

## Тема 4. Термическая и химико-термическая обработка металлов и сплавов

### 4.1 Химико-термическая обработка металлов

Комплекс различных технологических процессов, во время которых меняются параметры, конфигурация и качественные свойства сплавов или металлов, называется металлообработкой.

***Химико-термическая обработка металлов и сплавов и другие методы термической обработки предполагают изменение свойств металла.***

***Металлообработку различают таких типов:***

- термическую;
- химико-термическую;
- электрофизическую;
- электрохимическую;
- прочие.

*Химико-термической обработкой* называется процесс поверхностного насыщения стали различными элементами, процесс изменения химического состава, микроструктуры и свойств поверхностного слоя детали. Изменение химического состава поверхностных слоев достигается в результате их взаимодействия с окружающей средой (твердой, жидкой, газообразной, плазменной), в которой осуществляется нагрев. В результате изменения химического состава поверхностного слоя изменяются его фазовый состав и микроструктура. Основными параметрами химико-термической обработки являются температура нагрева и продолжительность выдержки.

Цель химико-термической обработки - поверхностное упрочнение металлов и сплавов и повышение их стойкости против воздействия внешних агрессивных сред при нормальной и повышенной температурах. Процессы химико-термической обработки состоят из трех стадий :

- диссоциации, которая заключается в распаде молекул и образовании активных атомов диффундирующего элемента. Например, диссоциации окиси углерода  $2CO \rightarrow CO_2 + C$  или аммиака  $2NH_3 \rightarrow 3H_2 + 2N$ ;

- адсорбции, т.е. контактирования атомов диффундирующего элемента с поверхностью стального изделия и образования химических связей с атомами металла;

- диффузии, т.е. проникновения насыщающего элемента в глубь металла.

Скорость диффузии при проникновении диффундирующих атомов в решетку растворителя будет выше, если при взаимодействии образуются твердые растворы внедрения, и значительно ниже, если образуются твердые растворы замещения.

Концентрация диффундирующего элемента на поверхности зависит от притока атомов этого элемента к поверхности и от скорости диффузионных процессов, т.е. отвода этих атомов в глубь металла.

Толщина диффузионного слоя зависит от температуры нагрева, продолжительности выдержки при насыщении и концентрации диффундирующего элемента на поверхности.

Чем выше концентрация диффундирующего элемента на поверхности детали, тем выше толщина слоя.

Чем выше температура процесса, тем больше скорость диффузии атомов, а следовательно, возрастает толщина диффузионного слоя.

Границы зерен являются участками, где диффузионные процессы облегчаются из-за наличия большого числа дефектов кристаллического строения. Если растворимость диффундирующего элемента в металле мала, то часто наблюдается преимущественная диффузия по границам зерен. При значительной растворимости диффундирующего элемента в металле роль пограничных слоев уменьшается. В момент фазовых превращений диффузия протекает быстрее.

В промышленности применяют множество способов химико-термической обработки, различающихся диффундирующими элементами, типом и составом 2 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 твердой, жидкой и газовой средах.

Основными разновидностями химико-термической обработки являются:

- цементация (насыщение поверхностного слоя углеродом);
- азотирование (насыщение поверхностного слоя азотом);
- нитроцементация или цианирование (насыщение поверхностного слоя одновременно углеродом и азотом);
- диффузионная металлизация (насыщение поверхностного слоя различными металлами).

Если источником насыщающего элемента является твердая фаза, атомы диффундирующего элемента поступают из твердого вещества в места прямого контакта его с поверхностью изделия. Этот процесс малоэффективен, и применяется редко. Обычно твердую среду используют для создания активной газовой или паровой фазы, из которой атомы насыщающего элемента поступают в изделие. Например, при цементации в твердом 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 «твердой» 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, в  $NaCN$  при цианировании стали) или поступают непосредственно из расплавленного металла (например, из расплава алюминия при диффузионном алюминировании стали). 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 ( $CrCl_2 + Fe \rightarrow Cr + FeCl_2$ ), восстановления ( $VCl_2 + H_2 \rightarrow V + 2HCl$ ).

