Хіміко-термічна обробка

Хіміко-термічна обробка (ХТО) об'єднує операції хімічного і термічного впливу з метою цілеспрямованої зміни складу, структури та властивостей поверхневого шару сталі. Здійснюють ХТО дифузійним шляхом, насичуючи поверхню деталі відповідним елементом (C, N, Al, B, Cr, Si тощо) в атомарному стані з оточуючого середовища при високій температурі.

Основні технологічні параметри ХТО: температура; тривалість насичення. Основні процеси: дисоціація; адсорбція; дифузія.

Дисоціація — це розпад молекул насичуючого середовища та утворення активних атомів дифундуючого елемента. Утворення активних атомів може відбуватись у насичуючому середовищі біля поверхні або безпосередньо на поверхні металу. Ступінь розпаду молекул речовини (%) називається ступенем дисоціації.

Адсорбція (сорбція) — складний і нестаціонарний процес поглинання поверхнею металу активних атомів насичуючого елемента, протікає на границі розділу середовище — поверхня металу. При збільшенні тиску насичуючого середовища кількість адсорбованих атомів збільшується.

Дифузія — процес проникнення насичуючого елемента вглиб металу. Характеризує її коефіцієнт дифузії (Д), який дорівнює кількості речовини, що продифундувала через площу $1\ cm^2$ за $1\ c$ при перепаді концентрації по обидві сторони площадки, що дорівнює одиниці (і має розмірність cm^2/c). Оскільки хіміко-термічна обробка за своєю фізичною природою є дифузійним процесом, прискорити його можна за рахунок підвищення температури.

Види ХТО класифікують відповідно до певного насичуючого елемента і агрегатного стану насичуючого середовища (карбюризатора). Основними видами ХТО є дифузійне насичення вуглецем — цементація, азотом — азотування, азотом і вуглецем одночасно — ціанування та нітроцементація, дифузійна металізація алюмінієм — алітування, хромом — хромування. Залежно від агрегатного стану насичуючого середовища (твердий, рідкий, газоподібний) розрізняють процеси газової цементації, газового азотування і нітроцементації, цементації у твердому карбюризаторі, рідкого ціанування, борування.

Цементація

Цементація — це поверхневе насичення низьковуглецевої сталі (0,1...0,25 %) або легованих сталей (типу 18ХГТ, 15ХФ, 20ХГР, 12ХНЗА, 20ХН та ін.) вуглецем з метою одержання високої твердості поверхні та в'язкої серцевини виробів. Насичуючі суміші (карбюризатори), багаті на вуглець, можуть бути у твердому, рідкому і газоподібному стані. При призначенні режимів цементації (температура, час) враховують хімічний склад сталі та умови експлуатації деталі.

Для цементації у твердому карбюризаторі використовують суміші деревного вугілля у вигляді зерен розміром 3 - 7 мм (75 - 90 %) з вуглекислими солями (10 - 25 %) барію або натрію. Дифузійне насичення виробів здійснюють у засипці карбюризатора в герметизованому об'ємі при температурі вище 900 °С протягом кількох годин. Присутність малої кількості кисню сприяє утворенню оксиду вуглецю за реакцією: $2C+O_2=2CO$, який, контактуючи з залізом, розпадається з утворенням CO_2 і атомарного вуглецю $2CO \rightarrow CO_2+C_{at}$.

Добавки вуглекислих солей активізують карбюризатор, збагачують насичуючу атмосферу оксидом вуглецю в цементаційному контейнері: $BaCO_3+C\rightarrow BaO+2CO$.

Швидкість цементації при 950 °С складає 0,1 мм/год. Цей вид цементації застосовують не часто.

Для цементації у рідкому стані деталь, що підлягає обробці, занурюють у розплави солей (наприклад, NaCN, KCl, BaCl $_2$,SiC) при 930 - 950 °C. У розплавленій суміші солей сталі насичуються вуглецем за рахунок виділення атомарного вуглецю.

Найпоширеніший спосіб газової цементації — з використанням метану СН₄, пропану, оксиду вуглецю СО тощо - зводиться переважно до двох реакцій: CH₄↔2H₂+C_{ат}; 2CO↔CO₂+C_{ат}.

Основні карбюризатори газової цементації — природний, генераторний та світильний гази. Цей процес здійснюють при 900 - 950 °C, при цьому у 2 - 3 рази скорочується час навуглецьовування, зростають можливості регулювання й контролю за процесом.

