Для специальности **22.02.06 Сварочное производство**

по дисциплине **ОП.8 Основы материаловедения**

**Раздел 1. Основы материаловедения**

**Тема 8. Поверхностное упрочнение стальных изделий**

**Урок №65** *Азотирование стали*

*Урок №66 Цианирование стали, сульфоцианирование стали. Силицирование. Борирование*

Для изучения вопроса студентам предлагается использовать учебник

А.М. Адаскин Материаловедение (металлообработка) и лекцию

Для лучшего усвоения смотрите видео по адресу https://www.youtube.com/watch?v=orsEOt8ER3E

**План**

1. **Изучить лекцию**
2. **Составьте конспект**
3. **Ответьте на вопросы и пришлите фото на почту ЭО.**

1 Назначение технологий: а*зотирование стали, цианирование стали, сульфоцианирование стали, силицирование и борирование*

2 Свойства и преимущества этих технологий

Для полного освоения теоретической части указанной темы необходимо использовать учебный материал электронной библиотеки (ЭБС) IPRBooks

Литература

Адреса сайтов (книг)

**http://www.iprbookshop.ru/19008.html**

**Лекция**

***Химико-термической обработкой***  называют процесс изменения химического состава, структуры и свойств поверхностных слоев и металла.

Такая обработка применима к деталям, от которых требуется твердая и износоустойчивая поверхность при сохранении вязкой и достаточно прочной сердцевины, высокая коррозионная стойкость, высокое сопротивление усталости.

Химико-термическая обработка стали основана на диффузии (проникновении) в атомно-кристаллическую решетку железа атомов различных химических элементов при нагреве стальных деталей в среде, богатой этими элементами.

Наиболее распространенными видами химико-термической обра­ботки стали являются: ***цементация*** — насыщение поверх­ности стальных деталей углеродом; ***азотирование*** — насыщение поверхности стальных деталей азотом; ***цианирование*** — одновремен­ное насыщение поверхности стальных деталей углеродом и азотом.

Кроме этих основных видов хи­мико-термической обработки, в про­мышленности применяют также поверхностное насыщение стали метал­лами: алюминием, хромом, кремнием и др. Процесс этот называется ***диф­фузионной металлизацией стали.***

**Азотирование.**

Азотированием называется насыщение поверх­ности стали азотом. Основоположником азотирования стали явля­ется русский ученый проф. Н. П. Чижевский, который впервые ис­следовал и применил этот процесс. Для азотирования используют аммиак NH3. Сущность азотирования заключается в том, что ам­миак при температуре 500—750° С разлагается на азот и водород, и активные атомы азота (атомарный азот), диффундируя в поверхност­ный слой, сообщают поверхности стали большую твердость, не влияя на механические свойства сердцевины деталей. В промыш­ленности для изготовления деталей, подлежащих азотированию, в настоящее время широко применяют сталь марки 35ХМЮА или ее заменитель 35ХВФЮА. После окончательной механической обра­ботки детали закаливают от температуры 960° С с охлаждением в воде или в масле и подвергают отпуску при 600° С также с охлаждением в воде или в масле. Затем детали азотируют. Продолжитель­ность азотирования от 12 до 60 и даже до 90 часов в зависимости от требуемой толщины азотированного слоя и характера процесса.

Длительность выдержки деталей в потоке аммиака в печи влияет на глубину азотированного слоя. В среднем при 500° С азот за каж­дые 10 часов диффундирует на глубину 0,1 мм. На практике для сокращения времени азотирования процесс ведут путем ступенча­того нагрева: вначале в течение 12—15 часов при температуре 500— 520° С; затем температуру поднимают до 550—600° С и дают выдерж­ку 15—20 часов. При таком режиме длительность процесса удается сократить в 2,0—2,5 раза. В результате азотирования твердость стали достигает НВ 1000—1100; последующей термической обработ­ки не требуется.

Азотирование имеет ряд преимуществ перед цементацией: она дает незначительное изменение размеров деталей, обеспечивает бо­лее высокую твердость и износоустойчивость (при нагреве до тем­пературы 500—550° С твердость азотированных деталей не снижа­ется); сообщает деталям хорошую сопротивляемость действию пе­ременных нагрузок, высокий предел выносливости и коррози­онную стойкость. Недостаток азотирования — длительность про­цесса.

Азотирование применяют в машиностроении для получения вы­сокого качества дизельной аппаратуры, измерительного инстру­мента, зубчатых колес и др.