Газовая среда и активная газовая фаза, образующиеся при нагреве в твердой среде, в промышленных процессах служат самыми распространенными поставщиками атомов элементов, которыми обогащаются поверхностные слои изделия.

Для химико-термической обработки наиболее удобна чисто газовая среда: ее состав легко регулировать, она быстро прогревается до заданной температуры, позволяет полностью механизировать и автоматизировать процесс химико-термической обработки, сразу проводить закалку (без повторного нагрева).

Приведенные примеры показывают, что классификация методов химикотермической обработки по агрегатному состоянию среды, в которую помещено изделие, не всегда согласуется с физико-химической сущностью процесса обработки.

Основываясь на физико-химической характеристике активной фазы, поставляющей диффундирующий элемент, предложена следующая классификация методов химико-термической обработки:

- насыщение из твердой фазы,
- насыщение из паровой фазы, насыщение из газовой фазы,
- насыщение из жидкой фазы.

Согласно этой классификации цементацию стали в твердом карбюризаторе следует относить к методу насыщения из газовой фазы, 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. Эти группы включают разнообразные промышленные процессы химико-термической обработки.

Каждый процесс химико-термической обработки может осуществляться разными методами (насыщением из газовой, паровой, жидкой или твердой фазы) и в самом разнообразном техническом исполнении (например, с получением активной газовой фазы в рабочем пространстве печи или в отдельном генераторе и т.п.).

Этот вид обработки относится главным образом к сталям, так как химикотермическую обработку чугунов и цветных металлов и сплавов в промышленности применяют несравненно реже.

#### *Диффузионная металлизация*

*Диффузионная металлизация* - это процесс диффузионного насыщения поверхностных слоев стали различными металлами. Она может осуществляться в твердых, жидких и газообразных средах.

При диффузионной металлизации в твердых средах применяют порошкообразные смеси, состоящие из ферросплавов с добавлением хлористого аммония в количестве 0,5-5%.

Жидкая диффузионная металлизация осуществляется погружением детали в расплавленный металл (например цинк, алюминий).

При газовом способе насыщения применяют летучие хлористые соединения металлов, образующиеся при взаимодействии хлора с металлами при высоких температурах.

Диффузия металлов в железе идет значительно медленнее, чем углерода и азота, потому что углерод и азот образуют с железом твердые растворы внедрения, а металлы – твердые растворы замещения. Это приводит к тому, что диффузионные слои при металлизации получаются в десятки раз более тонкими.

Поверхностное насыщение стали металлами проводится при температуре 900- 1200<sup>0</sup> С.

*Алитированием* называется процесс насыщения поверхности стали алюминием. В результате алитирования сталь приобретает высокую окислительную и коррозионную стойкость в атмосфере и в ряде сред. При алитировании в порошкообразных смесях чистые детали вместе со смесью упаковывают в железный ящик. Алитирование в расплавленном алюминии отличается от алитирования в порошкообразных смесях простотой метода, быстрой и более низкой температурой. Основным недостатком является налипание алюминия на поверхность детали. Алитированные стали металлизацией с последующим диффузионным отжигом в несколько раз дешевле, чем в порошках.

Алитированием подвергают трубы, инструмент для литья цветных сплавов, чехлы термодвигателей, детали газогенераторных машин и т.д.

Хромирование проводят для повышения коррозионной стойкости, кислотостойкости, окислительной стойкости и т.д. Хромирование средне- и высокоуглеродистых сталей повышает твердость и износостойкость. Хромирование чаще всего проводят в порошкообразных смесях. Процесс происходит при температуре 1000-1050<sup>0</sup> С. Диффузионный слой, получаемый при хромировании углеродистых сталей, состоит из карбидов хрома. Карбидный слой имеет высокую твердость HV 12000-13000. Толщина хромированного слоя достигает 0,15- 0,20 мм при длительности процесса 6-15 ч. Чем больше углерода в стали, тем меньше толщина слоя.

Иногда применяют хромирование в вакууме. Изделие засыпают кусочками хрома в стальном или керамическом тигле и помещают в вакуумную печь. Хромирование применяют для пароводяной арматуры, клапанов, вентиляей.

