985-420-495-2

© Урбанович А. М., составление, 2006
© Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого», 2006

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ускоренным развитием техники крайне актуальными стали вопросы повышения надежности и долговечности деталей машин, приборов, установок, повышение их качества и эффективности работы, а следовательно, вопросы экономии металлов, борьбы с коррозией и износом деталей машин. Решение этих проблем прежде всего связано с упрочнением поверхностных слоев изделий. Роль их в долговечности машин и механизмов, приборов особенно возросла в настоящее время, так как развитие большинства отраслей промышленности (авиационная, ракетная, теплоэнергетика, атомная энергетика, радиоэлектроника и др.) связано с повышением нагрузок, температур, агрессивности сред, в которых работает деталь.

Изменить свойства поверхности в необходимом направлении можно различными способами. Их можно условно разделить на два вида: 1) нанесение на поверхность нового материала с необходимыми свойствами; 2) изменение состава поверхностного слоя металла, обеспечивающего желаемое изменение свойств.

В первом случае применяют такие хорошо известные покрытия, как гальванические, химические, наплавочные и др. На поверхность металлических сплавов наносят и неметаллические материалы – эмаль, краску, различного рода синтетические материалы.

Во втором случае поверхностные слои металла подвергают диффузионной химико-термической обработке (ХТО), в результате которой на поверхности изделия образуется новый, отличающийся от сердцевины сплав.

Химико-термическая обработка позволяет получить в поверхностном слое изделия сплав практически любого состава и, следовательно, обеспечить комплекс необходимых свойств – физических, химических, механических и др.

В настоящее время накоплен большой опыт по применению различных видов и методов ХТО в народном хозяйстве.

1. ДИФФУЗИОННЫЕ И БЕЗДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

1.1. Классификация процессов термической обработки

Любой процесс термической обработки можно описать графиком, показывающим изменение температуры во времени (рис. 1.1).

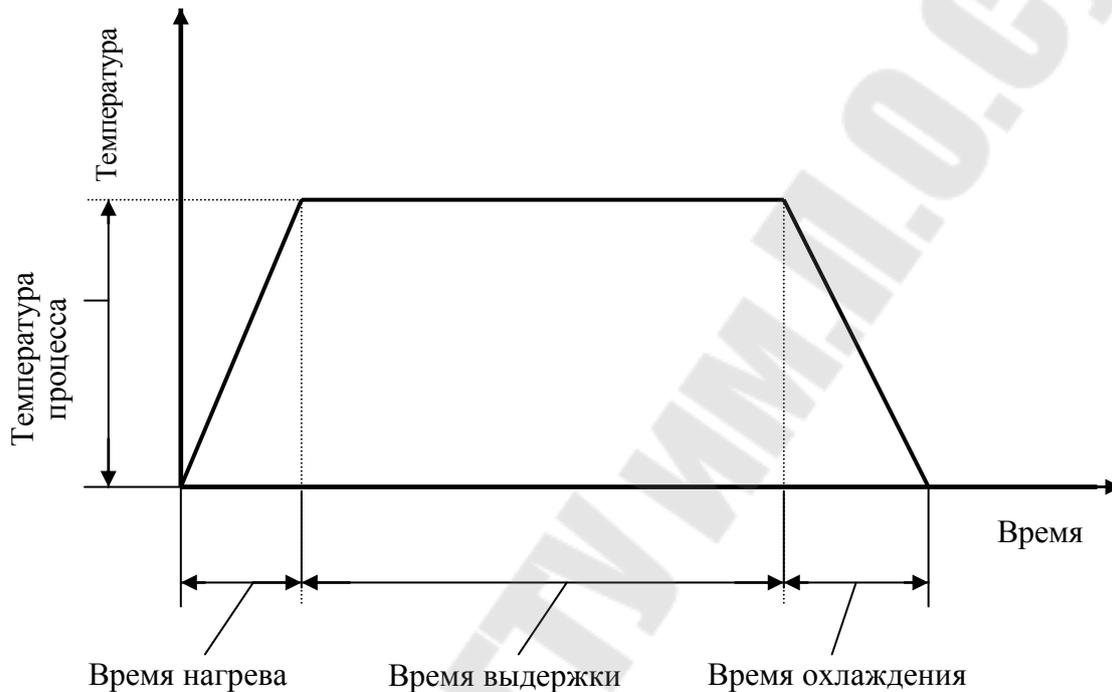


Рис. 1.1. График изменения температуры во времени

По такому графику можно определить температуру нагрева, время выдержки и охлаждения, время выдержки при температуре нагрева и общую продолжительность технологического цикла. Но по форме этого графика ничего нельзя сказать о том, с каким видом термической обработки мы имеем дело. Вид термообработки определяется не характером изменения температуры во времени, а типом фазовых и структурных изменений в металле. Основываясь на этом признаке, А. А. Бочвар разработал классификацию, охватывающую все разновидности термической обработки чёрных и цветных металлов.

Термическая обработка подразделяется на собственно термическую, химико-термическую и термомеханическую (рис. 1.2).

Собственно термическая обработка заключается в термическом воздействии на металл или сплав, химико-термическая – в термическом воздействии на металл в сочетании с химическим, термомеханическая – в сочетании термического воздействия и пластической деформации.

Собственно термическая обработка включает в себя следующие основные виды: отжиг первого рода, отжиг второго рода, закалку с полиморфным превращением, закалку без полиморфного превращения, отпуск и старение.

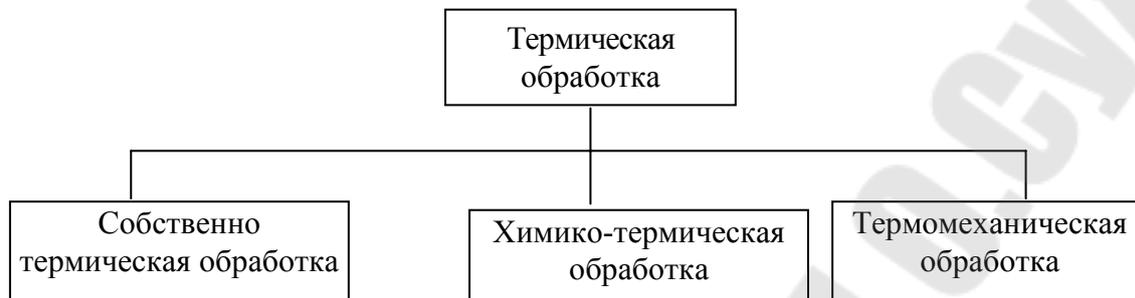


Рис. 1.2. Классификация процессов термической обработки

При литье, обработке давлением, сварке и других технологических процессах в структуре металлов и сплавов возникают отклонения от равновесного состояния. *Отжиг первого рода* частично или полностью устраняет эти отклонения и тем самым приводит металлы и сплавы в более равновесное состояние. В зависимости от того, какие отклонения от равновесного состояния устраняются, различают следующие разновидности отжига первого рода: гомогенизационный, дорекристаллизационный смягчающий, дорекристаллизационный упрочняющий, рекристаллизационный и уменьшающий напряжения. Процессы, устраняющие отклонения от равновесного состояния, идут самопроизвольно, и нагрев при отжиге первого рода проводят лишь для ускорения этих процессов.

При *отжиге второго рода* в металле или сплаве происходят качественные и количественные изменения фазового состава при нагревании и обратные процессы при охлаждении. Практическая целесообразность отжига второго рода определяется тем, насколько сильно структурные изменения влияют на свойства металла и сплава.

Отличительная особенность отжига первого рода от отжига второго рода состоит в том, что его проведение не обусловлено фазовыми превращениями в твёрдом состоянии.

Закалку, как и отжиг второго рода, можно применить только к тем металлам и сплавам, в которых имеются фазовые превращения в твёрдом состоянии. Основные параметры закалки: температура нагрева, время выдержки и скорость охлаждения.

Температура нагрева и время выдержки должны быть такими, чтобы произошли необходимые структурные изменения (например:

образование высокотемпературной фазы в результате полиморфного превращения, растворение избыточной фазы в матричной и др.). В этом отношении закалка аналогична отжигу второго рода.

Скорость охлаждения при закалке должна быть достаточно высокой, чтобы при понижении температуры не успели пройти обратные фазовые превращения (эвтектоидный распад, выделение избыточной фазы из матричной и пр.), связанные с диффузией или самодиффузией. В этом состоит принципиальное отличие закалки от отжига второго рода.

Существуют два резко отличающихся вида закалки: закалка без полиморфного превращения и закалка с полиморфным превращением.

Закалка без полиморфного превращения применима к любым сплавам, в которых одна фаза полностью или частично растворяется в другой. Например (рис. 1.3), в сплаве СО при нагревании до $T_{\text{зак}}$ β -фаза растворяется в матричной α -фазе. При обратном медленном охлаждении β -фаза выделяется из α -фазы, в которой концентрация компонента В уменьшается в соответствии с ходом сольвуса nb . Так как составы α - и β -фаз различны, то выделение β -фазы связано с диффузионным перераспределением компонентов. При достаточно быстром охлаждении диффузионное перераспределение, необходимое для зарождения и роста кристаллов β -фазы, не успевает пройти и β -фаза не выделяется из α -раствора. Следовательно, закалка без полиморфного превращения состоит в фиксации при более низкой температуре состояния, свойственного более высокой температуре, в результате чего образуется перенасыщенный твёрдый раствор.

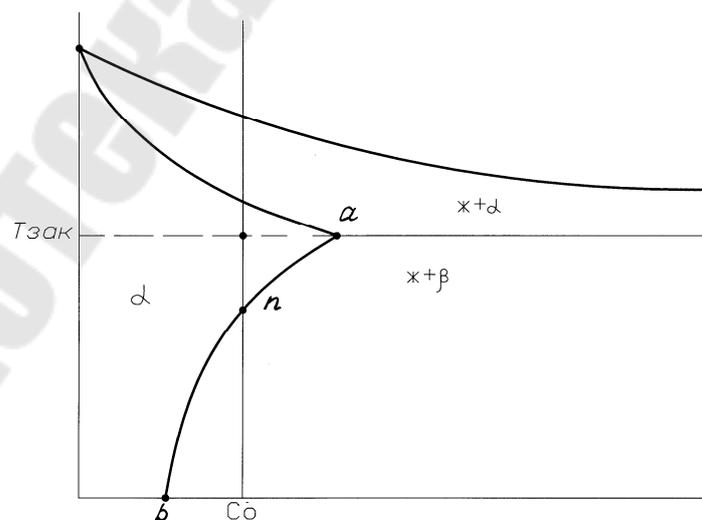


Рис. 1.3. Диаграмма закалки без полиморфного превращения

Закалка с полиморфным превращением применима к любым металлам и сплавам, в которых при охлаждении перестраивается кристаллическая решётка. Во время ускоренного охлаждения при такой закалке происходит мартенситное превращение и образуется фаза, называемая *мартенситом*. Поэтому закалку с полиморфным превращением обычно называют *закалкой на мартенсит*.

Закалённый сплав находится в метастабильном состоянии и обладает повышенной свободной энергией. При закалке образуется перенасыщенный твёрдый раствор и закалённый сплав стремится понизить свою свободную энергию, в результате чего твёрдый раствор распадается. Уже при комнатной температуре могут образоваться выделения из перенасыщенного твёрдого раствора, однако в большинстве сплавов диффузионная подвижность атомов при комнатной температуре недостаточна, чтобы распад произошёл в необходимой степени за приемлемое время. Поэтому для изменения структуры и свойств закалённого сплава его нагревают, подвергая его тем самым старению, или отпуску.

Отпуск низкий – применяют для снятия внутреннего напряжения и уменьшения хрупкости мартенсита ($t = 150\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Отпуск средний – применяют для придания упругих свойств материалу ($t = 350\text{--}475\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Отпуск высокий – применяют для термоулучшения конструкционных сталей ($t = 500\text{--}680\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Виды химико-термической обработки будут рассмотрены ниже.

1.2. Диффузионные и бездиффузионные превращения

В процессе охлаждения сплавов железа происходит обратное полиморфное превращение $\text{Fe}_{\alpha} \rightarrow \text{Fe}_{\gamma}$. При достаточно больших скоростях охлаждения превращение происходит сдвиговым путем и приводит к получению структуры мартенсита. Высокая твердость его определяется образованием пересыщенного твёрдого раствора углерода в Fe_{α} и зависит от содержания углерода в стали. Дополнительное упрочнение получается благодаря фазовому наклепу при $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении. Сплавы железа, не содержащие углерода, при резком охлаждении также существенно повышают прочность только благодаря фазовому наклепу при сдвиговом превращении. Так, предел текучести железа с 20 % Ni после закалки возрастает с 50 до 300–350 МПа. Предел текучести безуглеродистого сплава железа с 20 % Ni, дополнительно легированного 1 % W в результате мартенситного превраще-

ния, повышается со 110 МПа для аустенита до 470 МПа для мартенсита. Таким образом, резкое охлаждение твердого раствора, претерпевающего полиморфное превращение, приводит к сильному упрочнению благодаря фазовому наклепу.

Другие результаты получаются при охлаждении твердых растворов, не изменяющих кристаллическую структуру, т. е. в случае, если основной металл не претерпевает фазовых превращений. Так, при охлаждении твердого раствора меди в алюминии при комнатной температуре фиксируется однородный твердый раствор, т. е. структура, образовавшаяся при высокотемпературном нагреве. При этом наблюдается понижение прочности по сравнению с исходной структурой, представляющей смесь из слабо насыщенного твердого раствора алюминия в меди и частиц CuAl_2 .

Последующий нагрев приводит к существенному изменению структуры и свойств этих двух закаленных твердых растворов. Так, при нагреве до 160 °С мартенсит сплава железа, содержащего углерод, сохраняя высокую твердость, имеет повышенную пластичность. Дальнейшее повышение температуры (до критической температуры A_1) приводит к изменению структуры, непрерывному понижению прочности и повышению пластичности. Ниже 350–400 °С происходит перемещение углерода, не связанное с образованием новой фазы. Выше этой температуры образуются сосуществующие с ферритом частицы карбидной фазы. Этот процесс называется *отпуском*. Температура начала образования карбидной фазы характеризует границу между низкотемпературным и высокотемпературным отпуском.

Закаленные безуглеродистые сплавы железа упрочняются при мартенситном превращении благодаря фазовому наклепу. Поэтому никаких изменений структуры при нагреве ниже температуры порога рекристаллизации не происходит. Выше этой температуры могут протекать процессы типа рекристаллизации, которые прерываются обратным мартенситным превращением при температурах 450–500 °С. Дальнейший нагрев до 900 °С приводит к постепенному разупрочнению аустенита, полученного при обратном мартенситном превращении, при этом протекают процессы, аналогичные отжигу первого рода.

К обратному приводит нагрев предельно смягченного закалкой алюминиево-медного сплава или его длительная выдержка при комнатных температурах. При этом образуются зоны Гинье-Престона в виде тонких дисков диаметром в несколько сот ангстрем, которые

способствуют весьма значительному упрочнению закаленного сплава, а сам процесс называется *процессом старения*.

Таким образом, нагрев рассмотренных трех типов сплавов приводит к разным процессам и имеет различное влияние на изменение структуры, а следовательно, и свойств. В зависимости от характера процессов их можно отнести к диффузионным или бездиффузионным.

Превращение, связанное с образованием новых фаз, т. е. фазовое превращение, протекает только в условиях подвижности атомов основной кристаллической решетки. Другими словами, выше определенных температур, когда эта подвижность существует, новая фаза образуется диффузионным путем. Ниже этих температур возможно диффузионное перемещение только атомов малых размеров (например, углерода в железе). При более низкой температуре, когда диффузионные процессы для всех атомов являются запрещенными, превращение осуществляется сдвиговым, или мартенситным способом.

