

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Л 31  
58-64

Н.С. ГОРБУНОВ

ДИФФУЗИОННЫЕ  
ПОКРЫТИЯ  
НА ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

# Опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
8	12 св.	$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} 0$	$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$
54	2 св.	электрографический	электроннографический
166	8 св.	брома	хрома
183	13 св.	5000	500

Н. С. Горбунов

На дом не выдается

А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ЭНЗ, ЧИТ./зала  
НЕ ВЫДАЕТСЯ

Н.С. ГОРБУНОВ

ДИФФУЗИОННЫЕ  
ПОКРЫТИЯ  
НА ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва—1958

В книге рассматриваются общие условия образования диффузионных поверхностных покрытий на железе и его сплавах.

Описываются разные методы образования диффузионных покрытий (в вакууме, в расплавленных средах), рентгенографический и электронографический анализ этих покрытий, диффузионные покрытия, образующие медью, золотом, цинком, бериллием, бором, алюминием, кремнием, титаном, ванадием, хромом, молибденом, вольфрамом, марганцем и другими химическими элементами.

Значительную часть книги составляют экспериментальные исследования, имеющие большое практическое значение.

---

*Ответственный редактор*  
*доктор физико-математических наук*  
**В. И. ЛИХТМАН**

523/27  
59.

21  
10033

131  
58 64



523 27 / 39

10033

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие новых отраслей промышленности и непрерывный прогресс техники требуют новых высокопрочных и стойких материалов. Во многих практически важных случаях оказывается достаточным надежно защитить лишь внешнюю поверхность деталей, поэтому в промышленности широко применяется защита поверхностного слоя деталей износостойкими и коррозионностойкими покрытиями. За последние годы все большее внимание привлекают диффузионные защитные покрытия, наносимые на железо, сталь и другие материалы с целью предотвращения коррозии при высоких температурах.

Диффузионные покрытия обладают существенным преимуществом по сравнению с другими видами покрытий прежде всего потому, что прочность связи их с основным металлом в результате проникновения наносимого вещества в кристаллическую решетку защищаемого материала, значительно превышает прочность связи других видов покрытий. Кроме того, постепенное падение концентрации наносимого вещества по глубине покрытия создает менее резкое изменение свойств при переходе от покрываемого металла к внешней поверхности диффузионного слоя.

Систематические исследования процессов образования и свойств диффузионных покрытий на металлах были начаты в 1936 г. в Коллоидоэлектрохимическом институте АН СССР Н. А. Изгарышевым и Э. С. Саркисовым.

В настоящее время эти работы продолжаются в отделе дис-

персных систем Института физической химии АН СССР под общим научным руководством акад. П. А. Ребиндера.

В этой книге изложены физико-химические основы образования диффузионных покрытий, новые методы их нанесения, разработанные в ИФХ АН СССР, а также результаты экспериментального исследования свойств получаемых покрытий.

Значительная часть книги составлена на основе работ автора и его сотрудников: М. И. Витовтовой, О. Г. Сельской, А. Г. Латуховой, А. С. Акопджаняна, И. И. Арямовой, В. Ф. Дзнеладзе, В. К. Грязнова, Л. В. Еремеевой, Е. Ф. Сорокиной, З. М. Занозиной и др.

Глава IV написана совместно с доктором хим. наук Н. А. Шишаковым.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. П. А. Ребиндеру и доктору физ.-мат. наук В. И. Лихтману за просмотр книги и ценные замечания при ее обсуждении, а также за повседневное внимание к работе автора.

*Н. С. Горбунов*

## ВВЕДЕНИЕ

Многие важнейшие вопросы теории и практики металлургии и металловедения тесно связаны с процессом диффузии в твердых телах. Этот процесс лежит в основе термообработки металлов, физико-химических явлений, связанных с образованием и старением сплавов, процессов кристаллизации и рекристаллизации и т. д.

Столь широкая распространенность процессов диффузии и участие этих процессов во многих важнейших технологических операциях определяется молекулярно-кинетической природой диффузии, тем, что в основе этого процесса лежит тепловая подвижность атомов твердого тела.

Перемещения атомов, возникающие в результате их тепловой подвижности, обуславливают возможность протекания процессов диффузии в металлах и сплавах. Те атомы, периодические смещения которых под влиянием тепловых колебаний достигают значительных амплитуд, могут покинуть свои места в кристаллической решетке, теряя при этом избыток энергии. Образующиеся таким образом свободные места в кристаллической решетке могут быть заняты либо атомами основного металла, либо атомами диффундирующего вещества.

По Хевеши [1], процесс диффузии в твердых телах совершается путем прямого обмена местами между отдельными атомами. Однако такой механизм диффузии требует больших энергетических затрат и связан с весьма резким мгновенным искажением решетки, что практически мало вероятно.

Наиболее физически обоснованным следует считать механизм диффузии в твердых телах, предложенный Я. И. Френкелем [2].

По Френкелю, атомы металла могут покидать свои места в кристаллической решетке в результате тепловых колебаний и миграции, образуя в ней «дырки» — вакантные места. При этом

наблюдается перемещение атомов, покинувших свои места в кристаллической решетке, и пустых мест — дырок.

В тех случаях, когда «дырки» заполняются основным металлом, имеет место процесс самодиффузии, а в тех случаях, когда «дырки» заполняются инородными атомами растворимого вещества, наблюдается процесс диффузии одного элемента в другой — процесс гетеродиффузии. Таков механизм образования твердых растворов замещения. При образовании твердых растворов внедрения наличие пустых мест в решетке не играет существенной роли.

Каждой температуре соответствуют свои равновесные концентрации пустых мест и блуждающих атомов. Более высокой температуре соответствуют и более высокие концентрации вакансий.

Вероятность перехода атомов из одного положения равновесия в другое определяется следующим уравнением:

$$P = C \cdot e^{-\frac{\alpha}{kT}}, \quad (1)$$

где  $P$  — вероятность перехода атома из одного положения в другое;

$C$  — постоянная;

$\alpha$  — «теплота разрыхления» или теплота диффузии.

Из представлений, развиваемых Я. И. Френкелем [2], следует, что «теплота разрыхления» имеет тот же порядок величины, что и теплота испарения.

Для кинетики диффузионных процессов большое значение имеют микродефекты в металлах и сплавах как изначально присутствующие в структуре, так и возникающие при деформации.

Ультрамикроскопические дефекты в твердых кристаллических телах, создающиеся в процессе кристаллизации, так же закономерно необходимы, как и правильность самой кристаллической решетки твердого тела. Эти дефекты служат зародышами, на основе которых развиваются микро- и макродефекты — трещинки в процессах механической обработки, деформации и разрушения твердых тел.

Значение дефектов структуры в твердых телах очень велико, особенно при взаимодействии твердых тел с окружающей средой.

Реальное твердое тело, по представлениям П. А. Ребиндера, В. И. Лихтмана [3, 4, 5] и ряда других исследователей, в процессе деформации ведет себя как неоднородный гетерогенный материал, состоящий из двух фаз: «идеальной» среды между дефектами и самих дефектов.

Основные представления, разработанные П. А. Ребиндером [4] и его сотрудниками, о топографии и кинетике развития микродефектов, показывают, что до тех пор, пока «линия тупиков» микродефектов проходит внутри тела, микродефекты развиваются обратимо, постепенно «залечиваясь» под действием сил сцепления после снятия нагрузки.

Возрастание коэффициента диффузии в деформированном металле целиком связано с образованием и развитием дефектов структуры — искажений в кристаллической решетке и микротрещин.

Основными дифференциальными уравнениями законов диффузии являются:

$$dm = -D \frac{\partial c}{\partial x} \cdot dS dt \quad (2)$$

и

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (3)$$

Второе уравнение может быть получено из первого, если рассматривать диффузию вещества в направлении оси цилиндра с поперечным сечением  $S$ , равным единице (рис. 1).

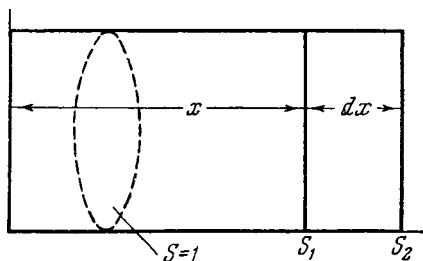


Рис. 1. Схема для вывода уравнения диффузии.