*Борированием* называется насыщение стали бором. Борирование проводят с целью повышения стойкости против абразивного износа. Толщина борированных слоев не превышает 0,3мм, твердость HV 18000-20000. Широкое распространение получил метод электролитного борирования в расплавленных солях, содержащих бор. Деталь служит катодом в ванне с расплавленной бурой. Температура процесса 900-950<sup>0</sup> С. Процесс можно вести и без электролиза в ваннах с расплавленными хлористыми солями, в которые добавляют порошкообразный ферробор или карбид бора. Борированию подвергают втулки грязевых нефтяных насосов, штампы.

*Силицированием* называется процесс насыщения поверхности стали кремнием. В результате силицирования сталь приобретает высокую коррозионную стойкость в морской воде, в различных кислотах и повышенную износостойкость. Кроме того, силицирование резко повышает окислительную стойкость молибдена и некоторых других металлов и сплавов. Силицированный слой представляет собой твердый раствор кремния в  $\alpha$ -железе. Силицированный слой несмотря на низкую твердость (HV 2000-3000) и пористость после пропитки маслом при температуре 170-200<sup>0</sup> С имеет повышенную износостойкость. При газовом силицировании при температуре 1000<sup>0</sup> С в течение 2-4ч образуется слой толщиной 0,5-1,0 мм. Силицированием подвергают детали, применяемые в оборудовании химической, бумажной и нефтяной промышленности.



*Диффузионная металлизация* – процесс дорогостоящий, осуществляется при высоких температурах (1000...1200<sup>0</sup> С) в течение длительного времени. Одним из основных свойств металлизированных поверхностей является жаростойкость, поэтому жаростойкие детали для рабочих температур 1000...1200<sup>0</sup> С изготавливают из простых углеродистых сталей с последующим алитированием, хромированием или силицированием.

### ***Науглероживание (Цементация)***

*Цементацией* называется процесс насыщения поверхностного слоя стальных изделий углеродом. Цементация осуществляется с целью получения высокой твердости на поверхности изделия при сохранении вязкой сердцевины, она способствует повышению износостойкости и предела выносливости. Цементацией подвергают детали из низкоуглеродистых сталей (до 0,25%), работающие в условиях контактного износа и знакопеременных нагрузок (штулки, поршневые пальцы, кулачки, колонки и т.д.). Для цементации детали поступают после механической обработки с припуском на шлифование 0,05-0,10мм. Участки, не подлежащие цементации, защищают тонким слоем меди, наносимым электрическим способом, или специальными обмазками, состоящими из смеси огнеупорной глины, песка и асбеста, замешанных на жидком стекле. Цементация осуществляется при температурах выше 900-950<sup>0</sup> С. Чем меньше углерода в стали, тем выше температура нагрева для цементации. При этих температурах атомарный углерод адсорбируется на поверхности стали и диффундирует в глубь металла.

В результате цементации содержание углерода в поверхностном слое составляет 0,8-1,0 %. Более высокая концентрация углерода способствует охрупчиванию цементованного слоя.

Среда, в которой проводят цементацию, называют *карбюризатором*.

### ***Цементация в твердой среде.***

Карбютизатором является активированный древесный уголь, а также каменноугольный полукокс и торфяной кокс. Для ускорения процесса к древесному углю добавляют активизаторы – углекислый барий, кальцинированную соду, поташ в количестве 10-40% от массы угля.

Обычная рабочая смесь, применяется для цементации, состоит из 25-35% свежего карбюризатора и 65-75% отработанного. Подготовленные для цементации изделия укладывают в металлический ящик. Предварительно в ящик насыпают слой карбюризатора 20-30см. Детали укладывают слоями на расстоянии 10-15 мм друг от друга. Каждый слой детали засыпают карбюризатором и на него укладывают следующий слой деталей. При нагреве углерод древесного угля, соединяясь с кислородом воздуха, находящегося в цементационном ящике между частицами карбюризатора, образует окись углерода:  $2C (\text{уголь}) + O_2 \rightarrow 2CO$ . В контакте с железом окись углерода дает атомарный углерод:  $2CO \rightarrow CO_2 + C (\text{атомарн.})$ . Повышенная температура цементации до 950-1000<sup>0</sup> С позволяет значительно ускорить процесс, но такой режим применим для наследственно мелкозернистых сталей.