**Цианирование** — процесс одновременного насыщения поверх­ности стали углеродом и азотом для придания ей высокой твердости, сопротивляемости истиранию и коррозионной стойкости.

Одновременное присутствие в среде углерода и азота ускоряет их совместную диффузию в поверхностные слои стали. Такими средами могут быть расплавленные цианистые соли (жидкостное цианирова­ние), науглероживающие и азотирующие газы (газовое цианирова­ние), твердые порошки и пасты (твердое цианирование). Цианирова­нию подвергают углеродистые и легированные стали.

Существует два вида цианирования: высокотемпературное и низкотемпературное.

***Высокотемпературное  цианирование*** при­меняют для деталей из углеродистой и легированной стали с содер­жанием углерода 0,3—0,4% с целью получения твердого, хороша сопротивляющегося истиранию поверхностного слоя и вязкой серд­цевины. Такое цианирование проводится при температурах 780— 930° С, т. е. выше точки ЛГ1, когда сталь находится в состоянии аус-тенита и преобладает процесс насыщения ее углеродом. Этот вид цианирования широко применяют на автомобильных заводах для зубчатых колес и различных мелких деталей.

***Низкотемпературное  цианирование*** при­меняют для инструментов из быстрорежущей стали при температу­рах 500—600° С, т. е. ниже точки *AC1*, когда преобладает процесс насыщения стали азотом, с последующим медленным охлаждени­ем цианированного инструмента.

В последнее время на заводах вводится новый процесс циа­нирования — газовое цианирование, или нитроцементация. Газо­вое цианирование занимает промежуточное положение между газо­вой цементацией и азотированием и поэтому иногда называется ***нитроцементацией****.*

При газовом цианировании детали нагреваются в смеси газов, содержащих углерод и азот. Для этой цели используют смесь окиси углерода СО и аммиака ΝΗ3. При их химическом взаимодействии образуются активный углерод и азот. В последнее время газовое ци­анирование (нитроцементацию) производят в печах, оборудованных для газовой цементации, путем введения в рабочее пространство этих печей бензола или пиробензола.

**Диффузионная металлизация.**

Кроме указанных процессов на­сыщения поверхности стали углеродом и азотом, широко применяют насыщение стали алюминием, хромом, кремнием и др. Этот про­цесс применяют главным образом с целью получения стальных дета­лей, устойчивых против разъедания щелочами и кислотами, а так­же с целью повышения устойчивости стали против окисления горячи­ми печными газами, т. е. против окалинообразования.

***Алитированием*** называется процесс насыщения поверхности стальных и чугунных деталей алюминием с целью повышения их жаростойкости. Алитированию подвергают главным образом мало­углеродистые стали. Процесс алитирования может происходить в твердой, жидкой и газообразной средах. Наиболее распространен способ алитирования в твердой среде. Детали, подлежащие алити­рованию, укладывают в железные ящики со смесью, состоящей из 49% порошка алюминия, 49% окиси алюминия и 2% хлористого аммония. Укладывать детали в ящики следует так же, как при це­ментации в твердом карбюризаторе. Ящики плотно закрывают крыш­ками, обмазывают огнеупорной глиной, погружают в печь и на­гревают в течение 5—10 часов при температуре от 900 до 1100° С. За это время образуется алитированный слой глубиной 0,3—1,0 мм.

После алитирования детали подвергаются диффузионному от­жигу при температуре около 1000° С с выдержкой 4—6 часов. В ре­зультате отжига содержание алюминия в поверхностном слое сни­жается, что уменьшает хрупкость алитированного слоя.

При алитировании в жидкой среде в стальном тигле расплавля­ют алюминий, насыщенный 6—8% железа, и в него погружают де­тали. Алитирование производится при температуре 750—800° С в течение 50—90 минут. Такая выдержка обеспечивает получение слоя глубиной 0,2—0,35 мм.

При газовом алитировании изделие вместе с порошком ферро­алюминия погружают в реторту и пропускают хлористый водород. После обменных реакций, протекающих при температуре 850 — 1000° С, атомарный алюминий диффундирует в поверхностные слои деталей.

Процесс газового алитирования длится обычно не более 4 часов. За это время можно получить алитированный слой глубиной 0,4 мм. После окончания процесса как жидкого, так и газового алитирова­ния рекомендуется производить диффузионный отжиг.