Накопление вещества внутри элемента объема, ограниченного двумя плоскостями —  $S_1$ ,  $S_2$ , нормальными к оси цилиндра и отстоящими друг от друга на расстоянии  $dx$ , может быть вычислено следующим образом. Допустим, что через плоскость  $S_1$  за  $t$  сек. внутрь объема  $Sdx$  продиффундирует количество вещества, пропорциональное градиенту концентрации  $\frac{\partial c}{\partial x}$  и равное:

$$dm_1 = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_x \cdot S dt; \quad (4)$$

через плоскость  $S_2$  за это же время уйдет количество вещества

$$dm_2 = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+dx} S \cdot dt. \quad (5)$$

Поскольку концентрация  $c$  убывает с увеличением  $x$ , то в объеме  $Sdx$  за время  $dt$  произойдет накопление вещества:

$$dm = dm_1 - dm_2 = D \left[ \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+dx} - \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_x \right] \cdot S dt, \quad (6)$$

или, так как разность значений производных в скобках равна  $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \cdot dx$ , получаем:

$$dm = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \cdot S dx dt, \quad (7)$$

откуда:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (3)$$

В условиях стационарной диффузии в каждой точке оси  $x$   $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ , и  $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$ , что дает

$$c = B - Ax, \quad (8)$$

или при граничных условиях: на поверхности цилиндра при  $x = 0$   $c = c_0$  (наибольшее значение, соответствующее диффундирующему компоненту в чистом виде), а при некотором  $x = h$  концентрация диффундирующего вещества равна нулю ( $c = 0$ ). Подставляя эти значения в уравнение (8), можно определить постоянные  $A$  и  $B$ , а отсюда легко находятся концентрации  $c$  диффундирующего вещества на любой глубине  $x$ :

$$c_x = c_0 \left( 1 - \frac{x}{h} \right), \quad (9)$$

где  $B = c_0$ ,  $A = \frac{c_0}{h}$ .

Однако при диффузионном насыщении металла распределение концентрации диффундирующего вещества не соответствует распределению, устанавливаемому при стационарном процессе диффузии. Для этого случая дифференциальное уравнение, выражающее второй закон Фика, может быть проинтегрировано при заданных граничных условиях, отвечающих процессу диффузионного насыщения металла. В результате такого интегрирования

находится зависимость концентрации в данном слое на глубине  $x$  от времени  $c(x, t)$ . После соответствующим образом проведенного интегрирования получим:

$$\frac{c_0 - c(x, t)}{c_0} = \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (10)$$

где  $c_0$  — наибольшая концентрация у поверхности;  
 $c(x, t)$  — концентрация на глубине  $x$  для времени  $t$ ;  
 $\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  — функция Крампа.

Функция  $\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  позволяет вычислить распределение концентрации диффундирующего вещества по глубине диффузионного слоя.

Коэффициент диффузии можно представить выражением общего типа:

$$D = A \cdot e^{-Q/RT}, \quad (11)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный фактор, не зависящий от температуры;

$Q$  — теплота диффузии (соответствующая энергии активации);

$R$  — газовая постоянная;

$T$  — температура.

Предэкспоненциальный множитель  $A$  по Френкелю равен

$$A = \frac{\delta^2}{6\tau}, \quad (12)$$

где  $\delta$  — межатомное расстояние;

$\tau$  — период колебания атомов около положения равновесия.

Толщину слоя при образовании диффузионных покрытий можно характеризовать величиной:

$$L = 2\sqrt{Dt}. \quad (13)$$

Подставляя в это уравнение выражение для коэффициента диффузии, по Френкелю получим:

$$L = 2\sqrt{\frac{\delta^2}{6\tau} \cdot e^{-Q/RT} \cdot t}. \quad (14)$$

Вводя обозначения:

$$A = \frac{\delta^2}{6\tau} \text{ и } B = Q/R, \quad (15)$$

имеем:

$$L = 2\sqrt{At} \cdot e^{-B/2T}. \quad (16)$$

Путем экспериментального определения значения постоянных  $A$  и  $B$  для одного какого-либо режима можно рассчитать толщину диффузионных слоев, образующихся при любых других режимах диффузии ( $T, t$ ).

---



---

## Глава I

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Образование диффузионных металлических покрытий, наносимых на поверхность основного металла, занимает одно из главных мест в общей системе мер по защите металла от коррозии и повышения его износостойкости.

При образовании диффузионных слоев наблюдается проникновение наносимого вещества в глубину покрываемого металла и тем большее, чем выше температура и длительность процесса диффузии. В поверхностных слоях покрываемого металла наблюдается при этом образование новых фаз — химических соединений или твердых растворов.

В случае образования в поверхностных слоях металла химических соединений атомы металла растворителя и наносимого вещества сочетаются в строго определенных количественных соотношениях, и состав возникшей новой фазы может быть выражен той или иной химической формулой. Более часто, однако, при нанесении диффузионных покрытий в поверхностном слое наблюдается образование твердых растворов.

Можно говорить о трех структурных типах твердых растворов — растворах замещения, растворах внедрения и растворах вычитания. В твердых растворах замещения атомы растворенного вещества замещают атомы растворителя, располагаясь в узлах кристаллической решетки. В твердых растворах внедрения атомы растворимого элемента располагаются в междоатомных промежутках кристаллической решетки. И, наконец, в твердых растворах вычитания избыточные атомы растворенного вещества занимают нормальные позиции, некоторые же позиции атомов второго компонента оказываются пустыми.

Во всех случаях образования твердых растворов в кристаллической решетке металла растворителя возникают искажения кристаллической решетки твердого тела. Такие искажения обнаруживаются рентгенографически, а также по изменению электропроводности и механических свойств.

В данной работе основным металлом-растворителем было железо, а в качестве диффундирующего растворимого вещества применялись элементы I—VII групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Железо широко применяется в народном хозяйстве как в чистом виде, так и особенно в качестве основы для изготовления многих разнообразных технических сплавов. Оно легко растворяется в серной, соляной и разбавленной азотной кислотах. С кислородом железо образует ряд соединений — окислов железа.

Атомный вес железа 55,84; температура плавления чистого железа 1539°, уд. вес. 7,87. Для железа установлено четыре аллотропических модификации:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ -железо имеют одинаковую кристаллическую структуру — пространственно-центрированный куб,  $\gamma$ -железо кристаллизуется в виде куба с центрированными гранями.  $\alpha$ -модификация железа устойчива до 768°;  $\beta$ -модификация — в интервале температур 768—910°;  $\gamma$ -модификация — в интервале температур 910—1390° и  $\delta$ -модификация — от 1390° до температуры плавления. Атомный диаметр  $\alpha$ -железа равен 2,54 Å,  $\gamma$ -железа — 2,56 Å. Коэффициент линейного расширения железа в интервале температур от 0 до 100° равен  $11,5 \cdot 10^{-6}$ .

Железо взаимодействует со многими элементами и образует химические соединения ионного типа: сульфиды, хлориды, фториды, кислородные соединения и др. Многие металлы образуют с железом непрерывные или ограниченные твердые растворы и химические соединения. Твердые растворы разного типа могут образовывать как  $\alpha$ -железо, так и  $\gamma$ -железо. Некоторые твердые растворы металлов претерпевают превращения в твердом состоянии в зависимости от температуры и времени их нахождения при тех или иных условиях.

В работах Б. А. Никитина [6], Н. В. Агеева [7], И. И. Корнилова [8], Гримма [9], В. Юм-Розери [10], В. Г. Кузнецова [11] и других исследователей отмечается, что одно из важнейших условий образования элементами твердых растворов заключается в небольшом различии в размерах их атомных диаметров. Это же условие является решающим и для образования теми или иными элементами диффузионных покрытий.

Наши исследования также показали, что возможность образования диффузионных покрытий на железе определяется прежде всего различием в размерах атомных диаметров железа и на-

носимого вещества. В случае диффузии в покрываемый металл элементов, имеющих меньший атомный диаметр по сравнению с атомным диаметром железа или с большим размером атомного диаметра, но не превышающим атомный диаметр железа более чем на 15—16%, напряжения, возникающие в кристаллической решетке железа, не превосходят предела ее упругой устойчивости. При различии в размерах атомных диаметров, превышающих 15—16%, кристаллическая решетка металла растворителя теряет устойчивость, что и определяет невозможность диффузионного проникновения таких больших атомов в решетку металла-растворителя.