После цементации детали подвергают нормализации для измельчения зерна, повторной закалке и низкотемпературному отпуску. В результате такой обработки поверхностный слой приобретает структуру мартенсита отпуска с включениями избыточных карбидов с твердостью HRC 60-63.

Недостатками данного способа являются:

- значительные затраты времени (для цементации на глубину 0,1 мм затрачивается 1 час);
- низкая производительность процесса;
- громоздкое оборудование;
- сложность автоматизации процесса.

Способ применяется в мелкосерийном производстве.

### ***Цементация пастами.***

Процесс заключается в нанесение на поверхность обрабатываемой детали слоя вещества в виде суспензии, обмазки или шликера, в сушке и последующим нагреве.

Вид пасты определяет технологию ее нанесения. Паста сравнительно жидкой консистенции наносится на детали окунанием, а более густо-с помощью кисти. Толщина слоя пасты должна быть в 6-8 раз больше заданной глубины цементованного слоя. Основными компонентами паст являются сажа и кальцинированная сода, кокс малосернистый, сода или поташ. Высушенные детали аккуратно, чтобы не повредить слой пасты, укладывают одна на другую в ящик и закрывают его крышкой. Ящик загружают в печь с температурой 950-1050 °С; чем выше температура нагрева, тем меньше длительность процесса. Кроме того, для нагрева деталей можно применять токи высокой и промышленной частоты. По окончании выдержки детали охлаждают в ящиках на воздухе. Можно осуществить также подстуживание до закалочной температуры и произвести закалку непосредственно с цементационного нагрева.

### ***Газовая цементация.***

В настоящее время газовая цементация является основным процессом цементации на заводах массового производства. При газовой цементации сокращается длительность процесса, так как отпадает необходимость прогрева ящиков, можно обеспечивать более полную механизацию и автоматизацию процесса, упрощается последующая термическая обработка и, самое главное, можно получить заданную концентрацию углерода в слое. Цементацию выполняют в шахтных, муфельных или безмуфельных печах непрерывного действия. При цементации в шахтных печах для получения науглероживающей атмосферы применяют метан, керосин, бензол.

В печах непрерывного действия чаще используют метан. Для получения заданной концентрации углерода применяют атмосферы с регулируемым потенциалом углерода. Под углеродным потенциалом атмосферы понимают определенную концентрацию углерода на поверхности цементованного слоя.

Для ускорения процесса углеродный потенциал атмосферы в печи меняют по зонам. Вначале его поддерживают высоким, обеспечивающим получение в поверхностном слое концентрации углерода 1,3-1,4%, а затем его снижают для получения в этом слое оптимального содержания углерода 0,8%. Глубина цементации определяется температурой нагрева и временем выдержки.

Преимущества способа:

- возможность получения заданной концентрации углерода в слое (можно регулировать содержание углерода, изменяя соотношение составляющих атмосферу газов);

- сокращение длительности процесса за счет упрощения последующей термической обработки;

- возможность полной механизации и автоматизации процесса.

Способ применяется в серийном и массовом производстве.

Цементация является промежуточной операцией, цель которой — обогащение поверхностного слоя углеродом. В результате цементации достигается только выгодное распределение углерода по сечению. Окончательно формирует свойства цементованной детали последующая термообработка.

Все изделия подвергают закалке с низким отпускком. После закалки цементованное изделие приобретает высокую твердость и износостойкость, повышается предел контактной выносливости и предел выносливости при изгибе, при сохранении вязкой сердцевины.

Комплекс термической обработки зависит от материала и назначения изделия. Если сталь наследственно мелкозернистая или изделия неответственного назначения, то проводят однократную закалку с температуры 820...850<sup>0</sup> С. При этом обеспечивается получение высокоуглеродистого мартенсита в цементованном слое, а также частичная перекристаллизация и измельчение зерна сердцевины.