***Диффузионным хромированием*** называют процесс насыщения поверхности стали хромом. Хромирование может производиться в твердых, газовых и жидких средах.

При хромировании в твердой среде применяют порошкообраз­ную смесь из 60—65% металлического хрома или феррохрома, 30— 35% глинозема и 5% хлористого аммония. Процесс ведется при температуре 1000—1150° С в течение 7—12 часов. При хромирова­нии низкоуглеродистой стали на поверхности деталей за это время образуется хромированный слой толщиной 0,1—0,25 мм.

При жидком хромировании изделия нагревают в ванне из рас­плавленных хлористых солей бария, магния и кальция с добавкой феррохрома и хлористого хрома. Процесс ведется при температуре 980-1000° С.

При хромировании в газообразной среде изделия нагревают до 950—1050° С в атмосфере парообразного хлористого хрома.

В низкоуглеродистых сталях хром растворяется в α-железе. В высокоуглеродистых сталях хром образует карбиды.

Хромированию подвергают различные детали и инструменты, от которых требуются высокая износоустойчивость, коррозионная стойкость и жаропрочность,—такие, как сверла, калибры, клапаны компрессоров и т. д. Жаростойкость хромированных сталей состав­ляет 800—850° С.

***Силицированием***называют процесс поверхностного насыщения стали кремнием с целью повышения кислотоупорности, сопротивле­ния износу и жаростойкости деталей. Силицирование проводят в твердом, жидком и газообразном цементаторе.

*Для****твердого  силицирования*** используют смесь ферросилиция с шамотом. Чтобы ускорить процесс, добавляют хлористый алюминий. Процесс ведут при 1100 — 1200° С. При вы­держке 4—10 часов образуется силицированный слой глубиной 0,2—0,7 мм.

*При****жидком  силицировании*** используют хло­ристые соли с добавкой ферросилиция. Процесс ведут при 950— 1000° С.

***Газовое  силицирование*** имеет наибольшее про­мышленное значение; его проводят аналогично алитированию, с ис­пользованием ферросилиция. Процесс идет более интенсивно, чем в предыдущих случаях. После выдержки при 1050° С в течение 2 часов получают слой толщиной 1,0 мм, насыщенный кремнием.

Характерной особенностью силицированного слоя является его пористость. Если проварить деталь в масле при температуре 150— 200° С, масло, впитываясь в поры, способствует самосмазыванию детали, повышая ее стойкость при работе на истирание. Жаростой­кость силицированных деталей не превышает 800—850° С.

В последние годы разработаны новые процессы повышения из­носоустойчивости стальных деталей, которые называются ***сульфидированием***и***сульфоцианированием***. Сущность  *сульфидирова­ния* заключается в насыщении поверхности стальных деталей се­рой на глубину 0,2—0,3 мм путем их нагрева в расплавленных серноазотистых солях при температуре 550—600° С с выдержкой в те­чение 2—3 часов. В результате поверхность деталей насыщается се­рой до 0,5% и азотом до 1,0%. Сульфидированные детали хорошо работают на трение. По лабораторным исследованиям износоустой­чивость деталей после сульфидирования повышается в 2—3 раза.

*Сульфоцианирование* — процесс поверхностного на­сыщения стали серой, углеродом и азотом. Совместное влияние серы и азота в поверхностном слое металла обеспечивает более высокую износоустойчивость. Сульфоцианирование проводится обычно в соляных ваннах при температуре 550—600° С.

**Дополнительная информация**

**Сущность технологии и процесс азотирования стали**

Азотирование стали – это применяемый в промышленности термо-химический процесс получения укрепленного поверхностного слоя деталей из металла путем насыщения их поверхности атомами азота при диффундировании этих атомов в кристаллическую решетку.

Азотирование стали является одним из многочисленных методов укрепления поверхности металлических изделий. Не следует путать азотирование с цементацией: первое проходит в более щадящих температурных режимах и никаким образом не влияет на линейные размеры заготовки, не допускает деформации поверхности после обработки. При азотировании слой насыщают только азотной составляющей, а структура кристаллической решетки основного металла остается неизменной. До азотации деталь из стали можно закалить, сделать отпуск, отшлифовать до нужных размеров. После азотирования достаточно провести полирование до финишного состояния изделия. Процесс азотирования не требует серьезных материально-технических затрат, поэтому широко используется в промышленных масштабах на различных производственных линиях.

Суть и назначение технологии.