За глибину цементації умовно приймають відстань від поверхні деталі до половини зони, у структурі якої спостерігається приблизно однакова кількість перліту та фериту (1-2 мм). Вміст вуглецю у цементованому шарі визначає межа його розчинності в аустеніті за даної температури (лінія SE діаграми Fe — Fe $_3$ C). Зазвичай цементацію здійснюють за температур, вищих A_3 , оскільки в α -залізі вуглець майже не розчиняється. Оптимальний температурний інтервал цементації $900-950\,^{\circ}$ C. Рекомендований середній вміст вуглецю в шарі повинен відповідати складу евтектоїдної сталі ($0,85\,\%$ C), а у зовнішньому шарі — не перевищувати $1,1-1,2\,\%$. У разі перевищення цієї кількості утворюється сітка вторинного цементиту, що призводить до крихкості цементованої сталі. Нормальну структуру цементованого шару за умов повільного охолодження після насичення характеризує плавне зниження вмісту вуглецю. Біля поверхні ($0,8-1,1\,\%$ C) цементований шар має перлітно-цементитну структуру (так звану евтектоїдну зону), далі — евтектоїдну зону з вмістом вуглецю приблизно $0,8\,\%$ з перлітною структурою і, нарешті, доевтектоїдну зону (вміст вуглецю менше $0,7\,\%$) з ферито - перлітною структурою, яка поступово переходить у вихідну структуру низьковуглецевої сталі.

Після цементації вироби піддають термічній обробці - гартуванню та низькому відпуску. Цим забезпечується утворення структури дисперсного високовуглецевого мартенситу поверхні, подрібнення зерна серцевини і зняття внутрішніх напружень. Цементація, гартування і низький відпуск надає виробам високої поверхневої твердості та зносостійкості, а також підвищення ударної в'язкості серцевини. Залежно від хімічного складу вихідної сталі твердість поверхні після такої обробки має становити 58 - 62 HRC, а серцевини – 20 - 35 HRC.

Азотування

Азотування — це процес дифузійного поверхневого насичення сталевих виробів азотом у газоподібному або рідкому середовищі. Температурний діапазон азотування становить 470 - 600 °C. Відповідно до діаграми Fe-N залізо і азот утворюють кілька фаз: α -фаза — азотистий ферит (вміст азоту при 20 °C становить приблизно 0,015 %, при 591 °C — 0,1 %); γ' —фаза - твердий розчин на основі нітриду заліза Fe₄N (5,6 - 5,95 % N₂); ϵ -фаза — твердий розчин на основі нітриду Fe₂N (8 - 11,2 % N₂); γ —фаза - твердий розчин азоту в γ -залізі (існує вище температури евтктоїдного перетворення 591 °C).

Отримані при азотуванні шари складаються з поверхневої нітридної зони та дифузійного підшару (зони внутрішнього азотування), що забезпечують широкий діапазон фізико-механічних властивостей азотованих виробів. Залежно від умов експлуатації виробів розрізняють азотування для підвищення поверхневої твердості, зносостійкості, утомної міцності та азотування для підвищення корозійної стійкості.

Азотування для підвищення поверхневої твердості проводять при 500..520 °С протягом 24 - 90 год, вміст азоту в поверхневому шарі біля 10 - 12 %, глибина насичення 0,3 - 0,6 мм, твердість 1000 - 1200 HV. Для підвищення твердості та зносостійкості використовують спеціальні сталі, до складу яких входять елементи, що утворюють нітриди (CrN, MoN, AlN), наприклад сталь 38ХМЮА. Для підвищення втомної міцності звичайні леговані сталі азотують з нітридоутворюючими елементами.

Підвищення корозійної стійкості досягають азотуванням деталей з різних сталей (переважно з вуглецевих). Оскільки немає потреби у високій твердості, то температуру процеси вибирають високою (600 - 700 °C), а тривалість азотування складає від 15 хв до 10 год. на поверхні виробів утворюється тонкий шар (0,01 - 0,03 мм) ϵ -фази високої корозійної стійкості.

Азотування здійснюють на готових виробах після остаточної термічної обробки. Оптимальною структурою для азотування є сорбіт, який зберігається у серцевині виробів і після ХТО, забезпечуючи її підвищену в'язкість і міцність. Тому деталі перед азотуванням піддають зміцнюючій термічній обробці — гартуванням з високим відпуском. Процес азотування також застосовують і при обробці виробів з високоміцних чавунів і титанових сплавів.

Ціанування і нітроцементація

Насичення поверхні виробів одночасно вуглецем і азотом в розплавлених ціаністих солях (NaCN, KCN) називають ціануванням, а в газовому середовищі — нітроцементацією. Співвідношення вуглецю і азоту в дифузійній зоні можна регулювати, змінюючи склад середовища та температуру процесу. Розрізняють низькотемпературне (540 - 560 °C), середньотемпературне (820 - 860 °C) та високотемпературне (920 - 960 °C) ціанування. За підвищених температур поверхня насичується вуглецем більше ніж азотом, тобто процес наближається до цементації. Після такого насичення вироби піддають гартуванню з низьким відпуском. Поверхневий шар після високотемпературного ціанування містить 0,8 - 1,2 % C і 0,2 - 0,3 % N. У разі ціанування при середніх і низьких температурах вміст азоту в дифузійному шарі відповідно зростає. Негативним явищем ціанування є отруйність ціанових солей та висока вартість процесу.