Приведенные выше данные позволяют разделить все процессы фазовых превращений при термической обработке на диффузионные и бездиффузионные.

К *диффузионным* относятся: образование аустенита, перлитное превращение, «высокотемпературный» отпуск и т. п.

К *бездиффузионным* относятся: мартенситное превращение, промежуточное или бейнитное превращение, «низкотемпературный» отпуск.

Следует подчеркнуть, что к бездиффузионным процессам относятся все превращения, для которых переход из исходного в конечное состояние определяется сдвигом, а не отрывом атомов от исходной и присоединением к новой решетке.

1.3. Механизм диффузионного и бездиффузионного превращений

Принципиальное различие в механизме диффузионного и бездиффузионного превращений подтверждается при сравнительном рассмотрении энергии активации этих процессов. Превращения диффузионного типа происходят по способу «атом за атомом». Для этого необходимо «оторвать» атом от кристаллической решетки исходной фазы и «присоединить» этот атом к кристаллической решетке вновь образующейся фазы. Для инициирования этого процесса требуется большая энергия, называемая *энергией активации*.

Изменение механизма превращения при переходе от диффузионного к бездиффузионному существенно изменяет энергию актива-

ции процессов. При бездиффузионном превращении нет необходимости использовать энергию, необходимую и достаточную для отрыва атомов от кристаллической решетки исходной фазы.

Бездиффузионное превращение происходит путем синхронного (одновременного) и направленного движения атомов по определенным кристаллографическим плоскостям и приводит к преобразованию исходной в конечную фазу. Этот процесс предполагает преодоление сопротивления упругим или малым пластическим деформациям в решетке исходной фазы.

По-видимому, подобный характер изменения типа превращения является общим для процессов, резко различающихся в зависимости от температуры. Так, хорошо известен экспериментальный факт неожиданного понижения предела текучести некоторых металлических сплавов в случае приближения температуры к абсолютному нулю. Известно, что понижение температуры сопровождается повышением предела текучести металлических сплавов. Исследование показало, что неожиданное понижение предела текучести в случае приближения к абсолютному нулю связано с изменением характера пластической деформации от скольжения к двойникованию.

Этот же экспериментальный факт наблюдался в широком интервале температур при одновременном воздействии температуры и скорости деформирования в районе до 1000 К. При этом было показано, что с повышением скорости деформирования наблюдается повышение температуры перехода от скольжения к двойникованию. Следовательно, в обычных условиях деформирования нормальным механизмом пластического формоизменения является скольжение. Увеличение скорости приводит к смене этого механизма на двойникование, которое характеризуется меньшим значением энергии активации.

Таким образом, механизм структурных изменений как при пластической деформации, так и при фазовых превращениях характеризуется сменой процесса, наблюдаемого при высоких температурах или малых скоростях деформации, к сдвиговому превращению или двойникованию. Последние два процесса характеризуются более низкими энергиями активации.

Возможность осуществления диффузионных процессов характеризуется коэффициентом диффузии D , который находится в следующем соотношении с абсолютной температурой T и энергией активации диффузии Q :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right), \quad (1.1)$$

где R – газовая постоянная; D_0 – константа уравнения, численно равная коэффициенту диффузии при $T = \infty$.

В аустените понижение температуры от 700 (зона перлитного превращения) до 450 °С (верхняя температура, при которой наблюдается прекращение диффузии атомов железа) приводит к уменьшению коэффициента диффузии железа примерно в 10^{16} раз. Это означает, что вероятность диффузионного перемещения атомов железа практически равна нулю. Поэтому при более низких температурах превращение аустенита в низкотемпературную фазу возможно каким-нибудь способом, для которого энергия активации перемещения атомов железа значительно меньше, чем энергия активации диффузионного процесса. Таким способом превращения является *сдвиговый процесс*.

2. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

2.1. Кристаллическая ориентировка при фазовых превращениях

При рассмотрении превращений в металлах и сплавах было замечено, что кристаллические структуры вновь образующихся и исходных фаз строго ориентированы друг относительно друга. Так, при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении железа плоскость (110) в решетке Fe_α параллельна плоскости (111) Fe_γ ; при перлитном превращении пластинки цементита и феррита закономерно направлены относительно решетки аустенита; при диффузионном насыщении Fe_α азотом частицы нитридов строго ориентированы в решетке феррита. Следует заметить, что во всех случаях типы исходной и вновь образующейся кристаллической решетки различны. При $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении в железе г. ц. к решетка аустенита превращается в о. ц. к. решетку феррита. Кроме того, при перлитном превращении решетка аустенита превращается в орторомбическую решетку цементита.

Исследование кристаллических решеток показало, что в них имеются комплексы атомов, взаимное расположение которых подобно. На рис. 2.1, *a* показана элементарная кристаллическая решетка γ -железа, в которой выделен комплекс атомов, лежащих в плоскости (111).

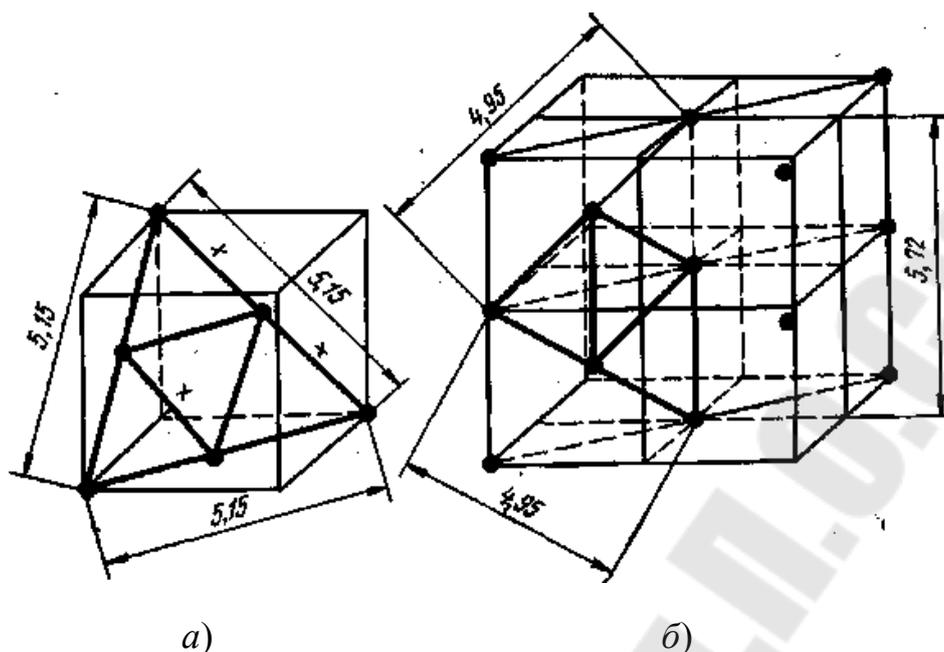


Рис. 2.1. Подобные кристаллографические комплексы атомов железа в г. ц. к. решетке аустенита (111) и о. ц. к. феррита (110)

Комплекс атомов, состоящий из шести атомов железа, образует равносторонний треугольник со стороной 5,15 А. Качественно подобный комплекс атомов можно выделить в кристаллической решетке α -железа (рис. 2.1, б), при этом атомы железа образуют равнобедренный треугольник со сторонами 4,95 А и основанием 5,72 А. Подобный комплекс атомов в феррите находится в плоскости (110). При $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ превращении в железе именно эти кристаллографические плоскости определяют взаимную ориентировку двух фаз (ориентировка по Курдюмову–Заксу).

2.2. Принцип ориентационного и размерного соответствия

На основании исследования большого числа случаев с позиций кристаллогеометрической связи между исходной и конечной структурой П. Д. Данков сформулировал принцип ориентационного и размерного соответствия.

Образование новой фазы происходит по плоскостям с подобной исходной и конечной фазами ориентации, т. е. расположением атомов, при условии достаточной размерной близости параметров этих двух фаз. Качественное подобие взаимного расположения атомов является первым условием необходимым, но недостаточным для образования новой фазы. Вторым условием является необходимость малых перемещений атомов, что определяется размерным соответствием.

Таким образом, ориентационное соответствие кристаллических решеток само по себе не определяет возможность превращения.

2.3. Расчет условий ориентированного роста новой фазы

Возможность использовать ориентировку исходной фазы или необходимость использовать независимую ориентировку определяется соотношением между энергией деформации решетки новой фазы и работой образования самостоятельного зародыша. Последнее предусматривает отсутствие ориентационной связи с исходной решеткой.

Энергетической мерой искажения кристаллической решетки, в связи с различием параметров исходной и вновь образующейся фазы, является энергия E двумерной деформации плоского зародыша. Пусть K_x – напряжение деформации, а dx – деформация по оси x ; K_y и dy – то же по оси y . Тогда

$$E = \int_{l_x}^{l_x + \Delta x} K_x dx + \int_{l_y}^{l_y + \Delta y} K_y dy = E_x + E_y, \quad (2.1)$$

где общая энергия деформации E для двумерного зародыша равна сумме энергии деформации по двум взаимноперпендикулярным направлениям E_x и E_y .

Конкурирующий процесс зарождения кристалла с независимой ориентировкой характеризуется по Гиббсу работой образования трехмерного зародыша A :

$$A = \frac{1}{3} \sum \sigma_i \cdot F_i, \quad (2.2)$$

где σ_i – свободная поверхностная энергия грани с площадью F_i .

Сопоставляя величины энергий из уравнения (2.1) и (2.2), можно определить предельные условия образования ориентационно связанной с исходным кристаллом новой фазы. Для этого разность размеров качественно подобных комплексов кристаллической решетки Δx и Δy должна быть такой, чтобы работа деформации кристаллической решетки E была меньше работы образования трехмерного зародыша с независимой ориентировкой. Таким образом, предельная энергия деформации для сохранения ориентированности E должна быть равна или меньше работы образования трехмерного зародыша A , т. е.

$$E_{\max} \leq A. \quad (2.3)$$

Если $E > A$, то образование ориентированной по исходной кристаллической решетке фазы невозможно. Энергетически более выгодным является образование независимого зародыша и его рост с образованием кристалла независимой ориентации.

2.4. Диапазон применения принципа ориентационного и размерного соответствия

Принцип ориентационного и размерного соответствия может быть использован не только при рассмотрении фазовых превращений, но и для случая осаждения на металлическую подложку кристаллического вещества извне. Это относится к кристаллизации на подложку из пара, раствора, расплава металлических и неметаллических кристаллических веществ, образовании защитных пленок, в том числе оксидных на поверхности металлов и т. п. Наибольший практический и теоретический интерес представляют два случая:

1. Образование на поверхности железа и некоторых его сплавов окислов защитной пленки типа шпинели.
2. Образование на металлической подложке метастабильных соединений.

2.5. Образование защитной оксидной пленки на поверхности металлов

При окислении железа и сталей на поверхности образуются оксиды различных типов. Нагрев при температурах выше $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию рыхлого и непрочного оксида FeO . Образование этого оксида не создает защитной от дальнейшего окисления пленки. Кислород продолжает проникать к неокисленной поверхности железа и, окисляя его, может превратить его частично или полностью в окалину.

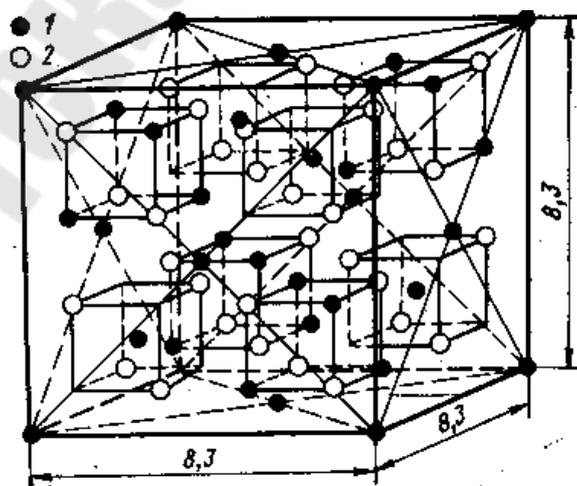


Рис. 2.2. Кристаллическое строение оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа шпинели:
1 – атомы железа; 2 – атомы кислорода

При низких температурах нагрева (ниже 300–400 °С) на поверхности появляются цвета побежалости, цвета, которые изменяются при повышении температуры в районе 200–300 °С от соломенно-желтого до синего. Специальная обработка при 400 °С называется *воронением*. Образующиеся при этом пленки оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ плотно прилегают к поверхности железа или стали и являются хорошей защитой против окисления во влажной атмосфере. Различие цветов пленки является результатом интерференции лучей видимого света, меняющегося при разной толщине оксидной пленки. При этом всегда образуется пленка оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ класса шпинели, кристаллическое строение которого показано на рис. 2.2. С помощью электронографического исследования выявлено, что плоскость (111) в решетке α -железа параллельна плоскости ($\sqrt{2}1\bar{1}0$) в решетке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Указанные решетки сопрягаются плоскостями кубов, ребра которых повернуты одно к другому на 45°. В этом случае соблюдено ориентационное и размерное соответствие, так как работа деформации кристаллической решетки меньше работы образования зародышей нового типа. Этот эффект использован для защиты от окисления при высоких температурах железа, стали и других сплавов. При этом повышение жаростойкости достигается введением легирующих элементов, в результате окисления которых образуются оксиды типа шпинели (типа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Оксиды с подобной кристаллической решеткой дают хром, алюминий и кремний (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2). К сплавам, используемым в качестве нагревательных элементов для печей, относятся фехраль (сплав железа с хромом и алюминием, стоек в работе при 1100 °С), нихром (сплав никеля с хромом, стоек при 1200 °С) и др.

2.6. Принцип ориентационного и размерного соответствия и образование метастабильных фаз

При окислении цинка на поверхности равновесный оксид ZnO не образуется, так как разница в параметрах решетки цинка и оксида ZnO составляет 20 %. При этом возникает неравновесная модификация ZnO, решетка которой почти идеально совпадает с решеткой металлического цинка. В этом случае энергия деформации неравновесной модификации E_n меньше энергии образования зародыша A_n с кристаллической решеткой, не связанной с решеткой цинка. В то же время энергия приспособления равновесной модификации ZnO больше энергии образования зародыша, поэтому координационная связь между Zn и ZnO должна отсутствовать.

Из этого примера следует очень важный для теории фазовых превращений в твердом теле вывод: *энергетическая выгодность превращения может привести к образованию неравновесной структуры в том случае, если координационная и размерная связь с метастабильной фазой может быть осуществлена с меньшими энергетическими затратами, чем это необходимо для образования стабильной структуры.*

Для рассмотренного случая это можно представить неравенством: $E_n < A_n < E_p$, где индекс n – относится к неравновесной, а индекс p – к равновесной структуре.

2.7. Принцип химического соответствия Я. С. Уманского

Принцип химического соответствия был предложен Я. С. Уманским в следующем виде: *при прочих равных условиях химический состав новой фазы должен минимально отличаться от состава исходной.*

Таким образом, механизм превращения, заключающийся в образовании фаз, подчиняется законам, заложенным в основу ориентационного и размерного принципов, а также принципа химического соответствия.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

3.1. Цель химико-термической обработки

Химико-термическая обработка заключается в диффузионном насыщении поверхностного слоя изделия различными элементами. Целью химико-термической обработки является *придание поверхностному слою определенных служебных свойств.* В этом случае сочетание качеств внутренней части изделия со служебными свойствами поверхностного слоя создает хороший комплекс эксплуатационных свойств.