При газовой цементации изделия по окончании процесса подстуживают до этих температур, а затем проводят закалку (не требуется повторный нагрев под закалку).

Для удовлетворения особо высоких требований, предъявляемых к механическим свойствам цементованных деталей, применяют двойную закалку. Первая закалка (или нормализация) проводится с температуры 880...900<sup>0</sup> С для исправления структуры сердцевины. Вторая закалка проводится с температуры 760...780<sup>0</sup> С для получения мелкоигльчатого мартенсита в поверхностном слое.

Завершающей операцией термической обработки всегда является низкий отпуск, проводимый при температуре 150...180<sup>0</sup> С. В результате отпуска в поверхностном слое получают структуру мартенсита отпуска, частично снимаются напряжения. Цементации подвергают зубчатые колеса, поршневые кольца, червяки, оси, ролики.

Одним из недостатков процесса цементации является длительность технологического процесса. Наиболее реальный путь ускорения процесса цементации – повышение температуры. Однако применительно к цементации в проходных печах (насыщение на толщину до 1,5 мм) повышение температуры малоэффективно, так как при этом увеличивается время нагрева до температуры насыщения, время подстуживания до температуры закалки, а также сокращается срок службы оснастки цементационной печи.

#### *Вакуумная цементация.*

Значительное ускорение процесса может быть достигнуто в результате использования высокотемпературной двухступенчатой цементации (с высоким углеродным потенциалом на первом этапе) при давлении ниже атмосферного (вакуумная цементация). Процесс вакуумной цементации имеет ряд преимуществ перед обычным процессом цементации:

- отсутствие газоприготовительных установок и приборов контроля углеродного потенциала;

- сокращение длительности процесса в результате проведения его при высокой температуре и изменения потенциала атмосферы;
- получение светлой поверхности деталей после цементации;
- отсутствие кислородосодержащих компонентов в атмосфере исключает внутреннее окисление деталей;
- улучшение условий труда;
- уменьшение удельного расхода электроэнергии и технологического газа;
- большая мобильность оборудования (пуск и остановка занимают несколько минут);
- более высокая культура производства;
- лучшее проникновение газакарбюризатора в отверстия малого диаметра, что обеспечивает равномерную цементацию внутренних полостей.

Недостатком вакуумной цементации является высокая стоимость оборудования.

#### *Цементация в тлеющем разряде (ионная цементация).*

В последние годы некоторое применение получила ионная цементация (цементация в плазме тлеющего разряда). *Тлеющим разрядом* называют один из видов газового разряда, в котором катод испускает электроны в результате бомбардировки положительными ионами и фотонами, образующимися в газе. Основными процессами при обработке в тлеющем разряде являются катодное распыление, т.е. удаление атомов с поверхности катода за счет бомбардировки его ионами газа, и диффузионное насыщение поверхностных слоев различными элементами (N, C, B и др.).

#### *Азотирование*

*Азотированием* называется процесс насыщения поверхности стали азотом. Процесс осуществляется в среде аммиака при температуре 480-650 °C, который при нагревании диссоциирует, поставляя активный атомарный азот:  $2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N} + 3\text{H}_2$  который диффундирует в поверхностные слои детали. При азотировании легированных сталей, содержащих алюминий, молибден, хром, титан азот образует с легирующими элементами устойчивые нитриды (нитриды этих элементов дисперсны и обладают высокой твердостью и термической устойчивостью. При азотировании увеличиваются не только твердость (твердость поверхностного слоя деталей после азотирования достигает HV 11000-12000) и износостойкость, но также повышается коррозионная стойкость.

Перед азотированием детали подвергают термической обработке, состоящей из закалки и высокотемпературного отпуска. Затем производят механическую обработку, придающую окончательные размеры изделию. Участки, не подлежащие азотированию, защищают тонким слоем олова, нанесенным электролитическим методом, или жидким стеклом. В процессе азотирования олово расплавляется и благодаря поверхностному натяжению удерживается на поверхности стали в виде тонкой непроницаемой для азота пленки.