Кроме соотношений в размерах атомных диаметров железа и наносимого вещества для образования диффузионных покрытий важное значение имеет наличие обнаженного контакта между поверхностью железа и наносимым веществом, а также достаточная растворимость диффундирующего элемента в железе при комнатной и более высокой температуре.

Если принять атомный диаметр  $\alpha$ -железа равным 2,54 Å, а предельно допустимое различие в размерах атомных диаметров железа и наносимого элемента, при котором могут еще образовываться диффузионные покрытия,— 16%, то верхний предел значения атомного диаметра наносимого элемента будет составлять 2,94 Å.

На рис. 2 приведены данные о растворимости элементов в железе в зависимости от размеров их атомных диаметров. По оси абсцисс отложены атомные диаметры элементов и показана граница, позволяющая установить возможность образования тем или иным элементом диффузионных покрытий. Элементы, расположенные справа от этой границы, даже при наличии растворимости в железе, а тем более в случае отсутствия растворимости, не дают диффузионных покрытий.

Только элементы, расположенные слева от этой границы (2,94 Å) и растворяющиеся в железе, могут образовывать диффузионные покрытия.

Таким образом, для протекания процесса образования диффузионных покрытий необходимы следующие условия:

1) атомный диаметр диффундирующего вещества не должен превышать атомного диаметра железа более чем на 15—16%. Если атомный диаметр наносимого элемента меньше, чем у железа, то течение процесса образования диффузионного покрытия возможно;

2) наносимый элемент должен обладать растворимостью в железе при комнатной и повышенной температурах.

Кроме того, для протекания процесса диффузии необходимо обеспечить металлический контакт между железом и наносимым элементом.

Исследования диффузионных покрытий полностью подтвердили эти основные физико-химические условия, необходимые для образования такого рода покрытий [12]. В табл. 1 обобщены на основании литературного и экспериментального материала данные о возможности образования различными элементами диффузионных покрытий на железе и его сплавах.

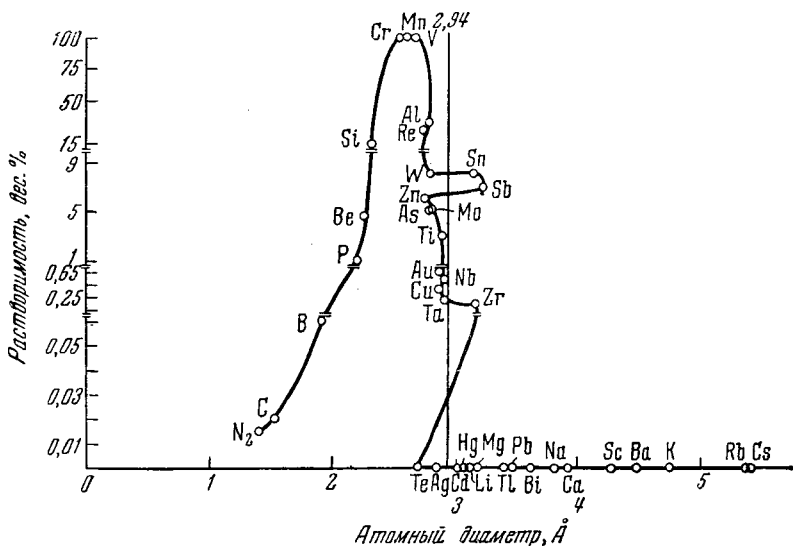


Рис. 2. Растворимость элементов в железе.

Известно, что относительное изменение в размерах атомных диаметров и растворимость различных элементов в железе зависят от температуры. Как правило, растворимость элементов в железе с ростом температуры увеличивается. Однако растворимость элементов в железе с ростом температуры изменяется для различных элементов по-разному. Основными факторами, определяющими температурную зависимость растворимости элементов в железе, как впервые отметил в своих исследованиях И. И. Корнилов [13], являются относительные изменения размеров атомных диаметров. Действительно, в качестве примера можно привести данные о растворимости алюминия в железе при комнатной и повышенной температурах. Поскольку коэффициент линейного расширения алюминия равен  $24 \cdot 10^{-6}$ , а железа —  $11,9 \cdot 10^{-6}$ , то растворимость алюминия не изменяется существенно при повышении температуры. При комнатной температуре растворимость алюминия в железе составляет 50%, а при температуре 1232° она равна 52%.

Таблица 1

**Основные данные, характеризующие возможность образования  
элементами диффузионных покрытий**

Группа	Элемент	Атомный диа- метр, Å	Различие атомных диа- метров, %	Растворимость элемента в железе, вес. %		Образу- ет ли элемент диффузи- онное по- крытие
				при комнатной температуре	при высокой температуре	
I	Литий . . . . .	3,13	23	0	0	Нет
	Натрий . . . . .	3,83	50	0	0	"
	Калий . . . . .	4,76	87	0	0	"
	Рубидий . . . . .	5,40	116	0	0	"
	Цезий . . . . .	5,40	112	0	0	"
	Медь . . . . .	2,55	1	0,35	8,0 (1094°)	Образу- ет
	Серебро . . . . .	2,88	13	0	0	Нет
II	Золото . . . . .	2,87	13	0,6	15,0 (1170°)	Образу- ет
	Бериллий . . . . .	2,25	—11	4,5	6,0 (1150°)	"
	Магний . . . . .	3,20	25	0	0	Нет
	Кальций . . . . .	3,93	55	0	0	"
	Стронций . . . . .	4,29	69	0	0	"
	Барий . . . . .	4,48	76	0	0	"
	Цинк . . . . .	2,74	8	6,0	Не известна	Образу- ет
III	Кадмий . . . . .	3,04	20	0	0	Нет
	Ртуть . . . . .	3,10	22	0	0	"
	Бор . . . . .	1,94	—24	0,06	0,15	Образу- ет
	Алюминий . . . . .	2,80	10	32,0	35,0 (1232°)	"
	Скандий . . . . .	3,02	19	Не известна	Не известна	—
	Иттрий . . . . .	3,62	40	"	"	—
	Галлий . . . . .	2,74	8	"	"	—
IV	Индий . . . . .	2,13	—23	"	"	—
	Таллий . . . . .	3,43	35	0	0	Нет
	Титан . . . . .	2,93	15	3,0	6,0 (1295°)	Образу- ет
	Цирконий . . . . .	3,19	25	0,15	Не известна	—
	Гафний . . . . .	3,17	25	Не известна	"	—
	Углерод . . . . .	1,54	—40	0,02	1,7 (1145°)	Образу- ет
	Кремний . . . . .	2,34	—8	15,0	18,5 (1195°)	"
V	Германий . . . . .	2,78	10	Не известна	Не известна	—
	Олово . . . . .	3,16	23	8,0	16,0 (1110°)	—
	Свинец . . . . .	3,49	37	0	0	Нет
	Ванадий . . . . .	2,69	6	100	100	Образу- ет
	Ниобий . . . . .	2,94	15	0,5	12,0	"
	Тантал . . . . .	2,94	15	0,17	6,5	"
	Азот . . . . .	1,42	—44	0,015	Не известна	"

Таблица 1 (окончание)

Группа	Элемент	Атомный диаметр, Å	Различие атомных диаметров, %	Растворимость элемента в железе, вес. %		Образует ли элемент диффузионное покрытие
				при комнатной температуре	при высокой температуре	
V	Фосфор . . . . .	2,20	—13	1,0	2,8 (1050°)	—
	Мышьяк . . . . .	2,80	10	5,0	7,0 (830°)	Образует
	Сурьма . . . . .	3,23	27	7,0	8,0 (998°)	Нет
	Висмут . . . . .	3,64	43	0	0	„
VI	Хром . . . . .	2,57	1,1	100	100	Образует
	Молибден . . . . .	2,80	10	5,0	34,0 (1440°)	„
	Вольфрам . . . . .	2,82	11	8,0	33,0 (1525°)	„
	Теллур . . . . .	2,66	5	0	Не известна	Нет
VII	Марганец . . . . .	2,60	2,3	100	100	Образует
	Технеций . . . . .					—
	Рений . . . . .	2,75	8,2	29,0	Не известна	Образует

Примечание. В скобках указана температура, при которой определяли растворимость элементов.