В зависимости от вида насыщающего элемента и последующей термической обработки, диффузионное проникновение этого элемента формирует определенную структуру в поверхностном слое. В ряде случаев конечная структура образуется в процессе насыщения и последующая термическая обработка не применяется. Окончательная термическая обработка не проводится в тех случаях, когда формирование структуры поверхностного слоя происходит при весьма высоких температурах (например, диффузионное хромирование) или в результате химико-термической обработки образуются стойкие химические соединения (например, нитриды).

3.2. Элементарные процессы при химико-термической обработке

Химико-термическая обработка является сложным процессом. Она складывается из трех элементарных процессов, каждый из которых вносит решающий вклад в этот процесс. Первый из них протекает в объеме, окружающем обрабатываемый металл или сплав. Этот объем заполнен насыщающей средой, в которой происходит выделение насыщающего элемента в атомарном, или ионизированном состоянии. Следующим этапом является захват атомов поверхностью насыщаемого тела, это процесс сорбционного типа. Третий процесс заключается в диффузионном проникновении атомов насыщающего элемента в поверхностный слой изделия.

Рационально построенный режим химико-термической обработки представляет сбалансированное протекание всех трех процессов. Чрезмерная активность среды насыщения приводит к торможению процесса химико-термической обработки вследствие образования на поверхности изделия сплошного слоя насыщающего элемента. Это может наблюдаться в случае газовой цементации, когда чрезмерная активность насыщающей среды приводит к образованию сажистого слоя и прекращению диффузии атомарного углерода. Поэтому активность среды, характеризующаяся значением потенциала, должна соответствовать скорости диффузионного отвода атомов внутрь изделия.

Второй подпроцесс (адсорбции), заключающийся в захвате поверхностью атомов (ионов) из насыщающей среды, наименее изучен. Это связано с тем, что, по-видимому, на поверхности образуется одноатомный слой, исследования которого представляют большие экспериментальные трудности. Ясно одно, что поверхность насыщаемого изделия должна быть предельно очищенной от оксидов, жировых пятен и т. д. Без выполнения этого условия нельзя рассчитывать на однородность диффузионного насыщения по всей обрабатываемой поверхности.

Третий подпроцесс, заключающийся в диффузии насыщающего элемента в поверхностный слой, достаточно точно может быть описан количественно.

3.3. Диффузия при химико-термической обработке

Процессы диффузии и теплопроводности описываются одними и теми же уравнениями математической физики. Процессы диффузии характеризуют массоперенос, который, в зависимости от диффунди-

рующего элемента, выражается коэффициентом диффузии D . Теплоперенос описывается подобными же уравнениями, но процесс характеризуется температуропроводностью a . Коэффициент диффузии D и температуропроводность a имеют одну и ту же размерность, $\text{см}^2/\text{с}$.

В приложении к процессу диффузии (массопереносу) математическое представление дается законами Фика. Первый закон Фика показывает связь между массой продиффундировавшего вещества m и определяющими характеристиками:

$$dm = -DdF \frac{dc}{dx} d\tau, \quad (3.1)$$

где D – коэффициент диффузии, равный массе продиффундировавшего вещества m за единицу времени t через единицу площади поперечного сечения F при перепаде концентраций, также равному единице.

Влияние концентрации в начальный момент C_0 на концентрацию диффундирующего элемента C_x на глубине слоя x определяется интегральным выражением второго закона Фика:

$$C_x = C_0 \left[1 - \Phi \left(\frac{y}{2} \sqrt{D\tau} \right) \right], \quad (3.2)$$

где $\Phi \left(\frac{y}{2} \sqrt{D\tau} \right)$ – интеграл функции ошибок Гаусса.

Значение в скобках определяется при известной величине интеграла функции ошибок по специальной таблице. Тогда:

$$\Phi \left(\frac{y}{2} \sqrt{D\tau} \right) = 1 - \frac{C_x}{C_0}. \quad (3.3)$$

После определения по таблицам:

$$\frac{y}{2} \sqrt{D\tau} = K'. \quad (3.4)$$

Из уравнения (3.4) следует, что глубина слоя y с концентрацией C_x в зависимости от времени (рис. 3.1) и коэффициента диффузии, может быть определена по уравнению:

$$y = K \sqrt{D\tau}, \quad (3.5)$$

где $K = 2K'$.

Уравнение (3.5) позволяет определить глубину диффузионного слоя при постоянной температуре или постоянном времени химико-термической обработки.

При постоянной температуре коэффициент диффузии – величина постоянная. Тогда временная зависимость диффузионного слоя в изотермических условиях описывается параболической зависимостью:

$$y = K_1 \sqrt{\tau}. \quad (3.6)$$

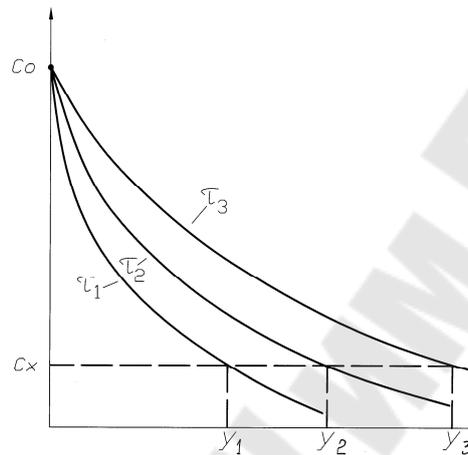


Рис. 3.1. Влияние продолжительности диффузии на распределение концентраций C диффундирующего элемента, y – глубина диффузионного слоя

В этом случае экспериментальные данные в координатах y и $\sqrt{\tau}$ должны укладываться на прямую. На рис. 3.2, *а* приведена параболическая зависимость y от τ для $K_1 = 4$. На рис. 3.2, *б* полученные данные в координатах $\sqrt{\tau} - y$ хорошо укладываются на прямую.

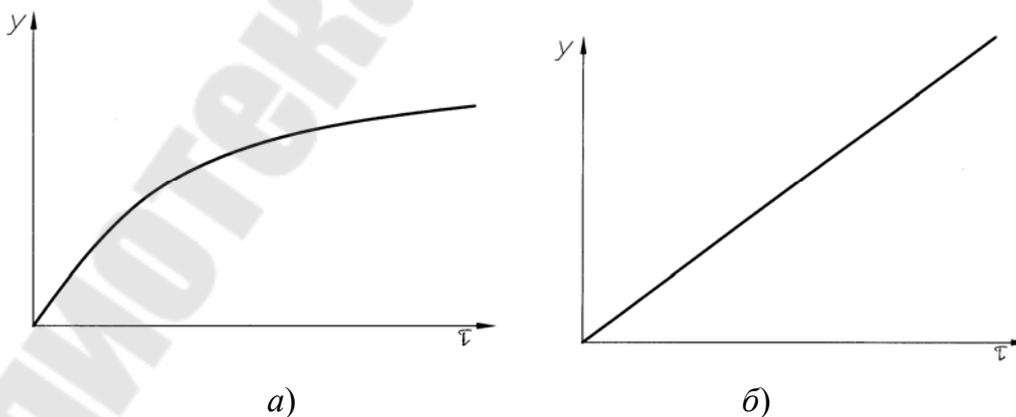


Рис. 3.2. Параболическая зависимость глубины диффузионного слоя y от времени τ (*а*) и линейное преобразование (*б*)

При постоянном времени τ глубина диффузионного слоя y является функцией температуры. Тогда уравнение (3.2) преобразуется следующим образом:

$$y = K'' \sqrt{D}. \quad (3.7)$$

Коэффициент диффузии D связан с температурой следующим уравнением:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right). \quad (3.8)$$

Тогда из уравнений (3.7) и (3.8) следует, что

$$y = K_2 \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right). \quad (3.9)$$

Для постоянного значения τ экспоненциальная зависимость глубины слоя от температуры показана на рис. 3.3, а. После логарифмирования имеем:

$$\ln y = \ln K_2 + \left(-\frac{Q}{2RT}\right). \quad (3.10)$$

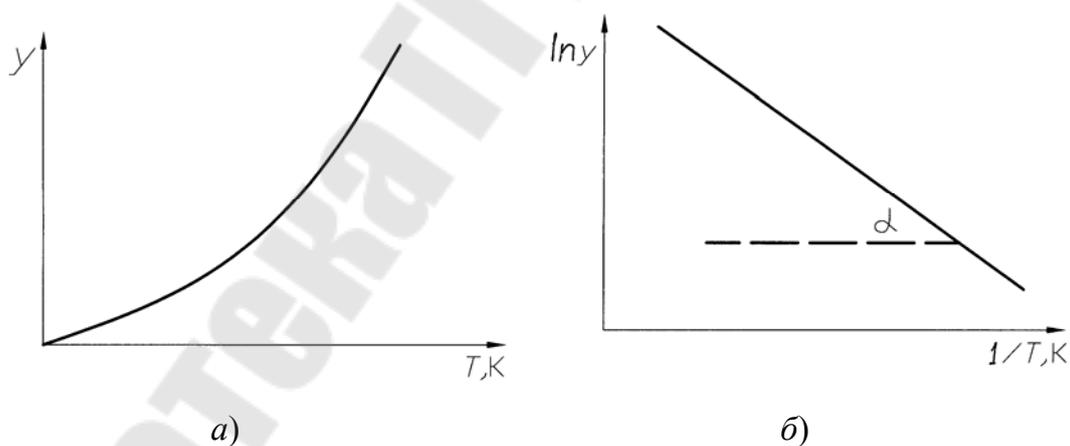


Рис. 3.3. Экспоненциальная зависимость глубины диффузионного слоя от температуры (а) и построение для определения энергии активации (теплоты) процесса диффузии (б)

Из уравнения (3.10) следует, что между $\ln y$ и $Q/2RT$ имеется линейная связь (рис. 3.3, б). При этом тангенс угла α равен $Q/2RT$, откуда

$$Q = 2R \operatorname{tg} \alpha. \quad (3.11)$$

В связи с простотой и высокой точностью измерения глубины диффузионного слоя при условии точности измерения и малых колебаний температуры, погрешность в определении теплоты диффузии Q оказывается допустимо малой. Следует отметить, что все приведенные выше уравнения действительны для постоянной в течение диффузионного насыщения поверхности концентрации C_0 .

Таким образом, глубина диффузионного слоя, в зависимости от времени насыщения при постоянной температуре, подчиняется параболическому закону. Зависимость от температуры для постоянного времени выдержки описывается экспоненциальной кривой. Так как химико-термическая обработка проводится в условиях, отличающихся от условий интегрирования дифференциальных уравнений диффузии. Эти зависимости не всегда пригодны для расчета по ним диффузионных констант.

Из уравнения (3.2) следует, что результаты диффузионного насыщения зависят не только от D и τ , но и от C_0 . На рис. 3.4 показано, что при прочих равных условиях ($D = \text{const}$, $\tau = \text{const}$), глубина проникновения диффузионного слоя увеличивается с повышением начальной концентрации C_0 на поверхности сплава при химико-термической обработке.

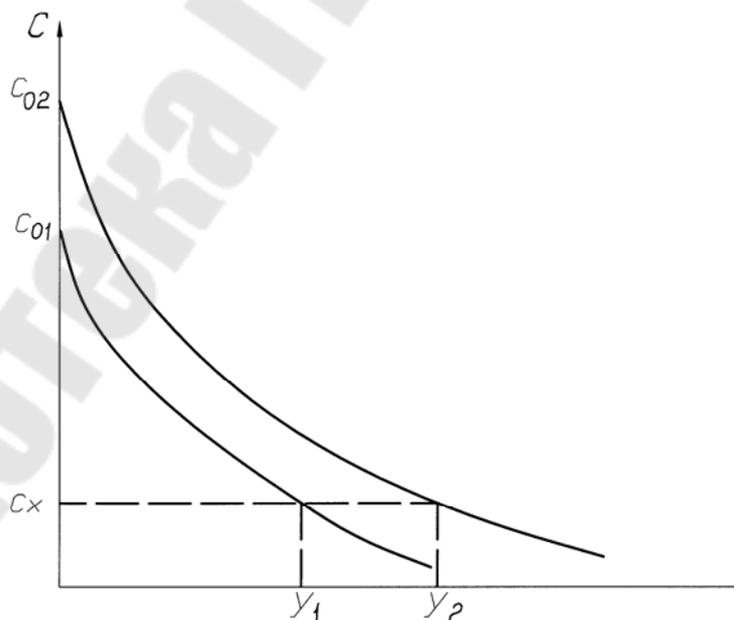


Рис. 3.4. Влияние концентрации на поверхности C_0 на глубину диффузионного слоя y

3.4. Влияние фактора фазового равновесия при образовании диффузионного слоя

Структура диффузионного слоя зависит от двух факторов. Первым фактором (и во многих случаях единственным) является стремление сплава при определенном составе диффузионного слоя образовывать равновесную фазу, соответствующую изотермическому разрезу диаграммы состояния. Вторым фактором – кинетический, связанный с различной скоростью роста фаз в диффузионном слое.

Самый простой способ образования новой фазы заключается в диффузионном насыщении твердого раствора. Этот процесс осуществляется вплоть до достижения предела растворимости насыщающего элемента в металле или сплаве.

Первичное образование в поверхностном слое твердого раствора объясняется достаточно просто. Образующийся на поверхности металла адсорбированный слой создает градиент концентрации, следствием чего является диффузия насыщающего элемента в приповерхностный слой. Дальнейшая диффузия во внутрь связана со стремлением к выравниванию состава. Этот процесс термодинамически оправдан, так как гомогенизация приводит к уменьшению запаса свободной энергии. В определенный момент наступает предельное насыщение приповерхностного слоя.

Дальнейшее повышение концентрации диффундирующего элемента в твердом растворе невозможно. Это обуславливается температурно-концентрационными условиями, которые описываются диаграммой состояния. Однако в этих условиях поступление атомов диффундирующего элемента в металл продолжается. Пересыщение твердого раствора должно приводить к образованию следующей по концентрации фазы. При насыщении аустенита углеродом это будет цементит; при насыщении азотом феррита это будет азотистый аустенит.

В основе современных представлений лежит флуктуационный процесс. В случае флуктуации концентраций первичное образование новой фазы определяется последующей перестройкой решетки в объеме критического зародыша. В случае флуктуации, связанной с перестройкой кристаллической структуры, также в объеме, равном критическому зародышу, образование новой фазы закрепляется диффузией атомов насыщающего элемента. В обоих случаях процесс развивается в зонах повышенной концентрации диффундирующих элементов, т. е. по границам зерен исходной структуры.

При образовании частиц новой фазы обязательным является соблюдение принципа размерного и ориентационного соответствия.

3.5. Влияние кинетики роста отдельных фаз при образовании диффузионного слоя

Во всех случаях диффузионного насыщения возникновение новой фазы в поверхностном слое связано с описанным выше параболическим законом временной зависимости. В соответствии с этим скорость роста слоя со временем непрерывно уменьшается. Это определяется дифференцированием уравнения (3.6):

$$V = \frac{dy}{d\tau} = K_1 \tau^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.12)$$

где V – скорость роста диффузионного слоя.

Из уравнения (3.12) следует, что с течением времени скорость роста фазового слоя замедляется. Если принять, что активность насыщающей среды при химико-термической обработке постоянна, то замедление роста диффузионного слоя приводит к повышению концентрации насыщающего элемента до предела, затем появляется новая фаза с большим содержанием этого элемента и т. д.

В том случае, если скорость роста фаз примерно одинаковая, то сохраняются все фазовые слои. Качественный состав диффузионного слоя соответствует изотермическому разрезу диаграммы состояния. Однако существенное различие в скоростях роста каждой фазы приводит к другим результатам.