 Азотирование металла по сути – это термическая обработка изделий в среде, которую постоянно насыщают аммиаком. Для этого предусмотрена специальная герметичная камера-печь. На поверхности стального изделия после проведения обработки наблюдаются такие изменения:

* показатель износостойкости увеличивается за счет повышения прочности верхнего слоя;
* металл становится менее подверженным усталости;
* возрастает устойчивость к деструктивным коррозионным воздействиям, что эффективно проявляется даже при соприкосновении с агрессивной коррозионной средой.

Самое ценное, что происходит при азотировании стали, – приобретенные качества твердости имеют высокие показатели стабильности. Так, можно сказать о сохранении поверхностной твердости изделием, которое после азотирования подвергли нагреву до 600 градусов по Цельсию. Такого результата невозможно достичь при обыкновенной цементации, где наблюдается постепенное снижение твердости при нагреве более 225 градусов по Цельсию. Если взять начальные характеристики прочности, полученные путем цементации или закалки, и сравнить их с характеристиками прочности после азотации, то последний вариант будет превосходить их в 1.5–2 раза.

 **Виды азотирования**

Существует несколько видов азотирования стали. Они отличаются друг от друга способом выделения азота, температурными режимами, рабочей средой. Но есть у них один общий признак – это то, что азот проникает внутрь стального изделия по закону диффузии. Возникновение разных видов азотирования было вызвано стремлением ускорить процесс либо улучшить результаты применения метода, то есть качество полученного слоя. Сегодня известны такие виды процесса:

* газовая азотация;
* плазменное азотирование;
* азотирование в цианистых солях.

**Газовая азотизация** Следует рассмотреть еще один способ азотации, который получил название газового каталитического азотирования. Суть его состоит в том, что внутри печи создается определенная атмосфера, где аммиак диссоциированный подвергают специальной обработке на элементе каталитическом.

Особенности этого метода:

* Процесс требует применения сложного оборудования по созданию особых химических условий.
* Благодаря получению большего количества радикалов ионизированных при подготовке аммиака доля диффузии твердорастворной увеличивается, доля процессов химических реакционных снижается – азот быстрее проникает внутрь структуры металла.

Такой способ азотирования стали более дорогостоящий, но позволяет добиться очень высоких показателей износостойкости у ответственных изделий. Термохимический процесс

В отличие от газового азотирования стали, где рабочей средой является смесь эндогаза или пропана с аммиаком в пропорции один к одному, при термохимическом процессе участвует только газообразный аммиак. Его подают из баллона внутрь специального герметично закрытого бокса (муфели), куда предварительно укладывают детали, требующие обработки азотированием.

Этот бокс помещают в печь, где поддерживается определенная температура. Горячий воздух воздействует на аммиак таким образом, что он начинает распадаться на азот и другие элементы. Азот постепенно диффундирует внутрь стали: чем дольше процесс, тем глубже проникновение. Термохимический процесс позволяет получить укрепленный слой глубиной 0.6 миллиметров.

**Как происходит процесс азотирования** Для того чтобы проводить процессы азотирования стали, необходима специальная муфельная печь с герметически закрывающейся дверцей и возможностью создавать внутри температуру 600–500 градусов по Цельсию. Когда поверхность помещенной в печь заготовки достигнет этой температуры, некоторое время ее поддерживают при таком нагреве.

Затем в камеру начинают подавать аммиак (2NH₃), закачивая его под давлением. При повышенной температуре происходит распад аммиака на такие компоненты, как 2N и 6H. Высвободившиеся атомы азота начинают диффундировать в сталь и образовывать в поверхностном слое так называемые нитриды. Именно эти вещества, обладая высокой степенью твердости, усиливают металл, покрывая последний слой азотом.

Важно закрепить полученный результат, то есть предотвратить возможность окисления полученного слоя стали. Для этого избегают быстрого охлаждения нагретой детали, позволяя остывать ей постепенно вместе с охлаждением камеры муфельной печи.

Слой нитридный (светлая полоса на рисунке), сформировавшийся на металлической поверхности, по толщине может быть в пределах 0.6–0.3 миллиметра. Такие характеристики являются нормой при азотировании и соответствуют всем необходимым прочностным показателям – дальнейшая обработка стали не требуется.