В табл. 2 приводятся данные о растворимости некоторых элементов в железе при разных температурах и коэффициенты линейного расширения этих элементов.

Таблица 2

Растворимость некоторых элементов в железе  
при разных температурах

Элемент	Атомный диаметр, Å	Коэффициент линейного расширения $\times 10^6$	Растворимость элемента в железе, вес. %	
			при комнатной температуре	при высокой температуре
Железо . . . . .	2,54	11,5	—	—
Ниобий . . . . .	2,94	7,2	0,5	12,0 (1350°)
Титан . . . . .	2,93	7,1	3,0	6,0 (1295°)
Тантал . . . . .	2,94	6,6	0,2	6,5 (1450°)
Молибден . . . . .	2,80	5,1	5,0	34,0 (1440°)

Как видно из табл. 2, растворимость названных металлов значительно повышается по мере возрастания температуры. Уве-

лишение растворимости этих металлов обуславливается уменьшением различий в размерах атомных диаметров данных металлов и железа с ростом температуры. Следовательно, если применять эти элементы в качестве исходных в процессе образования диффузионных покрытий, то при более высоких температурах создаются лучшие условия для образования твердых растворов и диффузионных слоев указанных элементов на поверхности железа.

Диффузионные покрытия наносили на поверхность покрываемого металла различными методами. Для этих целей была использована водородная восстановительная атмосфера, смесь водорода с хлористым водородом, атмосфера газообразного хлора, а также разреженная атмосфера (вакуум). Исходными материалами для образования покрытий служили чистые порошкообразные металлы и в редких случаях — их ферросплавы.

---

## Глава II

# МЕТОДЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

### § 1. ОБРАЗОВАНИЕ ДИФфуЗНЫХ ПОКРЫТИЙ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕДАХ

Диффузионные слои образуются при высоких температурах, следовательно, в процессе их нанесения необходимо создавать условия, устраняющие возможность окисления поверхности покрываемого металла и наносимого элемента кислородом воздуха.

Удобно и просто диффузионное насыщение поверхности покрываемого металла можно осуществить в расплавленных средах. В качестве таких сред применяются расплавленные смеси хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, а также и другие материалы. Схема установки для образования диффузионных покрытий приводится на рис. 3. Как видно, такая установка состоит из тигельной печи с электрическим или иным способом нагрева.

Е. М. Морозова и Э. Д. Спивак [14] рекомендуют для нанесения диффузионных покрытий применять расплав, содержащий хлористый барий в смеси с хлористым кальцием. Расплавленная солевая смесь содержит 70% хлористого бария и 30% хлористого натрия.

Бенек, Кох и Тофаут [15] предлагают более сложные композиции, включающие хлористые барий, кальций и магний.

А. Н. Минкевич [16] указывает, что лучшие результаты получаются в случае применения солевой смеси, содержащей 80% хлористого бария и 20% хлористого кальция. Авторы подчеркивают большие удобства при осуществлении процесса образования диффузионных покрытий в расплавленных средах, особен-



но в тех случаях, когда он должен быть закончен дополнительной закалкой покрытых деталей.

На основании результатов исследования процессов нанесения диффузионных слоев в расплавленных средах, полученных нами совместно с Г. Г. Эдельман [17], мы рекомендуем для этих целей использовать солевую смесь, содержащую 80% хлористого натрия и 20% хлористого кальция.

Существенным недостатком методов образования диффузионных покрытий в расплавленных средах является быстрый нагрев деталей при погружении их в расплавленную смесь и затем довольно скорое их охлаждение после нанесения покрытий, что может вызвать нежелательную деформацию и «проводку» крупных деталей. В случае охлаждения покрытых деталей вместе с печью затрудняется отделение деталей от застывшей и затвердевшей солевой смеси.

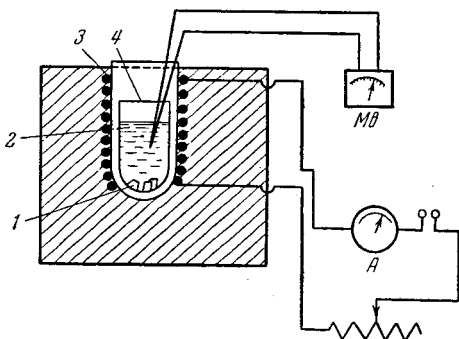


Рис. 3. Схема установки для образования диффузионных покрытий в расплавленных средах.

1 — образцы; 2 — расплав солей и реакционная масса; 3 — тигель печи; 4 — реакционный тигель.

Эти методы могут быть использованы в тех случаях, когда детали после образования покрытий должны подвергаться термической обработке, в частности закалке. Последняя операция может быть выполнена после нанесения диффузионного слоя, минуя процесс нагрева деталей под закалку. Кроме того, учитывая простоту метода образования диффузионных покрытий в расплавленных средах, хорошую воспроизводимость результатов и большую доступность для заводского использования, можно рекомендовать его также и в тех случаях, когда изделия без ущерба для качества способны переносить резкие изменения температуры.

## § 2. ОБРАЗОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В ГАЗООБРАЗНОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

Большое применение находит метод образования диффузионных покрытий в токе водорода. Водородная атмосфера в процессе диффузии оказывает также восстановительное воздействие на поверхность покрываемого металла и наносимого материала. Схема установки для нанесения покрытий в токе водорода при-

водится на рис. 4. Перед использованием водорода для образования диффузионных покрытий его подвергают сушке.

Покрываемые образцы и наносимое вещество загружают в металлические патрончики и помещают в среднюю часть труб-

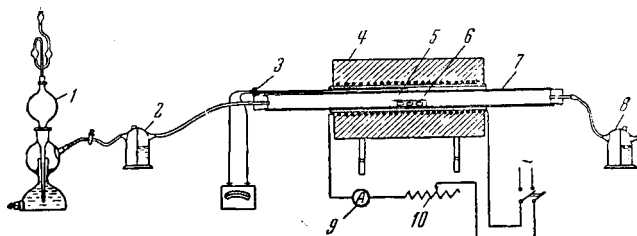


Рис. 4. Схема установки для нанесения диффузионных покрытий в токе водорода.

1 — аппарат Киппа; 2 — склянка Тищенко с серной кислотой; 3 — термопара с гальванометром; 4 — трубчатая электрическая печь; 5 — патрон с реакционной массой; 6 — образцы; 7 — металлическая труба; 8 — склянка Тищенко с серной кислотой; 9 — амперметр; 10 — реостат.

ки, в которой и осуществляют процесс их диффузионного насыщения. Температуру контролируют при помощи платино-плати-

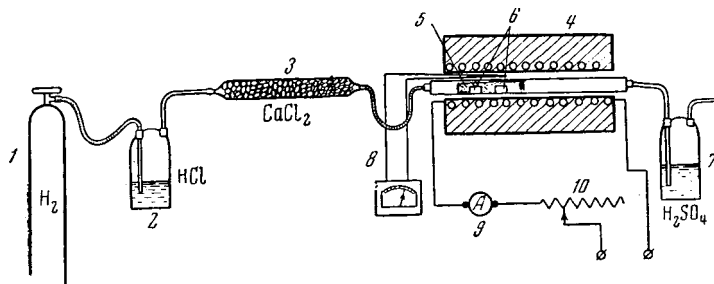


Рис. 5. Схема установки для образования диффузионных покрытий в атмосфере водорода в смеси с хлористым водородом.

1 — баллон со сжатым водородом; 2 — склянка с соляной кислотой; 3 — трубка с хлористым кальцием; 4 — печь; 5 — реакционная масса; 6 — изделия; 7 — склянка с серной кислотой; 8 — термопара с гальванометром; 9 — амперметр; 10 — реостат.

нородиевой термопары, помещаемой между фарфоровой трубкой и нагревательным элементом печи.

Келли [18] обращает особое внимание на необходимость тщательной очистки водорода. Для этой цели в наших опытах сухой водород пропускали через слой медных опилок, нагретых до  $600^{\circ}$ , после чего его снова сушили при помощи концентрированной серной кислоты; последние следы влаги удаляли  $P_2O_5$ .

Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов [19] получали диффузионные покрытия в атмосфере водорода в смеси с хлористым водородом, увлекаемым током водорода, проходящим через склянки, заполненные соляной кислотой. Схема соответствующей установки для насыщения поверхностей деталей различными элементами в атмосфере водорода в смеси с хлористым водородом приведена на рис. 5.

В печь пропускают подсушенную газообразную смесь, состоящую из водорода и хлористого водорода. Применение такой смеси в процессах диффузионного насыщения имеет то преимущество, что кроме восстановительного действия эта смесь производит также травление поверхности покрываемого металла, что также является положительным фактором, способствующим получению высококачественных диффузионных покрытий.

Существенным недостатком процесса образования диффузионных покрытий в атмосфере водорода, а также в смеси водорода с хлористым водородом является взрывоопасность этих газообразных атмосфер, что ограничивает широкое использование данных методов в промышленности.

В. И. Архаров [20], Г. Н. Дубинин [21], Бекер, Хертель, Кастер [22], Бекер, Девис, Штейнберг [23] и другие авторы предлагают наносить диффузионные покрытия в атмосфере одного хлористого водорода.

В. И. Архаров [20] рекомендует получать хлористый водород путем воздействия концентрированной серной кислоты на соляную. С целью создания условий, обеспечивающих непрерывное осуществление процесса диффузии, автор предложил оригинальный аппарат получения хлористого водорода, схема которого приводится на рис. 6.

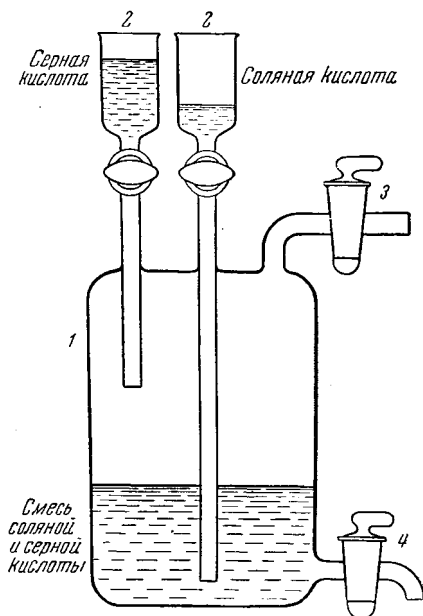


Рис. 6. Аппарат для получения хлористого водорода.

1 — стеклянный сосуд; 2 — воронки;  
3 — кран для отвода хлористого водорода;  
4 — спускной кран.

Стекло́нный балло́н большо́й е́мкости имеет две воронки: че-  
рез одну из них в сосуд наливается соляная кислота, через вто-  
рую вводится концентрированная сер-  
ная кислота. Выделяющийся хлористый  
водород отводится при помощи верхне-  
го крана. Отработанная смесь соляной  
и серной кислот после прекращения вы-  
деления хлористого водорода спускает-  
ся через второй нижний кран. Количе-  
ство и скорость поступающего хлористо-  
го водорода в установку зависит от  
общего объема и концентраций при-  
меняемых кислот. Автор провел специ-  
альное исследование, позволившее уста-  
новить общий расход кислот при разных  
их концентрациях для получения того  
или иного количества хлористого водо-  
рода, необходимого для проведения  
процесса образования диффузионных  
покрытий.

Получение хлористого водорода ме-  
тодом Архарова вызывает большой рас-  
ход концентрированных кислот, что эконо-  
мически мало целесообразно. Кроме  
того, в заводской практике обращение  
с концентрированными кислотами и  
стеклянной аппаратурой, расположен-  
ной рядом с нагретыми до высокой тем-  
пературы печами, представляет также  
ряд технических трудностей.

Г. Н. Дубинин [21] для нанесения  
диффузионных покрытий предлагает  
способ прямого синтеза хлористого во-  
дорода из хлора и водорода при освеще-  
нии их смеси или нагревании ее до  
300°. В начальный период реакция идет  
со взрывом, но после образования не-  
больших количеств хлористого водорода  
протекает спокойно.

Схема реактора для получения хло-  
ристого водорода синтетическим путем  
из водорода и хлора показана на рис. 7.

Внутри большого стеклянного баллона, охлаждаемого про-  
точной водой, помещена трубка для подачи водорода, внутри  
этой трубки расположена форсунка, позволяющая вводить хлор.

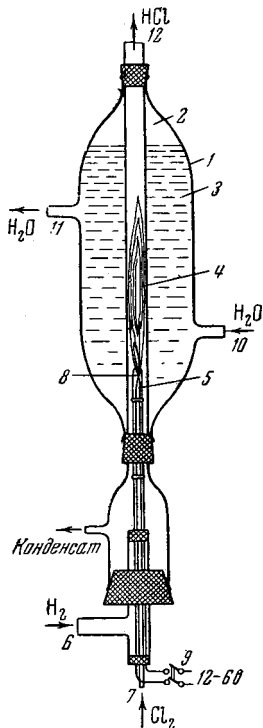


Рис. 7. Схема реактора для получения хлористого водорода синтетическим путем.

1 — баллон; 2 — реакционная трубка; 3 — вода; 4 — пламя; 5 — форсунка; 6 — трубка для впуска водорода; 7 — трубка для впуска хлора; 8 — запальное приспособление; 9 — электросеть; 10 — трубка для впуска воды; 11 — трубка для выпуска воды; 12 — трубка для выхода хлористого водорода.

Перед форсункой расположено запальное приспособление в виде электрической спирали, включаемой в сеть через понижающий напряжение трансформатор. Количество поступающего в реактор хлора и водорода контролируется специальными приборами.

После заполнения трубки водородом в небольших количествах впускают хлор и включают спираль в электрическую сеть. Смесь после нагревания спирали воспламеняется, затем электрическая спираль отключается, и дальнейший процесс образования хлористого водорода продолжается без дополнительного нагревания [21].

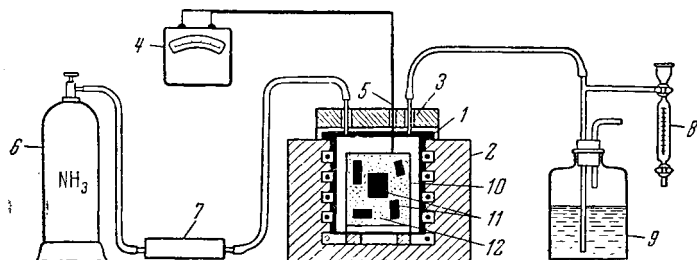


Рис. 8. Схема нанесения диффузионных покрытий в атмосфере разложившегося аммиака.

1 — нагреваемый баллон; 2 — электропечь; 3 — крышка; 4 — гальванометр; 5 — термопара; 6 — баллон с аммиаком; 7 — осушитель; 8 — диссоциометр; 9 — бутылка с водой; 10 — реторта; 11 — покрываемые детали; 12 — наносимый металл.

Хлористый водород, получаемый в реакторе, может иметь избыток хлора или водорода в зависимости от скорости подачи исходных газов. Синтезированная в реакторе смесь газов используется затем в процессе образования диффузионных покрытий.

Для нанесения диффузионных покрытий можно использовать атмосферу разложившегося аммиака. Схема установки для этого процесса приводится на рис. 8. Установка включает тигельную электрическую печь сопротивления, в которую помещают металлическую реторту из жароупорного материала. В крышку реторты вваривают две трубки, позволяющие заполнять ее аммиаком. Покрываемые образцы и наносимый материал помещают в металлическую реторту, крышку которой после этого закрывают.

Аммиак из баллона пропускают через осушитель, заполненный натронной известью, затем он поступает в реторту. Выход газа из реторты контролируют при помощи подключенной бутылки, заполненной водой.

В диссоциометре определяют степень разложения аммиака, которая зависит от температуры и скорости пропускания газа. Температуру диффузионного насыщения контролируют при помощи термпары, помещаемой в трубку, вваренную в крышке реторты.

Применение водородной восстановительной атмосферы, смеси водорода и хлористого водорода, аммиака и одного хлористого водорода позволяет получить достаточно хорошие хромовые, кремниевые, молибденовые, цинковые, алюминиевые, вольфрамовые покрытия, а также диффузионные слои бора, титана, тантала и других элементов.