При насыщении стали алюминием (процесс алитирования), в соответствии с диаграммой состояния железо – алюминий, в диффузионном слое должны присутствовать следующие фазы: AlFe ; Al_2Fe ; Al_3Fe . Однако исследование диффузионного слоя после алитирования показало, что последовательность фаз не соблюдается. Фазовый состав слоя меняется в зависимости от термического режима насыщения так, что некоторые фазы с промежуточной концентрацией алюминия отсутствуют. Таким образом, описанное в предыдущем разделе соответствие строения диффузионного слоя диаграмме состояния не является универсальным.

Последовательность образования фаз в диффузионном слое происходит в соответствии с их расположением на диаграмме состояния. Однако различие в кинетических характеристиках приводит к поглощению слоя одного интерметаллида более быстро растущим слоем следующей фазы (твердого раствора, химического соединения другого типа). В этом случае в зависимости от температуры и времени насыщения наблюдается строение диффузионного слоя, отличное от показанного диаграммой состояния.

3.6. Образование диффузионного слоя путем реакции и получения фаз стехиометрического состава

Описанные случаи связаны с существованием области гомогенности в каждом слое, когда превращение фаз объясняется достижением предельного насыщения и последующим превращением в новую. Однако существуют случаи, когда образующаяся фаза имеет точный стехиометрический состав и практически полное отсутствие области гомогенности (например, в случае насыщения железа или стали бором).

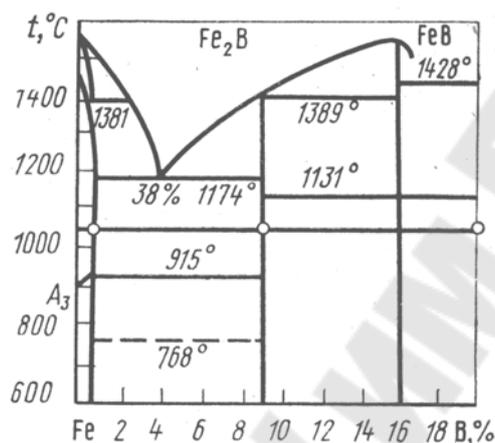


Рис. 3.5. Диаграмма состояния железо – бор

Борирование при 1050 °С приводит вначале к насыщению твердого раствора (выше A_3) и α -железа (ниже A_3). Затем образуется тетрагональный η -борид, содержащий 9 % В (Fe_2B). Дальнейшее насыщение приводит к образованию ϵ (эпсилон) – борида FeB (16 % В) с ромбической решеткой. Микрорентгеноспектральный анализ показывает постоянство состава каждого борида. В подобных случаях образование диффузионного слоя происходит путем прохождения реакции с получением химического соединения почти точного стехиометрического состава.

Механизм образования диффузионного слоя в этом случае таков: после насыщения α - или γ -твёрдого раствора (десятые доли процента) атомы бора образуют первый боридный слой (Fe_2B) флуктуационным способом. В этом случае флуктуации концентраций образуются на внешней границе слоя твердого раствора. По мере роста этого слоя скорость его образования замедляется. При постоянной активности насыщающей среды концентрация атомов бора оказывается достаточной для превращения борида Fe_2B в FeB . Отсутствие диффузии внутри фаз приводит к замедлению процесса образования слоя, несмотря на использование высоких температур. Так, борирование при 1000 °С в течение 24 ч приводит к образованию слоя в 0,6 мм.

3.7. Влияние легирования и фазового состава слоя после химико-термической обработки на характеристики диффузии насыщающих элементов

Легирование и фазовый состав слоя существенно влияют на результаты химико-термической обработки.

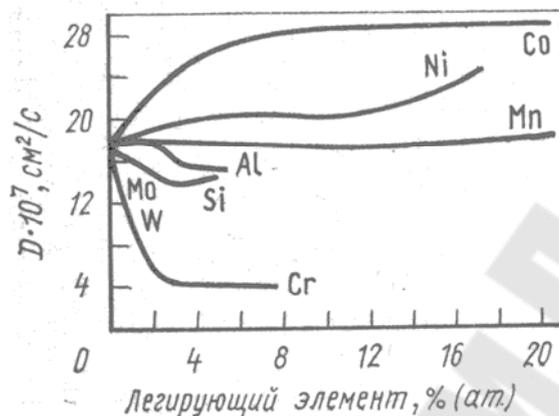


Рис. 3.6. Влияние легирующих элементов на коэффициент диффузии D углерода в аустените (0,4 % C; 1200 °C)

На рис. 3.6 показано влияние легирующих элементов на коэффициент диффузии углерода в аустените. Некарбидообразующие элементы (Co, Ni) повышают эту характеристику. Карбидообразующие, увеличивая силы связи углерода в кристаллической решетке, уменьшают значение D . Элементы, не вступающие во взаимодействие с углеродом (Si, Al) и поэтому препятствующие их диффузии, также снижают эту величину. Однако при рассмотрении влияния элементов на процесс химико-термической обработки (например, при цементации) необходимо учесть влияние легирования на граничные условия. Выше показано, что повышение начальной концентрации C_0 значительно усиливает эффект химико-термической обработки.

Все карбидообразующие элементы (Cr, Mn, W, Mo и др.) повышают концентрацию углерода в поверхностном слое и поэтому, несмотря на снижение диффузионной подвижности углерода, приводят к значительному ускорению процессов химико-термической обработки. В то же время некарбидообразующие элементы снижают значение C_0 и препятствуют химико-термической обработке – цементации.

В связи с этим при рассмотрении влияния легирования на результаты химико-термической обработки нельзя забывать об изменении концентрации диффундирующего элемента на поверхности металла и сплавов.

Влияние легирующих элементов на глубину y диффузионного слоя на примере азотирования показано на рис. 3.7. Все легирующие элементы с разной степенью интенсивности уменьшают эту глубину. Причиной этого является образование многофазного слоя. Таким образом, образование многослойного диффузионного слоя при азотировании вызывает замедление процесса насыщения вследствие увеличения энергии активации диффузии азота. Как правило, образование нитридной фазы при насыщении других металлов также приводит к увеличению Q . Поэтому получение при химико-термической обработке поверхностного слоя нитридной фазы задерживает интенсивность процесса, уменьшает глубину диффузионного слоя. Аналогичное влияние легирующих элементов наблюдается также при борировании, алитировании и других процессах.

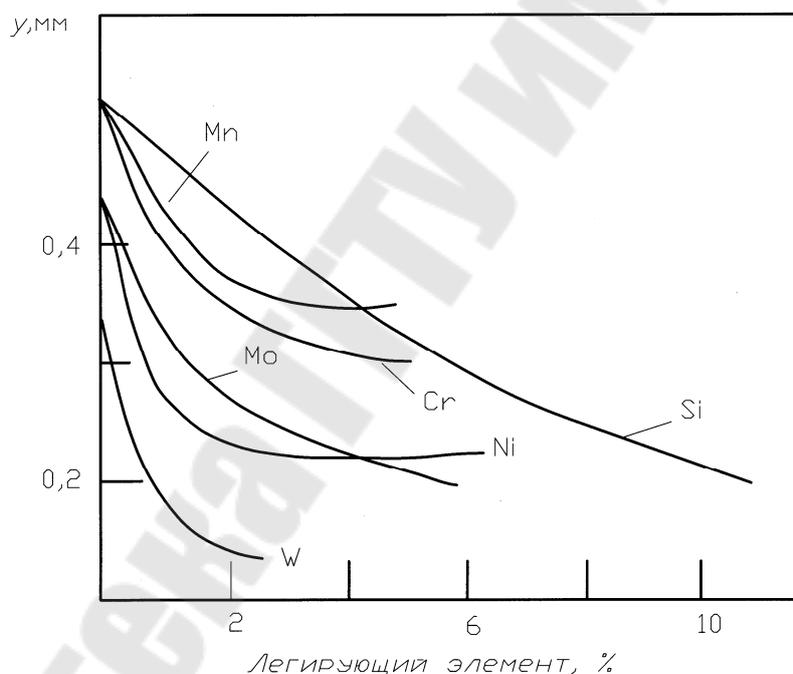


Рис. 3.7. Влияние легирующих элементов на глубину диффузионного слоя y при азотировании

Увеличение энергии активации диффузии при образовании химических соединений основного металла и насыщающего элемента является физической характеристикой затрудненности процесса насыщения. Необходимость легирования сплавов для изделий, подвергающихся химико-термической обработке, определяется требуемыми качествами поверхностного слоя, его эксплуатационными характеристиками.

4. ВИДЫ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

4.1. Методы химико-термической обработки

В промышленности применяют множество способов химико-термической обработки, различающихся диффундирующими элементами, 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 твёрдой, жидкой и газовых средах.

Атомы диффундирующего вещества поступают из твёрдого вещества в местах прямого контакта его с поверхностью изделия. Этот процесс мало эффективен, и применяют его редко. Обычно твёрдую среду используют для создания активной газовой или паровой фазы, из которой атомы поступают в изделие. Например, при цементации в твёрдом 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 «твёрдой 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, при цианировании стали) или непосредственно поступают из расплавленного металла (например, из расплава алюминия при диффузионном алитировании).

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 ($CrCl_2 + Fe \rightarrow Cr + FeCl_2$) и восстановления ($VCl_2 + H_2 \rightarrow V + 2HCl$).

Основываясь на физико-химической характеристике активной фазы, поставляющей диффундирующий элемент, предложена следующая классификация методов химико-термической обработки: насыщение из твёрдой фазы, насыщение из паровой фазы, насыщение из газовой фазы и насыщение из жидкой фазы.

Согласно этой классификации, цементацию стали в твёрдом карбюризаторе следует относить к методу насыщения из газовой фа-

зы, 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.

Каждый процесс химико-термической обработки может осуществляться разными методами (насыщение из газовой, паровой, жидкой или твёрдой фазы) и в самом разнообразном техническом исполнении.

4.2. Диффузионное насыщение неметаллами

Поверхностное насыщение стали углеродом, азотом, бором, кремнием или совместно этими элементами наиболее широко применяемые процессы химико-термической обработки.

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

4.3. Диффузионное насыщение металлами

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

4.4. Диффузионное удаление элементов

Удаление вредных примесей при нагреве в вакууме и других средах – это важная для ряда изделий разновидность химико-термической обработки. В основе её лежит диффузионный процесс перемещения атомов из сердцевины к поверхности изделия и удаления изделия с поверхности. Как правило, требуется сквозное удаление вредных примесей. Примером является обезводороживание титановых сплавов при нагреве в вакууме для предотвращения водородной хрупкости и повышения ударной вязкости.

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

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

5. АЛИТИРОВАНИЕ

5.1. Сущность и назначение процесса алитирования

Алитирование – процесс диффузионного насыщения поверхности металлов и сплавов алюминием с целью повышения жаростойкости, коррозионной и эрозионной стойкости. В настоящее время алитированию подвергают углеродистые и легированные стали, чугуны, жаростойкие и жаропрочные стали и сплавы, тугоплавкие металлы и сплавы на их основе, титан, медь и другие материалы.

Разработано много методов алитирования, однако промышленное применение нашли в основном три: алитирование в порошковых смесях, в ваннах с расплавленным алюминием или его сплавами и металлизация поверхности металлов и сплавов алюминием с последующим диффузионным отжигом. Остальные методы находятся в стадии промышленных или лабораторных разработок.

Насыщающий элемент – алюминий – является легкоплавким металлом и сам по себе не может быть защитой против окисления при высоких температурах и атмосферной коррозии. Однако в результате легкого окисления он образует оксид Al_2O_3 , который находится в хорошем структурном и ориентационном соответствии с железом и его сплавами. Слой Al_2O_3 образуют оксиды типа шпинели, кристаллическая решетка которой связана с кристаллической решеткой сплава железа. Температура плавления этого оксида около $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому при нагреве плотный и тугоплавкий слой Al_2O_3 представляет механическую преграду между кислородом атмосферы и сплавом. В связи с этим при нагреве до самых высоких температур окисления защищаемого сплава не происходит.

Насыщение поверхностного слоя алюминием осуществляется из твердой, жидкой и газообразной среды. При использовании твердой и газовой среды механизм насыщения практически одинаков.

5.2. Технология алитирования в порошковых смесях

Первые работы по разработке технологии этого метода были проведены Н. А. Минкевичем в 1927 г. В дальнейшем технологию метода уточняли многие исследователи, и он получил достаточно широкое распространение в промышленности.

Перед алитированием поверхность изделий необходимо полностью очистить от следов окалина, окислов, ржавчины, грязи и жира.

одготовка поверхности изделий – важная операция в технологическом процессе.

Основными компонентами порошковых смесей для алитирования являются:

– порошок алюминия или порошок ферроалюминиевого или ферроалюминиево-медного сплава (источник алюминия);

– порошок хлористого аммония или другого вещества (активатор процесса);

– порошок окиси алюминия или каолина (инертные добавки, предотвращающие спекание частиц порошка алюминия или ферросплавов).

Перед использованием окись алюминия желательно прокалить при 800–900 °С. Активаторы вводят в смеси незадолго до применения. Все компоненты смеси тщательно перемешивают. Ферроалюминий обычно содержит 35–60 % Fe; ферроалюминиевомедный сплав состоит из 37–47 % Fe, 2–4 % Си, остальное – алюминий с небольшими примесями марганца, кремния и др. Все компоненты порошковых смесей просеивают через сито с размером ячейки 0,4–0,5 мм.

Алитирование в порошковых смесях ведут в специальных контейнерах с плавкими затворами. Контейнеры изготавливают из 3–6 мм листовой жаростойкой стали, а также из углеродистых сталей, но в этом случае их нужно предварительно подвергнуть алитированию. По возможности контейнеры следует изготавливать соразмерно конфигурации самих изделий.

Упаковку изделий, подвергаемых алитированию, производят так же, как и при других процессах ХТО. Полые и трубчатые детали следует упаковывать вертикально. Это уменьшает деформацию изделий и обеспечивает выход газов из полости детали.

Контрольный образец кладут вместе с алитируемыми деталями.

В процессе алитирования происходит некоторое ослабление активности смеси, что приводит к снижению толщины слоя. Многократное использование смеси – одно из условий успешного внедрения метода.

Упакованные контейнеры загружают в печь и нагревают по заданному режиму. После окончания выдержки контейнеры с деталями охлаждают вместе с печью или на воздухе. Для снижения хрупкости алитированного слоя и повышения его толщины алитированные изделия иногда подвергают диффузионному отжигу при 900–1050 °С в те-

чение 4–5 ч. Толщина слоя при этом увеличивается на 20–40 % (в зависимости от режима отжига).

Влияние состава порошковой смеси, температуры и времени насыщения, а также режима последующего диффузионного отжига на толщину и свойства алитированного слоя изучено очень тщательно.

5.3. Технология алитирования в ваннах с расплавленным алюминием

Сущность процесса заключается в выдержке изделий в ванне с расплавленным алюминием или его сплавами при 700–850 °С. Время выдержки в зависимости от вида изделий можно изменять от нескольких секунд до десятков минут. Первые работы по алитированию этим методом выполнены в 1932–1933 г. Обладая преимуществом кратковременности насыщения и сравнительно низкой температурой, этот метод характеризуется и рядом недостатков: низкой стойкостью стальных тиглей, налипанием расплава и окисной пленки на поверхность обрабатываемых деталей, образованием хрупких интерметаллидных фаз. Для уменьшения хрупкости слоя в ряде случаев изделия после алитирования подвергают диффузионному отжигу.