Обычно процесс азотирования ведут при температурах 500-520° C. В этом случае получают толщиной до 0,5мм за 24-90ч. В процессе азотирования изменяются размеры деталей за счет увеличения объема поверхностного слоя.



Чем выше температура процесса и больше толщина азотированного слоя, тем больше изменение размеров детали.

Процесс жидкого азотирования осуществляется при температуре  $570^{\circ}\text{C}$  в расплаве цианосодержащих солей. В ходе процесса расплав непрерывно продувается сухим и чистым воздухом, что обеспечивает превращения цианида в цианат, являющийся поставщиком атомов углерода и азота.

Менее распространены процессы азотирования в бесцианистых солях, содержащих азот и в расплавах нейтральных солей, через которые продувают аммиак.

Глубина и поверхностная твердость азотированного слоя зависят от ряда факторов, из которых основные: температура азотирования, продолжительность азотирования и состав азотируемой стали.

В зависимости от условий работы деталей различают азотирование:

- для повышения поверхностной твердости и износостойкости;
- для улучшения коррозионной стойкости (антикоррозионное азотирование).

В первом случае процесс проводят при температуре  $500\dots 560^{\circ}\text{C}$  в течение  $24\dots 90$  часов, так как скорость азотирования составляет  $0,01$  мм/ч. Содержание азота в поверхностном слое составляет  $10\dots 12\%$ , толщина слоя ( $h$ ) –  $0,3\dots 0,6$  мм. На поверхности получают твердость около  $1000\text{ HV}$ . Охлаждение проводят вместе с печью в потоке аммиака. Значительное сокращение времени азотирования достигается при ионном азотировании, когда между катодом (деталью) и анодом (контейнерной 10 установкой) возбуждается тлеющий разряд. Происходит ионизация азотосодержащего газа, и ионы бомбардируя поверхность катода, нагревают его до температуры насыщения. Катодное распыление осуществляется в течение  $5\dots 60$  мин при напряжении  $1100\dots 1400\text{ В}$  и давлении  $0,1\dots 0,2$  мм рт. ст., рабочее напряжение  $400\dots 1100\text{ В}$ , продолжительность процесса до 24 часов.

По сравнению с газовым азотированием оно имеет ряд преимуществ: меньшую продолжительность процесса, более высокое качество азотированного слоя, пониженную хрупкость слоя.

Рабочее давление в камере печи составляет  $130\text{--}1300\text{ Па}$ . При более высоком давлении тлеющий разряд становится менее стабильным и чаще переходит в дуговой. Это может вызвать перегрев поверхности и даже ее оплавление. Антикоррозионное азотирование проводят и для легированных, и для углеродистых сталей. Температура проведения азотирования –  $650\dots 700^{\circ}\text{C}$ , продолжительность процесса – 10 часов. На поверхности образуется слой — фазы толщиной  $0,01\dots 0,03$  мм, который обладает высокой стойкостью против коррозии. (фаза – твердый раствор на основе нитрида железа  $\text{Fe}_3\text{N}$ , имеющий гексагональную решетку).

#### *Цианирование и нитроцементация*

*Цианирование* называется процесс одновременного насыщения поверхности деталей углеродом и азотом. На состав и свойства цианированного слоя особое влияние оказывает температура процесса. Повышение температуры цианирования ведет к увеличению содержания углерода в слое, снижение температуры - к увеличению содержания азота. Толщина цианированного слоя также зависит от температуры и продолжительности процесса.

Для цианирования применяют стали, содержащие  $0,3\text{--}0,4\%$  углерода.

Различают *жидкое и газовое цианирование*.

Газовое цианирование еще называют *нитроцементацией*.