### **§ 3. ОБРАЗОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ШИХТЫ С ДОБАВКОЙ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ**

Для образования диффузионных покрытий обычно применяют измельченные чистые металлы или же их сплавы с железом, называемые ферросплавами. Поскольку процесс образования покрытий протекает иногда при очень высоких температурах, то в случае использования чистых металлов или сплавов возможно их спекание и прилипание к поверхности покрываемого металла. Для устранения этого явления необходимо введение того или иного количества инертных добавок в состав исходных масс, применяемых для образования диффузионных покрытий.

В качестве таких инертных добавок вводят окись алюминия, кварцевый песок, силикагель, пемзу, измельченный шамот и другие материалы. На каждую часть инертной добавки вводят от одной до пяти весовых частей основного наносимого вещества. В состав реакционной смеси добавляют 2—5% хлористого аммония от общего веса массы. Реакционную смесь перед применением тщательно перемешивают.

Процесс образования диффузионных покрытий осуществляют в заваренных ретортах, в металлических ящиках или цилиндрах с крышками.

В случае применения сварной реторты к ее крышке приваривают трубку, конец которой закрывают клапаном, позволяющим снижать давление газов внутри реторты при ее нагреве.

Покрываемые детали загружают в реторту, равномерно засыпают реакционной смесью и помещают в уже нагретую печь.

При нагревании реторты в печи происходит разложение хлористого аммония; выделяющиеся при этом аммиак и хлористый водород вытесняют через клапан воздух из реторты, устраняя процесс окисления поверхности покрываемых деталей и наносимого металла. В результате нагрева загрузки и особенно образующихся газообразных продуктов внутри реторты возникает повышенное давление, но оно может быть уменьшено до атмос-

ферного при помощи подключенного к трубке клапана. После окончания процесса образования диффузионных покрытий реторту извлекают из печи и охлаждают на воздухе. При охлаждении объем газообразных продуктов в реторте уменьшается, однако проникновения кислорода внутрь не происходит, поскольку специальный клапан, подключенный к концу трубки, предохраняет от этого внутреннюю часть реторты.

Лессю [24], И. Е. Конторович [25] и другие предлагают с целью устранения непосредственного контакта с атмосферой печи и во избежание окисления покрываемого металла и наноси-

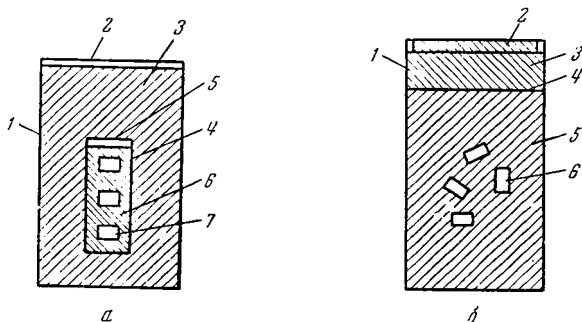


Рис. 9. Схема установки для нанесения диффузионных покрытий при помощи двойной реторты (а) и реторты с двойной крышкой (б).

а) 1 — металлическая трубка с дном; 2 — крышка; 3 — железные опилки; 4 — вторая трубка с дном; 5 — крышка; 6 — реакционная масса; 7 — покрываемые детали. б) 1 — металлический патрон; 2 — крышка; 3 — слой активированного угля; 4 — крышка; 5 — реакционная масса; 6 — покрываемые детали.

мого вещества, применять двойные реторты. Покрываемые детали и реакцию массу, служащую источником наносимого вещества, загружают в небольшую реторту, последнюю затем располагают в другой реторте. Пространство между двумя ретортами засыпают чугунными или железными опилками с целью предохранения загрузки от окисления в процессе диффузии. Схема двойных реторт приведена на рис. 9, а.

В наших исследованиях наиболее удобной оказалась реторта с двойными крышками, схема которой показана на рис. 9, б. Покрываемые предметы и реакцию смесь предохраняют от контакта с атмосферой печи слоем активированного угля, засыпаемого между крышками реторты.

Использование подобного рода реторт для диффузионной металлизации позволяет осуществлять непосредственный нагрев загрузки, минуя затраты тепла, необходимые для нагрева промежуточного слоя, применяемого для предохранения покрываемого металла и наносимого вещества от окисления.

Существенным недостатком данных методов диффузионной металлизации следует считать довольно незначительную теплопроводность реакционной массы вследствие содержания индифферентных добавок. При многократном применении одной и той же массы в ее составе накапливаются хлориды железа и других металлов, которые по своим свойствам являются материалами весьма гигроскопичными. Поэтому при хранении таких масс после металлизации на воздухе или в недостаточно герметично закрытых сосудах они сильно увлажняются, что затрудняет многократное их использование. При повторном использовании одна и та же масса должна быть несколько обновлена путем введения новых свежих порций наносимых материалов или же подвергнута корректировке посредством отделения инертной добавки от основного материала с применением восстановительного отжига последнего.

Большим преимуществом данных способов образования диффузионных покрытий является простота выполнения технологических приемов при нанесении покрытий в заводских условиях. Более того, при диффузионной металлизации в порошках (особенно с добавками инертных материалов) вследствие малой теплопроводности массы происходит медленный нагрев и медленное охлаждение деталей в процессе их обработки, что в меньшей мере сопряжено с короблением и «поводкой» крупных деталей.

#### **§ 4. ОБРАЗОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В АТМОСФЕРЕ ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРА**

По химической активности хлор уступает фтору, но более активен по сравнению с бромом и иодом и легко взаимодействует с некоторыми металлами даже при комнатной температуре, а с такими металлами, как железо, кобальт, никель, вольфрам, платина, — при высокой температуре.

В лабораторных условиях хлор, применяемый в качестве газовой среды для нанесения диффузионных покрытий, получают путем воздействия соляной кислоты на окислы марганца или марганцовокислый калий. В случае проведения опытов в крупных производственных масштабах можно использовать хлор непосредственно из баллонов. Однако при этом следует соблюдать известные предосторожности во избежание несчастных случаев, вызываемых в результате применения отравляющих веществ.

К. П. Ромадин [26], Ириг [27], А. В. Рыкова [28], М. И. Зильберфарб и Д. Б. Коган [29] осуществляли образование диффузионных покрытий в атмосфере газообразного хлора при непрерывном пропускании газа в процессе обработки.



Указанные авторы получали газообразный хлор в хлорообразователе путем воздействия концентрированной соляной кислоты на химические соединения марганца. Покрываемые образцы в металлических патрончиках засыпали порошком наносимого вещества, загружали в среднюю часть трубчатой печи и нагревали до требуемой по режиму диффузии температуры. Нагрев загрузки, выдержку ее при заданной температуре и охлаждение после диффузионного насыщения производили в токе хлора.

К. П. Ромадин [26] рекомендует наносимое вещество одновременно помещать в реакционную камеру печи, а затем, когда печь будет уже нагрета до нужной температуры и все ее рабочее пространство заполнено хлоридами наносимого вещества, загружать покрываемые образцы.

Один из серьезных недостатков метода нанесения диффузионных покрытий в атмосфере хлора — плохая воспроизводимость получаемых результатов, так как наличие избыточного хлора в реакционном пространстве печи оказывает сильное разрушающее воздействие как на поверхность покрываемого металла, так и на образующееся диффузионное покрытие.

Наши исследования [17, 30, 31] показали, однако, что в процессе образования диффузионных покрытий в атмосфере хлора можно значительно ослабить его вредное действие, если хлор пропускать не непрерывно через печь, а лишь заполнить им реакционное пространство печи, в котором помещают покрываемые детали и наносимый материал. После заполнения хлором реакционной камеры печи при комнатной температуре концы трубок герметически закрываются. Схема установки для диффузионной металлизации в атмосфере газообразного хлора приведена на рис. 10.

Известно, что сухой хлор при обыкновенной температуре не действует на железо, сталь и многие другие металлы, поэтому при нагревании печи давление в реакционном пространстве вследствие теплового расширения хлора увеличивается и становится выше атмосферного.

Однако после повышения температуры до 500—600° хлор бурно взаимодействует с измельченным наносимым материалом и покрываемым металлом; образующиеся хлориды металлов конденсируются на холодных частях установки, в результате чего в реакционном пространстве возникает разрежение с остаточным давлением порядка 1—2 мм рт. ст. Разрежение в реакционном пространстве сохраняется до полного завершения процесса образования диффузионных покрытий.