Жидкий алюминий отличается высокой реакционной способностью и разрушает не только большинство металлов, но и ряд неметаллических материалов. Поэтому материал для ванн должен иметь высокую стойкость в расплавленном алюминии, а также достаточную механическую прочность, хорошую теплопроводность, термостойкость и другие свойства. Материалов, в полной мере удовлетворяющих этим свойствам, в настоящее время нет. Использование для ванн коррозионно- и жаростойких сталей и сплавов не дало положительных результатов. В результате избирательного растворения легирующих элементов эти стали нередко разрушаются быстрее, чем низкоуглеродистые (например, сталь 20).

Удовлетворительную стойкость в расплавленном алюминии имеет серый чугун СЧ 15-32, графит и карбид кремния.

Для получения качественного покрытия необходима надежная защита расплавленного алюминия и покрываемого изделия от окисления.

Зеркало ванны расплавленного алюминия защищают главным образом расплавленными флюсами, состоящими в основном из хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с небольшими добавками фторидов этих металлов.

Флюсы должны удовлетворять следующим требованиям: растворять и адсорбировать окислы, дегазировать расплав, обладать минимальной гигроскопичностью, не вступать в химическую реакцию с расплавом и футеровкой, иметь температуру плавления ниже, чем у алюминия, и при температуре алитирования плотность меньшую, чем алюминий. Для защиты поверхности расплавленного алюминия используют также защитные атмосферы.

Флюсы для защиты наносят и на изделия в виде водного раствора, а затем высушивают, либо заливают в расплавленном состоянии в отдельный сосуд, в который предварительно погружают изделия. В промышленных условиях флюсование – нетехнологическая операция, так как тонкий слой флюса может разрушаться при транспортировке изделий в ванны для алитирования. К отрицательным факторам относятся трудность удаления остатков флюсов с поверхности изделий, а также токсичность некоторых из них.

6. ХРОМИРОВАНИЕ

6.1. Сущность и назначение процесса диффузионного хромирования

Хромирование – это процесс диффузионного насыщения поверхностных слоёв сплава хромом.

Хромированию подвергают изделия, работающие:

- в условиях износа, в том числе кавитационного, и эрозии при низких и высоких температурах;
- под напряжением (или без него) при высоких и криогенных температурах в средах, вызывающих химическую коррозию;
- под напряжением (или без него) в средах, вызывающих электрохимическую коррозию;
- на усталость – механическую, термическую, коррозионную;
- в условиях действия магнитных и электрических полей.

6.2. Виды и технология диффузионного хромирования

В зависимости от физико-химических характеристик активной фазы (или среды), содержащей хром, различают четыре метода диффузионного хромирования: твердый, из паровой фазы, газовый и жидкий.

Твердый метод применяют тогда, когда упругость паров насыщаемого металла при температуре процесса меньше, чем у хрома.

Этот метод осуществляется при контакте твердых кусочков (или порошка) хрома с поверхностью изделия. Поступление элемента на поверхность изделия происходит через места контактирования взаимодействующих металлов.

Хромирование из паровой фазы проводят двумя способами: контактным и неконтактным. Благодаря возможности передачи вещества через паровую фазу неконтактный способ целесообразнее, так как при этом образуется более качественное покрытие, хотя глубина насыщения меньше. Наличие вакуума в данном случае необязательно. Роль вакуума сводится лишь к облегчению испарения и переноса хрома к обрабатываемой поверхности.

Газовый метод хромирования основан на взаимодействии газовой фазы, которая содержит хром, связанный в химические соединения, с поверхностью насыщаемого металла. В качестве активной газовой фазы служат различные галогениды хрома (CrCl_2 , CrF_2 , CrI_2 и др.). Газовый метод осуществляют контактным и неконтактным способами. При *контактном способе* газовая фаза, генерируясь в непосредственной близости от поверхности изделия, возникает в результате взаимодействия твердых фракций порошкообразного хрома с одним из галогидных газов (HCl , HF , HI , HBr и др.). При *неконтактном способе* изделия находятся в окружении одной только газовой фазы, содержащей галогенид хрома.

При *жидком методе* хромирования активной фазой, участвующей в передаче хрома к обрабатываемой поверхности, является расплав соли, содержащей хром, или расплав хрома. В первом случае на границе раздела металл – расплав соли происходит электрохимическая реакция, благодаря которой оказывается возможным процесс насыщения; во втором – насыщение осуществляется непосредственно из расплава жидкого металла.

Наибольшее распространение получили методы хромирования из паровой фазы (неконтактный) и газовый.

Хромирование из паровой фазы основано на явлении сублимации хрома при повышенных температурах. При 917°C хром испаряется, а при 1157°C он уже легко перегоняется.

Из-за малой упругости паров хрома процесс хромирования в паровой фазе протекает медленно. При проведении процесса в вакууме скорость его увеличивается. Вакуум не только предотвращает окисление изделий, но и способствует понижению температуры испарения хрома. В результате в рабочем пространстве повышается давление

паров хрома, что интенсифицирует процесс хромирования. Значительное преимущество вакуумного способа – возможность хромирования легкоокисляющихся металлов, например, титана, молибдена, вольфрама и др.

Так как упругость паров галогенидных соединений хрома намного выше упругости паров металлического хрома, хромирование из газовой среды протекает значительно активнее, чем из паровой или твердой фазы. Насыщение из газовой фазы более активно по сравнению с насыщением из жидкой фазы, поскольку в последнем случае требуется дополнительная затрата энергии на смачивание поверхности металла солевым раствором.

Метод хромирования из паровой фазы (за исключением вакуумного варианта) – наиболее простой и дешевый. Однако большая продолжительность и высокая температура процесса, а также плохое качество поверхности, особенно после хромирования контактным способом, не позволяют рекомендовать его для хромирования ответственных изделий. Значительно успешнее этот метод можно использовать для хромирования тугоплавких сплавов, так как качество покрытия в этом случае оказывается высоким.

При вакуумном способе хромирования эффективность ниже (необходима специальная аппаратура), но поверхность получается более высокого качества. Преимуществом вакуумного способа является также отсутствие необходимости в специальной хромирующей смеси, которая требуется, например, при газовом хромировании контактным способом. Однако вакуумный способ хромирования имеет ряд недостатков, ограничивающих его применение: высокую температуру процесса, малую производительность, трудность обработки крупногабаритных и полых деталей, неравномерность прогрева и др.

При неконтактном способе газового хромирования обрабатываемые изделия помещают в специальные контейнеры, заполняемые газообразными соединениями хрома. Необходимую для хромирования газовую среду можно создавать или в специальных форкамерах контейнера, или в непосредственной близости от обрабатываемых изделий. При контактном способе обрабатываемые изделия помещают в контейнер с порошкообразной смесью, способной при нагреве генерировать газообразные соединения хрома.

На основе этих двух способов разработаны различные варианты газового хромирования.

Смесь при контактном способе хромирования состоит из носителей хрома (хром, феррохром, хромистая руда, окись хрома и др.), веществ, предотвращающих спекание хромосодержащих частиц и прилипание их к поверхности изделий (окись алюминия, каолин, окись магния, песок, огнеупорная глина и др.), и солей, генерирующих при разложении и взаимодействии с хромосодержащими веществами активную газовую среду (NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I , NH_4F , BaCl_2 и др.). Основным источником атомов хрома – газообразное соединение CrCl_2 .

Порошок хрома, феррохрома или другого хромирующего вещества должен иметь зернистость 16-12. В качестве хромирующего состава можно использовать смесь 50 % FeCr + 43 % Al_2O_3 + 7 % NH_4Cl . Процесс ведут при 1050 °С и выдержке 6 ч. В результате толщина хромированного слоя составляет в среднем на армко-железе 0,1 мм и на стали, содержащей 0,8 % С, 0,025–0,03 мм.

Благодаря хорошему качеству изделий после хромирования, отсутствию технических трудностей при проведении процесса, его экономичности, возможности использования печного оборудования описанный способ хромирования нашел наиболее широкое распространение в промышленности.

При газовом хромировании в порошках в качестве активной добавки можно использовать фтористый аммоний. На дно контейнера помещают увлажненный фтористый аммоний (нейтральный или кислый) и порошкообразный хром, а затем изделия засыпают смесью из зерен гранулированного хрома и каолина. Процесс осуществляют в потоке водорода, аммиака или нейтральных газов при 1050–1100 °С. В течение 3 ч при 1050 °С на малоуглеродистой стали образуется слой толщиной 0,1 мм, а за 6 ч при 1100 °С – толщиной 0,25 мм. Концентрация хрома на поверхности железа превышает 50 %, а твердость хромированного слоя равна HV 200.

Проводят также хромирование с использованием йодистого аммония. Образующийся в реакционном пространстве газ – йодистый хром CrI_2 , будучи нестойким соединением, обеспечивает при охлаждении регенерацию всех производных йода и одновременно легкое высвобождение хрома. Благодаря этому эффективность хромирующей смеси сохраняется длительное время, чего не наблюдается при использовании бромидов или хлоридов, образующих устойчивые соли и поглощающих большое количество несвязанного металла. Кроме того, йодистые соли, в отличие от хлористых и бромистых, не гигроскопичны и не влияют на качество хромирующей смеси.

Порошковая смесь, применяемая в этом случае, состоит из 60 % FeCr, 38,8 % каолина и 1,2 % йодистого аммония.

В зависимости от марки стали хромирование данным способом ведут при 950–1100 °С. При таком режиме на низкоуглеродистой стали (0,3 % С) образуется слой толщиной 0,04–0,05 мм.

Из двух способов газового хромирования – неконтактного и контактного – второй наиболее прост и удобен для производства, а также обеспечивает высокое качество хромирования. Толщина слоя после хромирования контактным способом хотя и меньше, чем после неконтактного способа или жидкого метода, однако значительно превышает толщину слоя, полученного из паровой фазы. Качество поверхности при хромировании контактным способом намного выше, чем при насыщении жидким методом и из паровой фазы.

Неконтактный, а в ряде случаев и контактный способы газового хромирования, так же как и жидкий метод, позволяют управлять процессом насыщения сплавов, что является основным преимуществом этих методов. Однако необходимость применения в процессах таких газов, как водород и хлор, представляет несомненные технические неудобства в производственных условиях.

Неконтактный способ газового хромирования производителен, так как нагрев и охлаждение изделий происходят значительно быстрее, чем при использовании других методов, когда изделия нагреваются в малотеплопроводной хромирующей смеси. Кроме того, при хромировании неконтактным способом активность атомов хрома, образующихся в результате химических реакций, значительно выше, чем при насыщении другими методами, в том числе и газовым, что позволяет интенсифицировать процесс. Поэтому и толщина слоя после насыщения сплавов неконтактным газовым способом выше, чем в других случаях. Хотя хромирование таким способом и требует применения специальной аппаратуры, все же оно очень экономично. Недостаток неконтактного способа – трудность хромирования изделий с большим отношением длины к поперечному сечению. В этом случае слой распределяется по длине изделия неравномерно. Газовое хромирование неконтактным способом тугоплавких металлов и сплавов, например, на основе молибдена, вольфрама и ниобия, возможно только при избытке водорода, так как реакция замещения в этом случае не происходит. Но поскольку газовое хромирование таких сплавов контактным способом протекает очень медленно, то применяют неконтактный газовый способ, а также насыщение из паровой фазы.

В связи с большой продолжительностью хромирования сплавов контактным способом, а также другими его недостатками возникла необходимость в дальнейшем совершенствовании процесса. В последнее время был разработан ряд методов хромирования, основная цель которых интенсифицировать процесс, повысить его технологичность и экономическую рентабельность. Они основываются на применении нагрева ТВЧ, тлеющего разряда, разработке активных газовых сред, а также совершенствовании конструкций установок для газового хромирования.

Результаты хромирования жидким методом во многом зависят от условий смачиваемости поверхности стали солевым расплавом, состава, вязкости среды, реакций взаимодействия жидкого расплава с обрабатываемым металлом и т. д.

На смачиваемость поверхности стали солевым расплавом и, следовательно, на её способность удерживать атомарный хром существенно влияют температура ванны, движение тепловых потоков внутри её и др. Применение для хромирования изделий ванн с расплавленным металлом весьма ограничено в связи с высокой температурой плавления хромистых сплавов. Реализация жидкого метода хромирования оказалась возможной благодаря использованию различных солей хрома, прежде всего хлористых (CrCl_2 , CrCl_3).

Основные положения газового метода насыщения поверхности хромом справедливы и для хромирования в жидкой среде. Однако в последнем случае хромирование происходит только по реакции замещения. Галогенид хрома в жидком состоянии реагирует по обменной реакции с металлом изделия, в результате чего образуется хлорид металла изделия.

Жидкое хромирование, почти невозможное в среде соли CrCl_3 , успешно протекает в среде CrCl_2 или смеси этих двух солей. Скорость образования слоя зависит от скорости протекания реакции обмена и скорости диффузии хрома. Но так как скорость реакции обмена очень высока, основным фактором, определяющим скорость хромирования жидким методом, является скорость диффузии хрома.

При хромировании необходимо поддерживать высокую активность хлоридов хрома и низкую активность хлорида железа. С этой целью при насыщении стали в ванну с солевым расплавом обычно добавляют кусочки хрома или феррохрома. Это способствует образованию в ванне добавочных порций хлорида хрома.

Солевой расплав, состоящий из одних хлоридов хрома, отличается большой активностью, поэтому скорость насыщения стали хро-

мом в этом случае высока. Однако расплавленная соль CrCl_2 весьма интенсивно испаряется уже при $900\text{ }^\circ\text{C}$ вследствие повышения давления паров хлорида над поверхностью ванны. Поэтому применение расплавов высокой активности нерационально.

Жидкий метод хромирования ещё не нашел широкого применения, однако заслуживает внимания. Возможность управлять процессом диффузии, изменяя состав ванны, неоднократно использовать его и проводить процесс непрерывно, обрабатывать внутренние поверхности изделий, несложность технологических операций, высокое качество покрытий – всё это выгодно отличает жидкий метод хромирования от газового в порошках. Существенное достоинство жидкого метода состоит также в том, что он позволяет производить закалку малогабаритных изделий непосредственно из ванны, без повторного нагрева.

При выборе метода хромирования следует руководствоваться не только толщиной слоя, но и концентрацией хрома на его поверхности, качеством, равномерностью слоя, технологичностью процесса, удобством осуществления его, экономической рентабельностью и др.

7. СИЛИЦИРОВАНИЕ

7.1. Сущность и назначение процесса силицирования

В результате диффузионного насыщения поверхностных слоев кремнием (силицирование) повышается коррозионная стойкость, жаростойкость, твердость и износостойкость металлов и сплавов.

Силицирование железоуглеродистых сплавов имеет ограниченное промышленное применение из-за трудности получения беспористых слоев с высоким содержанием кремния на поверхности (11–13 %), обладающих чрезвычайно высокой кислотостойкостью. Слои кремнистого феррита имеют более низкую коррозионную стойкость.

Силицидные слои на молибдене и вольфраме защищают их от окисления при температурах до $1700\text{ }^\circ\text{C}$, на тантале до $1100\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$, на титане и цирконии до $800\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$.

7.2. Разновидности силицирования

Силицирование в порошкообразных смесях. В качестве «поставщика» кремния используют порошки различных кремнийсодержащих веществ: кремния, ферросилиция, карбида кремния, силикокальция. Для предотвращения спекания смеси, налипания порошков на обрабатываемые изделия и уменьшения активности смесей с целью получения беспористых слоев кремнистого феррита в насыщающие

смеси вводят до 80–90 % «инертных» добавок: окись алюминия, окись магния, измельченный шамот и пр. Активаторами служат галогениды (0,5–5,0 %) NH_4Cl , NH_3 , NH_4F , KF , NaF и др. Все компоненты насыщающей смеси должны быть хорошо просушены, измельчены и тщательно перемешаны в необходимом соотношении.