Нітроцементацію (газове ціанування) сталей здійснюють в ендотермічній атмосфері, до якої додають аміак. Розрізняють високотемпературну (800 - 870 °C) та низькотемпературну (560 - 580 °C) нітроцементацію. Глибина насичення залежить від температури та тривалості (2 - 15 год) процесу. Порівняно з газовою цементацією нітроцементація має такі переваги:

- низька температура процесу;
- менше зерно;
- менша деформація та короблення;
- підвищена корозійна стійкість;
- стійкість проти спрацювання.

Дифузійна металізація

Дифузійна металізація — це процес, під час якого відбувається насичення поверхні сталевих виробів різними металами. Процес насичення алюмінієм називають алітуванням, хромом — хромуванням тощо. Розрізняють дифузійну металізацію у твердих, рідких і газоподібних середовищах.

Металізаторами твердої металізації служать сплави заліза з високим вмістом потрібного елемента (хрому, алюмінію, кремнію) — феросплави з добавками хлористого амонію. Внаслідок реакції металізатора з HCl або Cl₂ утворюється летюча сполука хлору з

металом, яка при контакті з поверхнею металу дисоціює з утворенням вільних атомів насичуючого елемента. Якщо вироби занурюють у розплавлений метал, то відбувається рідка металізація, газова ж металізація відбувається у газових середовищах — хлоридах різних металів. Оскільки, на відміну від вуглецю і азоту, атоми металів утворюють із залізом тверді розчини заміщення, дифузія відбувається значно повільніше, а дифузійні шари утворюються у десятки й сотні разів тоншими. Це не сприяє значному поширенню процесів дифузійної металізації у зв'язку з тривалістю процесу та необхідністю застосування високих температур (1000 - 1200 °C). Проте дифузійна металізація дає змогу одержувати вироби зі звичайних вуглецевих сталей з високою жаростійкістю (хромування, алітування, силіціювання) до температур 1000 - 1100 °C або з високою твердістю до 2000 НV (борування) і стійкістю проти спрацювання.

Хіміко-термічна обробка чавуну

Азотування. Для азотування використовують переважно сірі чавуни, леговані хромом, нікелем, молібденом та іншими нітридоутворюючими елементами, а також високоміцний чавун. Азотування чавунів роблять для підвищення твердості до 600 - 1000 НВ, зносостійкості та корозійної стійкості в газовому середовищі. Процес здійснюють при 550 - 580 °C, тривалість (50 - 70 год) залежить від потрібної глибини азатованого шару, далі деталі охолоджують з піччю. Сірі чавуни попередньо відпалюють при 950 - 1000 °C протягом 4 - 12 год для розпаду цементиту. Для надання металевій основі після відпалу високих механічних властивостей чавун гартують від 800 - 850 °C у маслі з короткочасним відпуском при 600 °C.

Перспективним є процес азотування у тліючому розряді. Таке азотування значно підвищує стійкість за умов тертя і зношування, утомну міцність при знакозмінному вигині. Дифузійний шар, що утворюється при цьому, не крихкий і добре скріплений з дифузійним підшаром.

Алітування. Насичення виробів з чавуну алюмінієм здійснюють для підвищення жаротривкості. Застосовують такі самі режими, як і за обробки сталей. Найбільш поширене алітування чавуну в порошкових сумішах фероалюмінію протягом 2 - 6 год при 950 - 1050 °C після повільного нагрівання (до 500 °C). Після алітування вироби охолоджують з піччю або на повітрі.

Так саме здійснюють хромування у твердому (10 - 12 год) або газовому (5 год) середовищах. Це забезпечує твердість поверхні 1600 НВ, підвищення жаростійкості та корозійної стійкості чавунів.

Для підвищення кислотостійкості та твердості поверхні ковкого і сірого чавунів застосовують силіціювання виробів з них у твердих або газових середовищах при 1000 - 1100 °C. Для отримання шару завтовшки 0,5 - 0,8 мм на виливках ковкого чавуну потрібна тривалість насичення 20 - 25 год. За цей час на виливках сірого чавуну утворюється шар завтовшки 0,1 мм. Найкращі результати при силіціюванні одержують на ковких чавунах, задовільні — на сірих.

Для полегшення механічної обробки чавуну різанням використовують сульфідування його виливків. Здійснюють його шляхом повільного нагрівання до 550 - 600 °C в середовищах, що містять сірку. Для отримання дифузійного шару завтовшки 0,3 мм тривалість насичення повинна складати 3 год охолодження після хіміко-термічної обробки здійснюють на повітрі.

Контрольні запитання

- 1. Назвіть основні параметри ХТО?
- 2. Назвіть основні види ХТО?
- 3. Що таке цементація, її основні види?
- 4. Що таке азотування, які основні переваги та недоліки азотування?
- 5. Що таке нітроцементація, її основні переваги?
- 6. Які перспективні види ХТО чавуну вам відомі?