Следовательно, хлорный метод диффузионной металлизации следует рассматривать как вариант вакуумного метода, так как в результате взаимодействия хлора с загрузкой процесс нанесе-

ния диффузионных покрытий протекает при некотором разрежении.

Таким образом, нанесение диффузионных покрытий в атмосфере хлора по нашей методике осуществляется без непре-

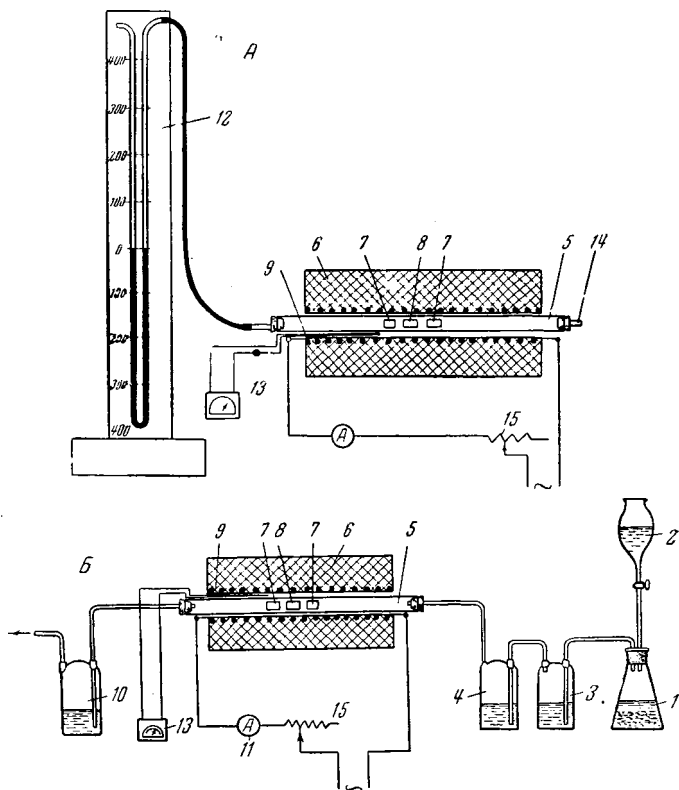


Рис. 10. Схема установки для металлизирования деталей в атмосфере хлора.

1 — хлорообразователь; 2 — капельная воронка; 3, 4 — склянки с серной кислотой; 5 — реакционная труба; 6 — печь; 7 — реакционная смесь; 8 — покрываемые детали; 9 — обмотка электропечи; 10 — склянка с серной кислотой; 11 — амперметр; 12 — манометр; 13 — терморезистор с милливольтметром; 14 — заглушка; 15 — реостат.

рывного пропускания газа через реакционное пространство печи, что полностью устраняет возможность повреждения образующегося диффузионного покрытия и улучшает физико-химические свойства получающихся диффузионных слоев.

Хлорный метод образования диффузионных покрытий был проверен нами в крупных заводских масштабах и показал хорошие результаты. Этот метод может быть успешно использован

для образования хромовых, кремниевых, вольфрамовых и других диффузионных покрытий.

В заводских условиях детали, подвергаемые диффузионной металлизации, укладывают в реторту (рис. 11, а) и засыпают

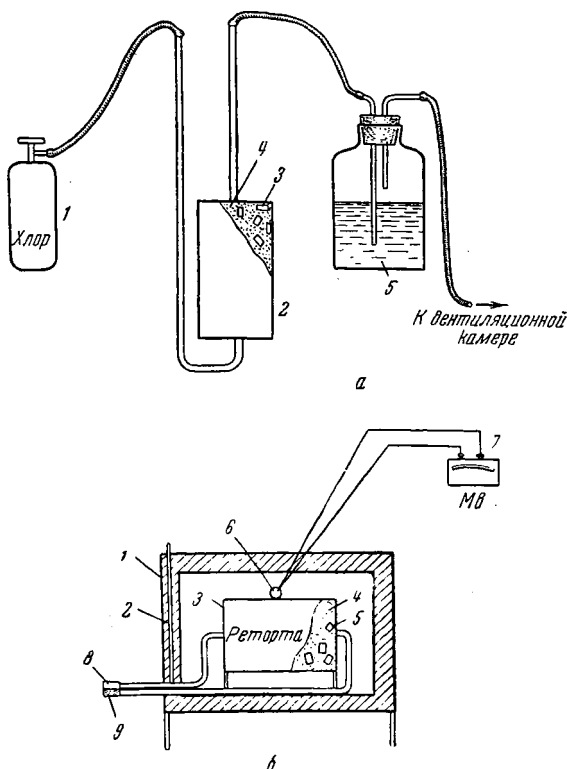


Рис. 11. Схема заводского процесса для нанесения диффузионных покрытий в атмосфере хлора.

а — заполнение реторты хлором: 1 — баллон с хлором; 2 — реторта; 3 — детали; 4 — реакционная масса; 5 — вода. б — проведение процесса: 1 — печь; 2 — дверка; 3 — реторта; 4 — реакционная масса; 5 — детали; 6 — термопара; 7 — милливольтметр; 8 — клапан Бунзена; 9 — пробка.

равномерным слоем металлизационной смеси, затем к реторте приваривают крышку с отводной трубкой для хлора. Заполненную реторту с приваренной крышкой следует проверить на герметичность. Для этой цели на швы реторты наносят мыльный раствор, а к одной из трубок подключают компрессорный шланг, через который подают сжатый воздух, в то время как вторая трубка закрыта. Если через сварные швы не происходит выде-

ления пузырьков воздуха после подачи его в реторту, то последнюю следует считать пригодной для проведения процесса диффузионной металлизации.

Реторты, проверенные на герметичность, заполняют хлором при комнатной температуре по схеме, показанной на рис. 11, б.

Хлор из баллона подают непосредственно в реторту, а на выходе ставят контрольную склянку, заполненную водой. Избыточный хлор после прохождения контрольной склянки улавливается влажными древесными опилками или каким-либо другим способом. После заполнения реторты хлором одну из трубок закрывают резиновой пробкой, ко второй трубке присоединяют клапан, позволяющий сбрасывать избыточное давление, образующееся в реторте.

Заполненные хлором реторты с закрытыми концами трубок помещают в печь, которая нагрета до температуры, требуемой по режиму диффузионной металлизации. Выдержка загрузки в печи при заданной температуре различна в зависимости от габаритов реторты и необходимости получения той или иной толщины диффузионного покрытия.

Из существенных недостатков хлорного метода диффузионной металлизации следует указать на необходимость заварки реторт, проверки их на герметичность, применения заглушек и сбрасывающих давление клапанов. Кроме того, после проведения опыта требуется дополнительная подготовка массы для ее повторного использования.

Этих недостатков, свойственных и другим методам диффузионной металлизации в газовых средах, полностью лишен новый вакуумный метод образования диффузионных покрытий, разработанный нами в Институте физической химии АН СССР.

## **§ 5. ОБРАЗОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ**

Известно, что все тела, в том числе и твердые, способны испаряться. Однако при комнатной температуре испаряемость большинства твердых тел ничтожна, что выражается в чрезвычайно низком давлении их паров. С повышением температуры испаряемость увеличивается, давление паров растет и в некоторых случаях может достигнуть вполне измеримых величин еще задолго до расплавления твердого тела. У различных твердых тел одно и то же давление паров может быть достигнуто при разных температурах, что связано с неодинаковой испаряемостью этих тел.

Процессы испарения и конденсации паров металлов широко применяют в технике при разделении и очистке металлов от посторонних примесей. Так, например, по данным Н. Д. Томашова [32], уже при однократной дистилляции магния содержание при-

месей в нем уменьшается до 0,01%. При многократной дистилляции можно получить ряд металлов в спектрально чистом состоянии.

В случае дистилляции металлов в вакууме очищаемый металл испаряется и затем конденсируется на холодных частях приемника. Поверхности, на которых конденсируется испаряемый металл, располагаются на небольшом расстоянии от возгоняемого металла. При контакте паров испаряемого металла с другими нагретыми металлами, давление насыщенных паров которых в данных условиях менее значительно, может происходить диффузия испаряемого металла в эти другие нагретые металлы. В этом случае образуются диффузионные металлические покрытия. Для увеличения скорости процесса диффузионной металлизации и более равномерного распределения покрытия поверхность испаряемого металла должна быть по возможности максимальной.