Тугоплавкие, легко окисляющиеся металлы часто подвергают вакуумному силицированию с засыпкой изделий порошком кремния марки KpO . При вакуумном силицировании сталей изделия засыпают смесью порошков кремния марки KpI и окиси алюминия в соотношении 1 : 1 (по объёму). Использование порошка кремния без окиси алюминия вызывает оплавление образцов. Вакуумное силицирование тугоплавких металлов и сталей производят при температурах 1200 °С и выше.

Перенос кремния на поверхность изделий при вакуумном силицировании осуществляется через паровую фазу и благодаря непосредственному контакту частичек насыщающего вещества с поверхностью изделия.

Газовое силицирование. Порошковые смеси можно использовать для газового неконтактного силицирования. Разработана технология силицирования стали в негерметичных контейнерах. Образцы располагают над реакционной смесью и отделяют от нее песчаным фильтром толщиной 5 мм. Компонентами смеси служат ферросилиций марки ФСi45 и 12 % NH_4Cl . Этот способ позволяет получить прочно связанный с сердцевиной слой при хорошем состоянии поверхности. В случае засыпки образцов реакционной смесью образуется пористый слой, легко отделяющийся от основного металла.

Для газового силицирования используют также тетрахлорид кремния SiCl_4 и моносилан SiH_4 . В первом случае применяют печи с газовым и электрическим обогревом (шахтные, камерные, ретортные, колпаковые и др.), подобные тем, которые используют для хромирования. Реторты для силицирования изготавливают из малоуглеродистых или жароупорных труб. В случае применения жароупорных сталей рекомендуется внутрь реторты вставлять стакан из малоуглеродистой стали, что способствует получению равномерных покрытий вследствие образования FeCl_2 при взаимодействии SiCl_4 с внутренними стенками стакана в зоне реакций.

В рабочее пространство печи (реторту) SiCl_4 подают либо пропуская водород, азот, аммиак, аргон или другого газ-носителя через сосуд с жидким SiCl_4 , либо пропуская газообраз-

ного хлора или хлористого водорода через реакционную камеру с кремнийсодержащими порошковыми материалами (кремний, ферросилиций, карбид кремния и др.).

При неконтактном способе газового силицирования изделия помещают в специальные контейнеры, которые заполняют четыреххлористым кремнием. При контактном способе изделия помещают в контейнер и засыпают порошкообразной кремнийсодержащей смесью, которая при взаимодействии с газообразным хлором или хлористым водородом генерирует тетрахлорид кремния.

Газовое силицирование с применением хлора или хлористого водорода производят в печах с вращающимися ретортами или в герметично закрытых муфелях. Соотношение массы ферросилиция (или карбида кремния) и обрабатываемых деталей составляет 1 : 10. Минимальный размер гранул кремния или ферросилиция равен 5 мм, оптимальный размер зависит от размеров реакционной камеры. Реторту заполняют обрабатываемыми изделиями и насыщающей смесью на 75–80 %.

После нагрева садки до заданной температуры в реторту, которая вращается со скоростью один оборот в 2–3 мин, подают из баллона хлор со скоростью, зависящей от размеров реторты.

По окончании процесса силицирования детали охлаждают вместе с печью до 100–200 °С в токе хлора с целью предотвращения окисления деталей, ферросилиция и карбида кремния, затем реторты выгружают из печи и освобождают от деталей. Детали кипятят в воде для очистки от хлорного железа.

Силицирование в среде SiCl_4 независимо от того, каким образом получена насыщающая среда, приводит к образованию слоя Fe_3Si с 12–16 % Si по всей толщине. На границе с сердцевиной концентрация кремния резко снижается. Скорость роста слоя Fe_3Si , а также его толщина, пористость, твердость и хрупкость зависят от состава газовой среды и длительности процесса насыщения. Образующиеся при насыщении в среде SiO_4 слои часто не равномерны по толщине, пористы и хрупки, плохо связаны с сердцевиной.

Электролизное силицирование. Насыщающими средами при электролизном силицировании служат силикаты щелочных металлов, часто с добавками хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов или других веществ, повышающих жидкотекучесть силикатов.

В производственных условиях для электролизного силицирования используют шахтные электрические и газовые печи, позволяющие получать заданную температуру.

Перед погружением в расплав приспособление с деталями просушивают над зеркалом ванны. Погружение следует производить плавно. После проверки надежности крепления приспособлений с деталями, электродов и правильности электрических соединений включают ток электролиза из расчета $0,1-0,2 \text{ А/см}^2$ поверхности обрабатываемых деталей.

В зависимости от состава используемого электролита насыщение проводят при $950-1100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $0,5-3 \text{ ч}$. По окончании процесса ток электролиза отключают, детали извлекают из расплава и подвергают непосредственной закалке или охлаждению на воздухе и промывке. Термообработку (закалку и отпуск) ответственных деталей следует проводить как самостоятельную операцию (с целью измельчения зерна и придания необходимых свойств сердцевине).

При изготовлении деталей следует учитывать, что в процессе силицирования происходит изменение размеров.

Жидкое безэлектролизное силицирование. Для такого силицирования используют расплавы на основе силикатов щелочных металлов с добавками кристаллического кремния, ферросилиция, силикокальция, карбида кремния и других активных восстановителей.

Процесс можно провести в печах любой конструкции, если размеры рабочего пространства достаточны для установки тигля. Однако удобнее всего тигельные печи-ванны.

Предварительно просушенный восстановитель вводят в расплав небольшими порциями, каждый раз тщательно перемешивая расплав. Детали загружают в расплав в связках или на специальных приспособлениях. Детали, вязальная проволока и приспособления не должны выступать над зеркалом ванны.

Процесс насыщения ведут при $900-1100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $2-10 \text{ ч}$. После окончания выдержки детали выгружают из ванны и подвергают непосредственной закалке или охлаждению на воздухе и отмывке.

Процесс жидкого силицирования сопровождается более или менее значительным газовыделением, поэтому ванны должны быть снабжены вытяжной вентиляцией с бортовыми отсосами.

Существенный недостаток жидких (электролизного и безэлектролизного) способов силицирования – необходимость применения силиката натрия. Промышленный силикат представляет собой кри-

сталлогидрат, который нужно тщательно обезвоживать; лучшие результаты дает применение специально выплавленного (из соды и песка в стекловаренной печи при 1400–1050 °С) силиката. Однако это значительно усложняет технологию наведения ванны. Кроме того, выплавленный стекловидный силикат необходимо хранить в герметичной таре во избежание поглощения им воды из атмосферы, так как введение в хлоридную ванну гидратированного или даже влажного силиката может привести к взрыву.

8. ЦЕМЕНТАЦИЯ

8.1. Сущность и назначение процесса цементации

Цементация – насыщение углеродом – древнейший процесс химико-термической обработки. Возникновение этого процесса связано с использованием для ковочного нагрева угля и неумышленного при этом насыщении поверхностного слоя углеродом.

Источником получения углерода для цементации является карбюризатор. В зависимости от агрегатного состояния карбюризатора цементация может быть газовой; цементацией из твердой фазы; цементацией из расплавленных карбюризаторов и, наконец, цементацией из паст. Карбюризатор при температуре насыщения должен выделять углерод в атомарном или ионизированном состоянии.

Процесс цементации стальных изделий назначается для повышения износостойкости и предела усталости. Для этого необходимо придать поверхностному слою высокую твердость и создать большие напряжения сжатия. Эти свойства получают после закалки и отпуска при 160–200 °С для уменьшения хрупкости закаленной стали. Поэтому закалка от температур, лежащих выше A_{c1} , приводит к образованию мартенситной структуры, удовлетворяющей обоим требованиям. Постепенный переход к пластической феррито-перлитной структуре сердцевины способствует получению оптимального сочетания свойств твердого поверхностного слоя, определяющего большую износостойкость и высокое сопротивление усталостному разрушению с вязкой сердцевиной, гасящей динамические нагрузки.

8.2. Способы цементации стали

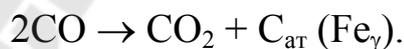
Процесс газовой цементации проводится в газовой насыщающей среде. Эта среда на основе CO – CO₂ содержит некоторое количество CH₄, H₂ и H₂O. Основные реакции, приводящие к выделению

углерода в активном состоянии, таковы: $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + [\text{C} \rightarrow \text{Fe}]$, $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + [\text{C} \rightarrow \text{Fe}]$.

Использование жидких карбюризаторов не изменяет принципиальную схему насыщения. Жидкие карбюризаторы чаще всего поступают в цементационную печь, где, при нагреве в отсутствие кислорода, подвергаются крекинг-пиролизу. Разложение образующих газовую среду углеводородов создает обычные для газовой цементации условия насыщения углеродом. Иногда для предварительной подготовки газовой среды нужного состава используют специальные установки.

Возможно также науглероживание путем погружения изделий в жидкие органические среды (например, керосин, синтин, бензол и т. д.). В этих случаях нагрев осуществляется использованием ТВЧ, пропусканием тока или электролизным нагревом изделия. При этом нагретый металл оказывается окруженным газовой «рубашкой», в которой происходят описанные выше процессы, приводящие к диффузии углерода в поверхностный слой. В случае электролизного нагрева вокруг изделия создается «тлеющий» разряд, который приводит к интенсификации процесса цементации.

Использование твердого карбюризатора не вносит существенных изменений в принципиальную схему насыщения. Несмотря на применение в качестве источника углерода твердых фаз типа древесного угля, последовательность реакций, предшествующих насыщению, показывает, что в этом случае, так же как и в предыдущих, насыщающий углерод получается из газовой среды. Классическая последовательность реакций такова:



Видно, что неизменным для цементации из твердой фазы условием является получение углекислого газа (из солей), последующая реакция между ним и углеродом угля с образованием угарного газа. Последний при температурах цементации разлагается с образованием углекислого газа и атомарного углерода, растворяющегося в аустените. Почти 100 лет тому назад Шодрон опытным путем показал, что контакт стали с углем в отсутствие окисляющего газа не приводит к появлению следов цементации при выдержках порядка тысячи часов. Таким образом, насыщению из твердой фазы предшествует обра-

зование газовой системы с обычным для описанных выше случаев способом образования атомарного углерода.

Для ускорения процесса цементации из твердой фазы желательнее создать газовую смесь из CO и CH₄. Для этой цели в смесь вводят до 25 % Fe, насыщенного водородом. Нагрев приводит к образованию углеводородов, благодаря чему скорость процесса возрастает в 1,5–2 раза.

Следует упомянуть, что для цементации могут быть использованы также расплавы, содержащие карбид кремния и пасты.

В результате цементации поверхностный слой низкоуглеродистой стали изменяет состав и структуру. Наибольшая концентрация углерода в поверхностном слое понижается до исходной для цементируемой стали от 1 до 0,2 % C. В соответствии с этим твердость немного понижается, так как структура изменяется от перлитоцементитной до перлитной, перлито-ферритной и ферритно-перлитной. Твердость цементованного слоя по сравнению с исходной структурой (75 % феррита и 25 % цементита) немного повышается. Однако непосредственно после цементации состояние поверхностного слоя не удовлетворяет требованиям эксплуатации деталей.

9. АЗОТИРОВАНИЕ

9.1. Назначение и виды процесса азотирования

Азотирование стали и чугуна заключается в насыщении поверхностного слоя изделий азотом. В зависимости от назначения этого процесса различают высокотемпературное и низкотемпературное азотирование. Эти два процесса имеют различное назначение. Низкотемпературное азотирование (ниже 600 °C) имеет целью повышение сопротивления износу и увеличения предела усталости, т. е. улучшения эксплуатационных характеристик изделий из стали и чугуна.

Высокотемпературное азотирование проводят при более высоких температурах (600–1200 °C); используют для повышения эксплуатационных характеристик ферритных и аустенитных сталей и тугоплавких металлов.

В промышленном производстве азотирование является последним этапом термической обработки. Поэтому необходимые структурные изменения в объеме изделия получают в результате предварительного улучшения, состоящего из закалки и высокотемпературного отпуска для получения структуры сорбита отпуска. Поэтому темпера-

тура азотирования не должна превышать температуру отпуска при улучшении.

Высокая твердость азотированного слоя способствует увеличению износостойкости. Как правило, азотируемые детали работают в условиях циклического напряжения, т. е. существенным является влияние азотирования на предел выносливости. В условиях получения диффузионного слоя высокой прочности с определенным уровнем напряжений сжатия следует ожидать увеличения предела выносливости. Это общее положение подтверждается экспериментально. Таким образом, при азотировании повышается предел выносливости в соответствии с изменением состояния поверхностного слоя. Однако неожиданным является в этом случае повышение конструктивной прочности. В отличие от гладких образцов, реальные детали характеризуются наличием концентраторов напряжений в виде надрезов, отверстий и т. д. Высокая конструктивная прочность в этом случае объясняется повышенной пластичностью, так как более высокое напряжение у концентраторов приводит к большой пластической деформации.

10. СОВМЕЩЁННЫЕ ПРОЦЕССЫ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

10.1. Совместное насыщение металлами

В промышленности широко распространены технологические процессы совместного насыщения поверхностных слоёв изделий различными металлами. Одновременное диффузионное насыщение несколькими металлами позволяет получить комплекс уникальных эксплуатационных свойств. Полученные в ряде случаев свойства не могут быть получены ни каким легированием стали в процессе выплавки.

Важным условием при совместном насыщении металлами является их совместимость, кинетические особенности и энергии активации диффузии.

Наиболее распространены процессы с совместным насыщением хромом, алюминием, вольфрамом и т. п.

10.2. Совместное насыщение неметаллами

Широко распространённым процессом диффузионного насыщения неметаллами является процесс одновременного насыщения углеродом и азотом. Насыщение в расплавленной соли называют *циани-*

рованием, а в газовой среде *нитроцементацией*. Соотношение углерода и азота в диффузионной зоне можно регулировать, изменяя состав среды и температуру процесса.

Цианирование сталей проводят в ванне, содержащей NaCN, при температуре 820–960 °С в течение 30–90 мин. При окислении цианистого натрия образуется атомарный азот и углерод.

Преимущества цианирования по сравнению с цементацией – значительно меньшая продолжительность процесса и более высокая износостойкость и коррозионная стойкость (благодаря азоту в поверхностном слое). Недостаток: использование ядовитых цианистых солей.

Нитроцементацию сталей, называют также газовым цианированием, проводят при температуре 850–870 °С в течение 2–10 ч в среде, содержащей аммиак и науглераживающий газ.

По сравнению с газовой цементацией нитроцементация имеет следующие преимущества: ниже температура процесса, и, следовательно, меньше рост зерна, выше износостойкость, меньше коробление деталей.

11. НЕТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

11.1. Нетрадиционные методы химико-термической обработки

В ряде случаев может быть применено насыщение такими металлами, как титан (титанирование), тантал (тантализация), молибден (молибденирование), ванадий (ванадирование), ниобий (ниобирование), бериллий (берилизация), кадмий (кадмирование), медь (меднение), фосфор (фосфатирование), сурьма (сурьмирование) и т. п.

Теория химико-термической обработки и её приложение к различным видам насыщения является основой для рассмотрения указанных выше методов, их интенсификации и получения в результате высоких эксплуатационных характеристик. Всё это может быть достигнуто путём правильного использования научных основ общей теории химико-термической обработки и её приложения к рассмотрению способов диффузионного насыщения поверхностного слоя металлов и сплавов.