Жидкое цианирование проводят в расплавленных солях, содержащих цианистый натрий NaCN. Примерный состав ванны следующий: 20-25% NaCN; 25-50% NaCl и 25-50% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Первый состав применяют для цианирования при 820-850 °С, второй - при 900-950 °С. Цианистый натрий в процессе цианирования окисляется кислородом воздуха и происходят следующие реакции:  $2\text{NaCN} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NaCNO}$ ,  $2\text{NaCNO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + 2\text{N}$ ,  $2\text{CO} + \text{Fe}_\gamma \rightarrow \text{Fe}_\gamma(\text{C}) + \text{CO}_2$ . С течением времени количество NaCN в ванне уменьшается, а Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> возрастает. При составлении ванны предварительно расплавляют нейтральные соли, после чего добавляют NaCN. В процессе работы ванну освежают добавлением в нее цианистого натрия (85% NaCN) из расчета 0,5-1,0% в час от массы солей. Содержание в ванне NaCN не должно быть ниже 16-18%. Для цианирования широко используются более дешевые ванны с цианплавом ГИПХ (43-49% Ca(CN)<sub>2</sub>, 2-3% CaCN<sub>2</sub>, 30-35% NaCl, 14-16% CaO, 4-5% C). Нейтральная часть ванны с цианидом кальция состоит из 60% CaCl<sub>2</sub>+40% NaCl, в которую вводится 10% от массы этой смеси цианплава. В такой ванне протекают следующие реакции:  $11 \text{Ca}(\text{CN})_2 \rightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$ ,  $\text{CaCN}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO} + 2\text{N}$ ,  $2\text{Ca}(\text{CN})_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO} + 4\text{CO} + 4\text{N}_2$ . Освежение ванны проводится через каждые 2 ч. работы введением 3% цианплава от массы соли в тигле. Обильное выделение осадка на дне ванны является недостатком цианплава. Цианирование в такой ванне протекает несколько быстрее, чем в ваннах с NaCN. Концентрация цианида в ванне составляет 1,5-0,5%. Цианирование осуществляется в ваннах с электричеством или газовом или нефтяном обогревом. Учитывая большую ядовитость цианистых солей, ванны и промывочные баки должны быть снабжены вентиляционными устройствами.

Цианированию подвергаются детали после окончательной механической обработки или небольшими припусками на шлифование.

Места, не подлежащие цианированию, подвергают меднению (18-25 мкм). Высокотемпературное цианирование – проводится при температуре 800...950<sup>0</sup> С, сопровождается преимущественным насыщением стали углеродом до 0,6...1,2 %, (жидкостная цементация). Содержание азота в цианированном слое 0,2...0,6 %, толщина слоя 0,15...2 мм. После цианирования изделия подвергаются закалке и низкому отпуску.

По сравнению с цементацией высокотемпературное цианирование происходит с большей скоростью, приводит к меньшей деформации деталей, обеспечивает большую твердость и сопротивление износу.

Низкотемпературное цианирование – проводится при температуре 540...600<sup>0</sup> С, сопровождается преимущественным насыщением стали азотом. Проводится для инструментов из быстрорежущих, высокохромистых сталей. Является окончательной обработкой.

Основным недостатком цианирования является ядовитость цианистых солей. Нитроцементация – газовое цианирование, осуществляется в газовых смесях из цементующего газа и диссоциированного аммиака. Состав газа температура процесса определяют соотношением углерода и азота в цианированном слое. Глубина слоя зависит от температуры и продолжительности выдержки.

Высокотемпературная нитроцементация проводится при температуре 830...950 °С, для машиностроительных деталей из углеродистых и малолегированных сталей при повышенном содержании аммиака. Завершающей термической обработкой является закалка с низким отпуском. Твердость достигает 56...62 HRC. На ВА3е 95 % деталей подвергаются нитроцементации.

Низкотемпературной нитроцементации подвергают инструмент из быстрорежущей стали после термической обработки (заковки и отпуска). Процесс проводят при температуре 530...570 °С, в течение 1,5...3 часов. Образуется поверхностный слой толщиной 0,02...0,004 мм с твердостью 900...1200 HV. Нитроцементация характеризуется безопасностью в работе, низкой стоимостью.

Хрупкость слоя возникает при пересыщении слоя углеродом и азотом, когда образуется сплошная корка карбонитридов у самой поверхности.

«Темная составляющая» в структуре возникает после нитроцементации в виде темной разорванной или сплошной сетки, обнаруживаемой на нетравленных микрошлифах. Причина: повышенная концентрация азота, увеличение времени выдержки и появление окисляющих газов в рабочем пространстве печи.