**Типы сред при азотировании** Процесс азотирования стали в реальности проводят не по одной, а по нескольким технологиям, отсюда разнообразие видов азотирования. Это связано с тем, что для одних типов металлов более эффективно усваивается азот в одной среде, для других – в другой. Но это не главное. Среда позволяет получить определенное качество поверхности либо изменить скоростной режим выполнения операции по азотированию стали. Наиболее распространенные технологии, которые используются на предприятиях:

* диффузия азота в среде газовой на основе пропана с аммиаком;
* диффузия азота при использовании разряда тлеющего;
* диффузия азотная в среде жидкого характера.

 **Аммиачно-пропановая среда** Азотирование в газе из смеси пропана с аммиаком сейчас наиболее применимый способ укрепления поверхности стали. Соотношение компонентов смеси берется равнозначным, температуру по шкале Цельсия догоняют до 570 градусов выше нуля, обработку проводят на протяжении трех часов.

Полученный поверхностный слой можно охарактеризовать как высокопрочную твердую поверхность с отличной износостойкостью, и это несмотря на маленькую толщину нитридов. В численных единицах твердость изделия возрастает до показателей 1100–600 HV.

**Тлеющий разряд** Другими словами, тлеющий разряд – это среда разряженного состояния при ионно-плазменном азотировании. Очень распространенный метод насыщения азотом поверхности стальных изделий. Особенностью этого метода является то, что, кроме помещения заготовки в печь муфельную, где происходит нагнетание температуры, к этой заготовке подключают электрический контакт с отрицательным потенциалом (то есть получается отрицательный электрод), положительным же электродом выступает сама печь муфельная.

Ионное азотирование создает ионный поток между печью и изделием, который приобретает вид плазмы, и состоит она из элементов NH₃ или N₂. Таким образом, в поверхностный слой начинают диффундировать азотные молекулы, эффективно насыщая его.

Плазменное азотирование проходит в два этапа:

* Очищение поверхности заготовки путем распыления катода.
* Непосредственное насыщение стали азотом.

Основное преимущество метода в том, что при ионном плазменном насыщении процесс можно ускорить в несколько раз.

 **Жидкая среда** Кроме перечисленных двух сред для проведения операций азотирования, существует еще одна среда, подходящая для такого метода. Это жидкая среда, где применяется расплав солей цианистых, компоненты которых под действием принципа диффузии проникают в рабочий поверхностный слой металла.

Условия для протекания процесса определяются высокой температурой до уровня 570 градусов по Цельсию и длительностью проведения обработки, которая может продолжаться до 3 часов (самое меньшее – 30 минут насыщения).

Такой метод имеет высокую эффективность, но гораздо реже применяется по причине опасности для здоровья и высоких материально-технических затрат.

**Какие металлы подлежат азотированию** Метод азотирования можно применить для таких сталей, как легированные и углеродистые, но при условии, если содержание в них углерода не будет выходить за показатели в 0.5–0.3%. Также доступно проводить азотирование титана. Очень хороший эффект получается в случае присутствия в структуре стали легирующих элементов, которые способны образовывать термостабильные и твердые нитриды. Можно назвать хром, алюминий, молибден и ряд других элементов.

Рассматривая марки сталей, можно выделить такие из них:

* 38Х2МЮА – изделия из такой стали после обработки необычайно тверды и стойки к изнашиванию поверхности;
* 40ХФА, 40Х – стали легированного типа для изготовления станков после азотирования способны выдерживать большее количество циклических нагрузок и медленнее стареть;
* 38ХНМФА, 30Х3М, 38ХН3МА, 38ХГМ – специализированные стали для конструкций, которые выдерживают нагрузки на скручивание и изгиб, напитанные азотом, приобретают ярко выраженную упругость;
* 30Х3МФ1 – из этой марки металла изготавливают высокоточные по геометрическим размерам изделия.

**Свойства и преимущества азотированных поверхностей**

Стали, подвергнутые обработке методом азотации, имеют следующие показатели твердости:

* сплавы легированные – твердость в районе 800–600 HV;
* стали углеродистые – твердость в районе 250–200 HV;
* содержащие хром, алюминий, иные металлы сплавы-нитраллои получают твердость в районе 1200 HV.

Кроме повышения твердости, любые марки сталей начинают более стабильно вести себя в коррозионной среде, не подвергаясь разрушению от окисления.

Самое важное, что при насыщении азотом в заданных температурах не происходит деформации и изменения линейных размеров изделий.

 <https://wikimetall.ru/metalloobrabotka/azotirovanie-stali.html>