11.2. Назначение процесса вольфрамирования

В связи с тем, что упругость паров вольфрама очень мала, насыщение сплавов вольфрамом осуществляют в основном двумя методами: твердым и газовым (технология процессов аналогична процессу хромирования).

При твердом методе вольфрамирования изделия помещают в герметизированный контейнер и засыпают порошком чистого вольфрама. Процесс ведут длительное время при 1200–1400 °С.

Газовое вольфрамирование неконтактным и контактными способами проводят в среде галогенидов вольфрама ($WC1_2$ или WF_6) в атмосфере водорода или нейтрального газа (аргона).

При газовом хромировании порошковым способом используются смеси, состоящие из порошка вольфрама, Al_2O_3 и NH_4Cl . Процесс осуществляют в среде водорода или вакуума.

Наиболее успешно газовое вольфрамирование происходит при наличии в газовой смеси $H_2 + HCl$, малых концентраций HCl (3–5 %). Скорость газового потока составляет 280 см³/мин, давление газовой смеси 1,5 кПа.

Установлено, что в зависимости от температуры вольфрамирования изменяются толщина, фазовый состав и микротвердость слоя на армко-железе.

Распределение фаз в слое не отвечает равновесному состоянию, соответствующему диаграмме состояния Fe – W, так как в структуре слоя фиксируется фаза Fe_7W_6 , а фаза Fe_2W с меньшей концентрацией вольфрама отсутствует.

При насыщении вольфрамом стали (в отличие от насыщения хромом, ванадием и ниобием) сплошной слой карбидной фазы на поверхности стали не наблюдается. В зависимости от режима вольфрамирования и содержания углерода в стали на поверхности возникает многофазная структура, состоящая в основном из твердого раствора, следов интерметаллида Fe_7W и двойного карбида Fe_2W_2C .

Отсутствие сплошного карбидного слоя объясняется малой устойчивостью хлоридов вольфрама (при 600 °С они диссоциируют), поэтому поверхностная концентрация вольфрама при температуре процесса оказывается низкой.

Так как диффузия углерода по направлению к поверхности происходит быстрее, чем диффузия вольфрама в сталь, поверхность прежде всего подвергается значительному обезуглероживанию.

В связи с тем что при вольфрамировании стали на поверхности не возникает карбидный слой, износостойкость её оказывается очень низкой, почти не отличающейся от стали до насыщения.

После газового вольфрамирования размеры изделий почти не изменяются. Жаростойкость железа и углеродистой стали при 900–1100 °С до и после вольфрамирования почти одинакова. После насыщения армко-железо и сталь 45 приобретают повышенную коррозионную стойкость в среде HCl. Несколько повышается она в H₂SO₄. В средах HNO₃, C₂H₄O₂ и H₂O₂ коррозионная стойкость стали 45 низкая.

11.3. Назначение процесса молибденирования

Молибденирование – насыщение металлов и сплавов молибденом – можно применять для повышения коррозионной стойкости и износостойкости.

Молибденирование осуществляют из газовой фазы в порошках на основе молибдена или ферромolibдена с добавками активатора или при продувке водородом, из паст и обмазок при скоростном электронагреве, из паровой фазы в вакууме при сублимации молибдена с молибденовых пластин, из газовой фазы в присутствии молибдена или ферромolibдена и смесей HCl + H₂, MoCl₅ + H₂, MoBr₅ + H₂ и Mo(CO)₆ – H₂ в расплаве Na₂MoO₄ и электроискровым способом.

При насыщении армко-железа в порошках на основе молибдена или ферромolibдена слой состоит из α-твердого раствора молибдена в железе. Увеличение температуры процесса до 1150–1300 °С с последующим медленным охлаждением вызывает выделение из α-твердого раствора ε-молибдена Fe₇Mo₆.

Введение 10–40 % порошка железа в смесь для молибденирования интенсифицирует процесс благодаря участию железа в химических реакциях на поверхности насыщаемых образцов. Порошок железа способствует также рафинированию поверхностного слоя образцов.

При насыщении стали 45 и чугуна СЧ21-40 в смеси из 47–78 % порошка молибдена, 50–20 % Al₂O₃ и 2–3 % NH₄Cl при 1000–1200 °С в течение 6 ч поверхностная зона образцов обезуглероживается и слой представляет собой α-твёрдый раствор молибдена в железе.

Микротвёрдость слоя на стали значительно выше, чем основного металла, и составляет 3200–4000 МПа.

11.4. Назначение процесса титанирования

Титанирование проводят с целью повышения коррозионной и кавитационной стойкости мало-, средне- и высокоуглеродистых сталей (нелегированной и легированной), а также поверхностной твёрдости и износостойкости двух последних видов сталей. В результате титанирования повышаются указанные и некоторые другие свойства (например, жаростойкость) цветных сплавов на основе меди, алюминия и др.

Титанирование проводят контактным газовым методом (в порошкообразных титансодержащих смесях с добавкой активаторов и в пастах), жидким (в расплавах солей электролизным и безэлектролизным способами), в паровой фазе (в вакууме) и газовым.

Для титанирования *контактным газовым методом* применяют смесь из 75 % Ti, 24 % Al₂O₃ и 1 % NH₄Cl или смесь из 75 % Ti, 20 % инертной смеси и 5 % катализатора. Различные детали успешно поддаются титанированию в смеси из 75 % порошка малоуглеродистого FeTi, 15 % CaF₂, 4 % NaF и 6 % HCl. Процессы ведут при 1000–1200 °С до 10 ч. Например, при насыщении в течение 8 ч при 1150 °С стали с 0,3 % С на ней образуется слой толщиной 300–500 мкм с концентрацией титана в тонкой поверхностной зоне до 80 %. В этой зоне слоя, по границам зёрен и внутри столбчатых зёрен располагается карбид титана, в результате чего поверхностная микротвёрдость достигает 22000–27000 МПа.

Чугун рекомендуется титанировать в порошкообразной смеси из 25 % Ti, 50 % MgO, 15 % Mg и 10 % MgCl₂.

Для титанирования с нагревом ТВЧ рекомендуется паста из 70 % FeTi и 30 % Na₃AlF₆. При скорости нагрева 50 °С/с, температуре 1150–1250 °С, выдержке 5–7 мин глубина титанированного слоя на армко-железе составляет ~70 мкм.

Титанирование в расплавах проводят электролизным и безэлектролизным способами. При электролизном титанировании используют растворимый титановый анод или ведут электролиз самого расплава. Насыщение проводят в электролите KCl – NaCl – TiCl₂ при концентрации TiCl₂ в пересчёте на титан – 5 %. TiCl₂ образуется в этом же расплаве заранее в результате взаимодействия титановой губки с TiCl₄. Электролиз ведут в атмосфере аргона. Растворимым электродом служит титановый тигель. Оптимальная плотность тока равна 0,1–0,3 А/см² в зависимости от температуры процесса, которая колеблется в пределах 800–900 °С. Толщина титанированного слоя

достигает нескольких десятков микрон, а толщина глубже расположенной диффузионной зоны – нескольких микрон.

Электролизное титанирование при отсутствии растворимого титанового анода проводят, например, в расплаве из 16 % K_2TiF_6 и 84 % $NaCl$. Анодом служит графит, над зеркалом ванны создается атмосфера аргона. Температура процесса 850–900 °С, плотность тока 95 А/дм², напряжение 3–6 В. При титанировании получается покрытие толщиной 0,02–0,075 мм. Этого достаточно для образования коррозионностойкой поверхности.

Безэлектролизное титанирование проводят в расплаве $NaCl$ или $NaCl + KCl$, в который вводятся порошок сплава титана, сильно загрязненного кислородом (TiO_x) (использование порошка чистого титана дает плохие результаты). Титанирование этим методом осуществляют, например, в расплаве из 90 % $NaCl$ и 10 % TiO_2 под защитой аргона. При насыщении таким образом стали 08 при температуре 950 °С и выдержке 4 ч общая толщина слоя составляет 75 мкм, из них верхняя зона слоя толщиной 10 мкм является интерметаллидом $TiFe_2$, а остальное – твёрдый раствор титана в α -железе; при 1000 °С общая толщина слоя равна 82 мкм и зона $TiFe_2$ 12 мкм, при 1050 и 1100 °С соответственно 0,20 и 0,3 мм.

Внедряемая в производство отечественная технология *газового титанирования* с целью получения на стали слоя из карбида титана отличается простотой и взрывобезопасностью. Сущность метода заключается во взаимодействии при пониженном давлении (10^{-1} Па) при температуре около 1000 °С титановой губки или титанового порошка с парами четыреххлористого углерода, в результате чего образуются хлориды титана.

Термодинамический расчёт показал, что основными реакциями карбидообразования при этом являются на первом этапе реакции взаимодействия хлоридов титана $TiCl_2$, $TiCl_3$ и $TiCl_4$ с углеродом, содержащимся в аустените. Железо выполняет роль катализатора реакций взаимодействия хлоридов с углеродом. После того как вся поверхность стали покроется карбидом титана, дальнейшее его образование происходит благодаря взаимодействию низших хлоридов титана с углеродом, диффундирующим из подложки к поверхности через слой карбида титана. Образующиеся при этом высшие хлориды титана взаимодействуют с титановой губкой и восстанавливаются до низших хлоридов, которые опять взаимодействуют с углеродом подложки.

Таким образом, в замкнутом объёме муфеля обеспечивается непрерывное протекание круговых реакций, аналогичных тем, которые идут при цементации стали в «твёрдом карбюризаторе» или при циркулярном способе алитирования или хромирования.

При титанировании с использованием $TiCl_4$ вместо CCl_4 толщина карбидного слоя получается немного меньше, а глубина частичного обезуглероживания подложки, происходящего в результате отсасывания углерода в карбидное покрытие, примерно в 2 раза больше. Это доказывает, что углерод из насыщающей смеси также частично участвует в образовании карбидного слоя.

Поверхностная микротвёрдость слоя изменяется в зависимости от нагрузки на индентор, от толщины покрытия и состава подложки. По мере увеличения содержания в стали хрома усредненная микротвёрдость слоя при малой его толщине несколько увеличивается (сказывается повышенная твердость подложки), а максимальные её значения, наоборот, снижаются. Последнее, по-видимому, объясняется образованием на этих сталях титанхромистых карбидов.

Максимальное значение микротвёрдости при нагрузке 2,0 Н достигается при толщине слоя 14–17 мкм, когда он не продавливается пирамидой. Однако дальнейшее увеличение толщины слоя приводит к заметному снижению его микротвёрдости. Это объясняется уменьшением содержания углерода в поверхностной зоне слоя вследствие затруднённости его диффузии.

Термообработка после титанирования во многих случаях необходима для создания под тонким карбидным слоем твёрдой подложки. Поэтому для титанирования, проведённого с целью повышения износостойкости, пригодны лишь некоторые легированные стали, не только отличающиеся пониженным температурным коэффициентом объёмного расширения, что необходимо для предотвращения образования трещин в карбидном слое и его отслаивания, но и обладающие хорошей закаливаемостью, благодаря чему при охлаждении муфеля на воздухе после окончания титанирования сталь приобретает твердость HRC 56-61.

Температура закалки титанированных сталей не должна превышать 800 °С при времени нагрева не более 30 мин и даже при этих условиях часть образовавшегося карбидного слоя переходит в окисел.

Структура, фазовый и химический составы титанированного слоя зависят главным образом от состава стали и содержания в ней

углерода, влияющего на степень развития процесса карбидообразования, а также от метода, режима насыщения.

Титанирование резко повышает гидроэрозионную стойкость стали и чугуна в морской воде.

Стойкость пуансона из стали X12M, предназначенного для изготовления из стали 08 сухарей клапана автомобильного двигателя ЗИЛ, повысилась после титанирования в 4–6 раз, а резьбовых калибров из той же стали в 6–10 раз.

Стойкость опытных матриц свертки ролика из стали X12M после титанирования оказалась на 30 % выше стойкости серийных матриц, изготовленных из металлокерамического твердого сплава ВК8.

Титанированием удалось повысить в 7–20 раз стойкость некоторых деталей текстильных станков (гребёнки, глазки, нитепроводники и др.), быстро изнашивающихся при трении о льняную нить.

Титанирование можно применять для повышения долговечности деталей, изготавливаемых из обычных низкоуглеродистых сталей и цветных металлов и сплавов (меди, латуни, бронзы, силумины), работающих в условиях коррозии, кавитации и в агрессивных средах.

Важная область применения этого процесса – инструменты для холодной деформации металлов: для вытяжки, гибки, выдавливания, штамповки, прессования и калибровки. Стойкость инструментов после титанирования в несколько раз выше, чем серийных (без покрытий). Эти инструменты предпочтительно изготавливать из высокохромистых сталей X12, X12M, X12Ф1, которые имеют пониженный температурный коэффициент объёмного расширения и высокую закалываемость при охлаждении муфеля на воздухе после окончания процесса газового титанирования.

В единичных случаях можно заменять инструменты и детали, изготовленные из твёрдых металлокерамических сплавов, на детали из сталей типа X12 с последующим титанированием.

Большие перспективы имеет титанирование инструментов из спеченных металлокерамических твердых сплавов: многогранных неплетачиваемых резцовых пластин, фильер и др.

11.5. Назначение процесса танталирования

Танталирование – процесс насыщения сталей и сплавов танталом. Его применяют для повышения износо- и коррозионной стойкости и с целью создания на жаропрочных никель-хромовых сплавах

барьерного слоя, препятствующего рассасыванию наносимого затем алитированного слоя.

Танталирование можно осуществлять в порошках на основе тантала с добавками активатора или в среде водорода и осаждением из газовой фазы.

Танталированный слой состоит из соединения Fe_2Ta , под которым расположен α -твёрдый раствор тантала в железе.

На поверхности средне- и высокоуглеродистых сталей образуется карбид тантала с микротвёрдостью ~ 15000 МПа.

Пластичные беспористые слои образуются при насыщении в смесях, содержащих 10, 17 и 30 % порошка тантала. Оптимальным является следующий состав смеси, %: Ta 17; Ni 4; Cr 4; NH_4Cl 0,4; Al_2O_3 – остальное. При увеличении содержания тантала в смеси от 17 до 30 % его концентрация в слое повышается от 9,7 до 12,7 %.

Активность смеси значительно повышается при удалении с поверхности порошка окисной пленки Ta_2O_5 . Для этого порошок промывают в 5%-ном растворе HCl в течение 3 ч, затем дистиллированной водой, обрабатывают 2,5%-ным раствором HF в течение 15 мин, опять промывают дистиллированной водой и сушат при 100–120 °С в течение 3 ч.

В результате танталирования при 1100 °С в течение 3 ч в активированной смеси указанного оптимального состава образуется слой толщиной 28 мкм с концентрацией тантала в поверхностной зоне 40 %.

При отсутствии в смеси порошков никеля и хрома толщина слоя снижается до 12 мкм, а содержание тантала в поверхностной зоне слоя – до 10,4 %. Полученный в смеси оптимального состава слой на сплаве ЖС6К состоит из фазы Ni_3Ta на поверхности, под которой расположен α -твёрдый раствор тантала в легированном никеле.

Микротвёрдость покрытия равна 2600 МПа.

11.6. Назначение процесса бериллизации

Защита от высокотемпературной коррозии бериллизированных материалов обеспечивается благодаря образованию плотного, хорошо выдерживающего тепловые удары окисного слоя, основной составляющей которого является прочная тугоплавкая окись бериллия.

Насыщение бериллием из паровой фазы или твердым методом обычно осуществляют при остаточном давлении 6,5–10² Па либо нагрев проводят в атмосфере аргона, водорода и других инертных газов.

Газовой средой может служить также смесь $\text{H}_2 + \text{BeI}_2$ (температура испарения $\text{BeI}_2 - 400\text{ }^\circ\text{C}$), образующаяся при продувке насыщающего пространства водородом, либо пары BeI_2 , образующиеся в вакууме.

При бериллизации металлов и сплавов необходимо принимать соответствующие меры предосторожности на всех этапах исследования и использования бериллидных слоёв.

Жидким методом бериллидные слои можно получать из расплавов солей (электролизным и безэлектролизным способами) и из расплавов металлов. Этот метод позволяет повысить скорость формирования бериллидных слоёв, снизить температуру насыщения, что очень важно при обработке никеля, меди и алюминия.

Электролизную бериллизацию можно проводить в расплаве из одного или нескольких фторидов щелочных металлов (до 70 %) и фтористого бериллия (30 %). Анодом служит бериллиевый стержень. Температура ванны составляет $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$. Катодная плотность тока $0,1\text{--}1,0\text{ А/дм}^2$. Расстояние между анодом и катодом равно $25\text{--}50\text{ мм}$. Насыщение проводят в вакууме или печи с инертной газовой средой. Некоторое упрощение процесса электролизной бериллизации достигается использованием электролита, состоящего из 50 % NaF и 50 % $2\text{ BeO} \cdot 5\text{ BeF}_2$. Сталь и никель в такой ванне насыщают при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, медь – при $900\text{ }^\circ\text{C}$, алюминий – при $550\text{ }^\circ\text{C}$. Иногда применяют расплав на основе BeCl_2 и NaCl .

При жидком безэлектролизном насыщении обрабатываемый металл должен быть электроположительнее бериллия или его сплавов в используемом электролите. Бериллизацией в расплавах солей с добавками порошка бериллия при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере был получен на меди за 1 ч слой толщиной 10 мкм , на титане и стали Ст3 за 9 ч – слой толщиной 35 и 50 мкм соответственно.

Жидким методом бериллизацию проводят в расплаве, в котором транспортной средой служит кальций. В расплав вводят 15 % Be . Насыщение ведут при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. В этих условиях на стали 12Х18Н9Т получается слой толщиной 70 мкм .

Бериллизированные слои на меди, латуни и малоуглеродистой стали с целью улучшения прочностных характеристик подвергают закалке и последующему старению. В результате повышается их стойкость против истирания и твердость до $\text{HV } 250\text{--}300$. Закалка бериллизированной меди с $800\text{ }^\circ\text{C}$ и последующее старение при $300\text{ }^\circ\text{C}$ повышают твердость слоя HV от 230 до 485. Температура старения бериллизированных сталей $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Высокие теплофизические характеристики бериллидных слоёв позволяют применять бериллизацию для защиты изделий от воздействия расплавленных металлических сред, в частности, для защиты деталей из стали 12Х18Н9Т в потоке лития, деталей из чугуна и стали в расплавленном алюминии. Бериллизации зачастую подвергают турбинные лопатки из сплава ЖС6К, требующие повышенной жаростойкости, кокили и детали литейных форм для литья алюминиевых сплавов, деталей, работающих в различных коррозионных средах, винты кораблей, сопла реактивных двигателей, детали космических конструкций, ядерной техники.

11.7. Назначение процесса ниобирования

Ниобирование сплавов осуществляют тремя методами: твердым, газовым и жидким.

Наибольшее применение имеет газовый метод, поскольку он позволяет получить более качественную поверхность. Жидкое ниобирование ведут в ваннах путем электролиза расплава состава $\text{KaNbF}_6 + \text{NaCl}$ в защитной атмосфере. Газовое ниобирование в среде $\text{H}_2 + \text{HCl}$ производят преимущественно неконтактным способом (в среде галогенидов ниобия), так как контактный способ менее эффективен. В качестве галогенидов ниобия применяют соли состава NbCl_2 , NbCl_5 .

Ниобирование сплавов осуществляют тремя методами: *твердым, газовым и жидким*.

Характер изменения концентрации ниобия соответствует чередованию фаз в зоне диффузии армко-железа и стали. Ниобирование не приводит к существенному изменению размеров и массы изделий. Высокая микротвёрдость карбидного слоя при наличии в нём высоких остаточных напряжений способствует высокой износостойкости ниобированной стали.

Жаростойкость ниобирования армко-железа и стали при 900–1100 °С в течение 100 ч почти такая же, как до насыщения.

Ниобированная сталь отличается повышенной коррозионной стойкостью в H_2SO_4 и NaCl . Однако ниобирование почти не влияет на коррозионную стойкость железа и стали в среде HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ и H_2O_2 .

12. ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ИЗ ОБМАЗОК

12.1. Назначение процесса диффузионного насыщения в обмазках

Используемые в промышленности методы химико-термической обработки (ХТО), иногда неприемлемы применительно к крупногабаритным деталям и технологической оснастке. В этом плане заслуживают особого внимания процессы диффузионного насыщения с помощью обмазок, обеспечивающих химико-термическую обработку и защиту от окисления лишь рабочих поверхностей крупногабаритных изделий в процессе высокотемпературных выдержек в нагревательном оборудовании, применяющемся для термической обработки. Однако, несмотря на то что обмазки и могут быть использованы в качестве материалов для ХТО, процессы диффузионного насыщения достаточно надёжно протекают при соблюдении определённых условий: использовании герметичных контейнеров, защитных обмазок, быстром нагреве, непродолжительной выдержке в окислительной атмосфере.

Наиболее перспективным является создание обмазок, компоненты в которых фиксируются в жёстком, не текучем при нагреве каркасе. Основную роль при насыщении в данном случае играет постоянно генерирующаяся в порах обмазки газовая фаза, транспортирующая атомы диффундирующих элементов к насыщаемой поверхности со всего объёма диффузионно-активной среды.

Очевидно, что основой каркасной обмазки должны быть компоненты с высокой температурой плавления (значительно большей, чем температура ХТО). Кроме того, в обмазке должны присутствовать добавки, способствующие образованию газообразных соединений, диссоциация или диспропорционирование которых обеспечивает создание на насыщаемой поверхности активных атомов одного или нескольких диффундирующих элементов.

12.2. Особенности использования процессов диффузионного насыщения в обмазках

Несомненным достоинством ХТО с использованием обмазок является возможность осуществления упрочнения рабочих поверхностей изделий практически любой формы и габаритов без использования специального оборудования. При этом используя обмазки различных составов, можно изменять свойства поверхностных слоев из-

делий, одновременно защищая их от окисления и обезуглероживания. Существенно повышая долговечности изделий из сплавов на основе железа за счёт диффузионного насыщения с помощью обмазок можно ожидать в случае, если основные причины их выхода из строя – изнашивание, разгар, поверхностное разрушение в следствие контакта с агрессивной средой.

Чтобы выбрать метод насыщения для повышения стойкости инструмента, необходимо детально изучить условия его эксплуатации. Если в процессе изнашивания инструмент испытывает динамические воздействия, необходимы процессы, обеспечивающие формирование диффузионных слоев, обладающих наряду с повышенной твердостью невысоким фактором хрупкости. В диффузионных боридных покрытиях такого типа должна содержаться минимальная доля борида FeB. В связи с этим для повышения долговечности рабочих деталей горячепрессованных, а также вырубных штампов из углеродистых и низкоуглеродистых сталей, целесообразно применение боросилицирования, бороалитирования, боромарганцирования, борохромирования. Данные виды покрытий могут использоваться и для оснастки, работающей в условиях циклически изменяющихся температур в сочетании с высоким изнашиванием. Это в первую очередь относится к металлоформам для получения отливок из черных и цветных металлов.

В тех случаях, когда детали металлоформ выходят из строя по причине разгарообразования, целесообразно обеспечить получение на их рабочих поверхностях диффузионных слоев на основе алюминия. Эти виды диффузионных покрытий наряду с высоким сопротивлением термической усталости обладают повышенной стойкостью в ряде расплавов, например, на основе алюминия, а также высоким сопротивлением высокотемпературному окислению.

Для повышения стойкости гибочных, вытяжных, формовочных, чеканочных штампов целесообразно использовать методы диффузионного насыщения, обеспечивающие повышенное сопротивление изнашиванию за счёт формирования легированных карбидообразующих элементов диффузионных слоев на основе боридов железа.

Высокотвердые диффузионные покрытия на основе боридов железа практически исключают окончательную механическую обработку рабочих поверхностей упрочняемых изделий. В связи с этим в необходимых случаях следует учитывать неизбежные изменения размеров обрабатываемых деталей, как за счёт диффузионного упрочнения, так и за счёт объёмных структурных преобразований, которые имеют ме-

сто при термообработке. Такие изменения, как правило, прямо пропорциональны толщине диффузионных покрытий и почти не зависят от марки стали. Изменения размеров деталей за счёт увеличения объёма материала происходят вследствие мартенситного превращения при закалке и в основном обусловлены химическим составом стали.

Так как изделия, подвергаемые ХТО, в большинстве своём не подвергаются окончательной термообработке, при изготовлении инструмента необходимы данные об изменении состояния их поверхности.

Следует отметить, что поверхности диффузионно-упрочнённых изделий могут быть подвергнуты дополнительной механической обработке с использованием алмазного или эльборового абразива.

12.3. Технология использования обмазок при химико-термической обработке

Разработка составов для диффузионного насыщения из обмазок позволила создать технологический процесс упрочнения инструмента, в основе которого – совмещение нагрева под закалку с химико-термической обработкой. Он включает следующие операции: подготовка рабочих поверхностей к упрочнению; нанесение обмазки на упрочняемые участки поверхности; диффузионное насыщение в процессе нагрева под термообработку (закалку, нормализацию, отжиг); охлаждение (скорость охлаждения зависит от требуемых свойств металлической основы изделий); очистку поверхностей от остатков обмазки; контроль качества упрочнения.

Совмещение диффузионного насыщения из обмазок с нагревом и выдержкой под традиционную термическую обработку сокращает общую длительность производственного цикла. Кроме того, обмазка обеспечивает защиту поверхностей от окисления и обезуглероживания при длительных высокотемпературных воздействиях печной среды. В результате исключаются операции окончательной механической обработки, необходимые для удаления обезуглероженного поверхностного слоя пониженной твёрдости.

Вопрос о возможности использования совмещённого технологического процесса решается для каждого конкретного случая с учётом следующих требований: точность получаемых деталей, качество структуры основы, свойства получаемого поверхностного слоя и его поведение в условиях эксплуатации. Особенно перспективными для изготовления в диффузионно-упрочнённом варианте являются гибочные, вытяжные, чеканочные штампы холодного деформирования металлов и сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ворошнин, Л. Г. Борирование промышленных сталей и чугунов : справ. пособие / Л. Г. Ворошнин. – Минск, 1981. – 205 с. : ил.
2. Блантер, М. Е. Теория термической обработки : учеб. для вузов / М. Е. Блантер – Москва : Metallurgy, 1984. – 328 с.
3. Новиков, И. И. Теория термической обработки металлов : учебник / И. И. Новиков. – 2-е изд. – Москва : Metallurgy, 1974. – 400 с.
4. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : справочник / Г. В. Борисёнок [и др.]. – Москва : Metallurgy, 1981. – 525 с.
5. Геллер, Ю. А. Материаловедение / Ю. А. Геллер, А. Г. Рахштадт. – Москва : Metallurgy, 1984.
6. Ляхович, Л. С. Материаловедение / Л. С. Ляхович. – Минск : Выш. шк., 1985.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ДИФФУЗИОННЫЕ И БЕЗДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	4
1.1. Классификация процессов термической обработки.....	4
1.2. Диффузионные и бездиффузионные превращения.....	7
1.3. Механизм диффузионного и бездиффузионного превращений.....	9
2. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ.....	11
2.1. Кристаллическая ориентировка при фазовых превращениях.....	11
2.2. Принцип ориентационного и размерного соответствия.....	12
2.3. Расчет условий ориентированного роста новой фазы.....	13
2.4. Диапазон применения принципа ориентационного и размерного соответствия.....	14
2.5. Образование защитной оксидной пленки на поверхности металлов.....	14
2.6. Принцип ориентационного и размерного соответствия и образование метастабильных фаз.....	15
2.7. Принцип химического соответствия Я. С. Уманского.....	16
3. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	16
3.1. Цель химико-термической обработки.....	16
3.2. Элементарные процессы при химико-термической обработке.....	17
3.3. Диффузия при химико-термической обработке.....	17
3.4. Влияние фактора фазового равновесия при образовании диффузионного слоя.....	22
3.5. Влияние кинетики роста отдельных фаз при образовании диффузионного слоя.....	23
3.6. Образование диффузионного слоя путем реакции и получения фаз стехиометрического состава.....	24
3.7. Влияние легирования и фазового состава слоя после химико-термической обработки на характеристики диффузии насыщающих элементов.....	25
4. ВИДЫ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	27
4.1. Методы химико-термической обработки.....	27
4.2. Диффузионное насыщение неметаллами.....	28
4.3. Диффузионное насыщение металлами.....	28
4.4. Диффузионное удаление элементов.....	28

5. АЛИТИРОВАНИЕ	29
5.1. Сущность и назначение процесса алитирования.....	29
5.2. Технология алитирования в порошковых смесях	29
5.3. Технология алитирования в ваннах с расплавленным алюминием	31
6. ХРОМИРОВАНИЕ	32
6.1. Сущность и назначение процесса диффузионного хромирования	32
6.2. Виды и технология диффузионного хромирования	32
7. СИЛИЦИРОВАНИЕ	38
7.1. Сущность и назначение процесса силицирования	38
7.2. Разновидности силицирования	38
8. ЦЕМЕНТАЦИЯ.....	42
8.1. Сущность и назначение процесса цементации	42
8.2. Способы цементации стали	42
9. АЗОТИРОВАНИЕ.....	44
9.1. Назначение и виды процесса азотирования	44
10. СОВМЕЩЁННЫЕ ПРОЦЕССЫ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	45
10.1. Совместное насыщение металлами	45
10.2. Совместное насыщение неметаллами	45
11. НЕТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	46
11.1. Нетрадиционные методы химико-термической обработки.....	46
11.2. Назначение процесса вольфрамирания	47
11.3. Назначение процесса молибденирования	48
11.4. Назначение процесса титанирования	49
11.5. Назначение процесса танталирования.....	52
11.6. Назначение процесса бериллизации	53
11.7. Назначение процесса ниобирования.....	55
12. ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ИЗ ОБМАЗОК.....	56
12.1. Назначение процесса диффузионного насыщения в обмазках	56
12.2. Особенности использования процессов диффузионного насыщения в обмазках.....	56
12.3. Технология использования обмазок при химико-термической обработке	58
ЛИТЕРАТУРА.....	59

Учебное электронное издание комбинированного распространения

Учебное издание

ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДЕТАЛЕЙ ОБОРУДОВАНИЯ И ОСНАСТКИ

Пособие

**по одноименной дисциплине
для студентов специальности 1-36 01 05
«Машины и технология обработки
материалов давлением»
заочной формы обучения**

Автор-составитель: **Урбанович** Александр Маркович

Редактор

Н. Г. Мансурова

Компьютерная верстка

Н. В. Широглазова

Подписано в печать 20.12.06.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.

Ризография. Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 3,59.

Изд. № 230.

E-mail: ic@gstu.gomel.by

<http://www.gstu.gomel.by>

Издатель и полиграфическое исполнение:

Издательский центр

Учреждения образования «Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого».

ЛИ № 02330/0133207 от 30.04.2004 г.

246746, г. Гомель, пр. Октября, 48, т. 47-71-64.