В отличие от дистилляции металлов в вакууме, когда пары очищаемого металла удаляют путем конденсации на холодных частях приемника, при образовании диффузионных покрытий испаряемый металл удаляют за счет диффузии в нагретый покрываемый металл, поэтому температура нагрева последнего должна быть достаточно высокой, не превышая, однако, его температуры плавления.

Толщина диффузионных покрытий зависит от двух основных факторов: от давления паров наносимого металла и от скорости его диффузии в покрываемый металл. Поэтому при нанесении диффузионных покрытий следует учитывать температуру, необходимую для достижения нужного парциального давления паров наносимого металла, обеспечивающего достаточную скорость процесса диффузионной металлизации.

Процесс диффузионного насыщения одного металла другим в вакууме проходит уже достаточно интенсивно при давлении паров металла около  $10^{-2}$  мм рт. ст.

В табл. 3 приведены для различных металлов температуры, при которых давление паров этих металлов достигает  $10^{-2}$  мм рт. ст. Для сравнения в таблице показаны температуры плавления металлов.

Из табл. 3 можно сделать один важный для практики вывод. Все металлы, стоящие в этой таблице выше железа, имеют необходимое давление своих паров при температурах, значительно более низких, чем железо. Отсюда следует, что каждый из этих металлов может быть использован в качестве насыщающего элемента для железа без сколько-нибудь заметного испарения самого железа, так как давление паров металлов очень быстро падает с понижением температуры.

Образование диффузионных покрытий при разрежении

протекает в изготавливаемых для этих целей вакуумных камерах. Разрежение в такого рода установках создается при помощи специальных вакуумных насосов.

Таблица 3

Температуры плавления и испарения, при которых давление паров некоторых металлов достигает  $10^{-2}$  мм рт. ст.

Металл	Температура плавления	Температура испарения
	°C	
Калий . . . . .	63,5	207
Кадмий . . . . .	323	268
Натрий . . . . .	97,7	292
Цинк . . . . .	419	350
Магний . . . . .	651	439
Висмут . . . . .	271	640
Свинец . . . . .	327,4	727
Хром . . . . .	1800	917
Серебро . . . . .	960,5	1946
Золото . . . . .	1603,4	1172
Алюминий . . . .	657	1188
Медь . . . . .	1084	1289
Железо . . . . .	1535	1421
Никель . . . . .	1455	1444

Вакуумные насосы бывают двух типов. К первому типу относятся масляные вакуумные насосы, работающие без предварительного разрежения. Такие насосы откачивают газы прямо в атмосферу, работают быстро, но создают невысокое разрежение:  $10^{-2} - 10^{-3}$  мм рт. ст.

Разрежение, создаваемое насосами данного типа, называется предварительным, а насосы — форвакуумными. Наиболее широкое распространение получили ротационные масляные форвакуумные насосы.

К насосам другого типа относятся конденсационные ртутные или масляные насосы. Насосы этого типа являются насосами высокого вакуума; они откачивают газы только после предварительного разрежения, создаваемого форвакуумными насосами. Разрежение, создаваемое конденсационными высоковакуумными насосами, достигает  $10^{-7} - 10^{-9}$  мм. рт. ст.

В настоящее время создано много типов диффузионных паромасляных насосов большой мощности, которые при диаметре

входного отверстия, равном 80 см, обеспечивают скорость откачки газов, равную 1400 л/сек. Максимальная теоретическая скорость откачки через трубу такого диаметра равна 60 000 л/сек [33]. Поэтому диффузионные масляные насосы широко распространены, тогда как ртутные диффузионные насосы находят применение главным образом в лабораторных установках.

При откачке воздуха и газов из системы следует учитывать факторы, обуславливающие благоприятный режим для создания высоких степеней разрежения. Разрежение, создаваемое в системе, зависит от работы насосов и состояния аппаратуры, в которой нужно получить соответствующее разрежение.

Скорость откачки для всех систем насосов зависит не только от параметров, присущих данному насосу, но также и от параметров трубопроводов, соединяющих систему с насосом и создающих определенное сопротивление потоку откачиваемых газов.

Давление сильно разреженных газов измеряют при помощи специальных манометров. Наиболее простым прибором для измерения давлений до 1 мм рт. ст. служит обыкновенный U-образный ртутный манометр, один конец которого подключают к установке, а второй либо запаивают, либо оставляют открытым. В случае применения манометра с открытым концом длина каждого колена манометра должна быть не меньше 760 мм. Ртутный манометр с запаянным концом заполняют ртутью при помощи специальных приспособлений.

Для измерения давления сильно разреженных газов применяют ртутный манометр Мак-Леода. Манометр Мак-Леода имеет большое распространение в вакуумной технике. Принцип действия манометра основан на законе Бойля-Мариотта.

Давление газа при разрежении можно измерять и по свечению разрядной трубки, принцип работы которой основан на явлении прохождения электрического тока через разреженные газы. В разрядной трубке в зависимости от давления газов наблюдается следующая картина. Начиная с атмосферного давления газа и до давления 50 мм рт. ст., свечения в трубке нет. При более низких давлениях, меньших чем 50 мм рт. ст., появляется свечение в виде нити между электродами. При уменьшении давления разреженного газа до  $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  мм рт. ст. свечение в трубке исчезает.

Для определения сравнительно невысоких давлений газов можно применять индукционную катушку Тесла. При контакте иглы индукционной катушки Тесла со стеклянной трубкой, включенной в вакуумную систему, наблюдается характерное свечение, когда давление разреженного газа в трубке составляет  $10^{-2}$  —  $10^{-3}$  мм рт. ст.

Остаточное давление газов можно определять также при помощи термопары. Разрежение в установке определяют по ее электродвижущей силе при условии нагрева нити постоянной, заранее отградуированной силой тока.

Манометр с термопарой позволяет производить измерение разрежения с остаточным давлением от  $10^{-1}$  —  $10^{-3}$  мм рт. ст.

При измерении более высоких степеней разрежения применяют ионизационные манометры.

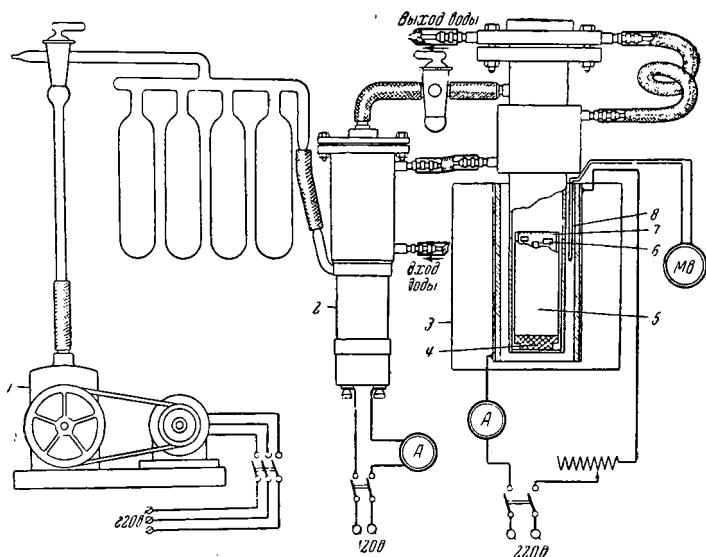


Рис. 12. Схема установки для диффузионной металлизации в вакууме с внешним электрическим обогревом.

1 — ротационный масляный насос; 2 — диффузионный масляный насос; 3 — электрическая печь сопротивления; 4 — подставка для тигля; 5 — тигель; 6 — детали; 7 — реакция масса; 8 — термопара.

Использование термопарного и ионизационного вакууметров позволяет с достаточной точностью и непрерывно определять остаточное давление в вакуумных камерах.

В настоящее время наша промышленность выпускает несколько типов компактных и удобных в обращении термопарных и ионизационных вакууметров.

Измерение остаточного давления газов можно осуществить и при помощи других приборов. Выбор того или иного прибора для измерения давления газов зависит от условий работы вакуумной установки и диапазона измеряемого давления.

Образовывать диффузионные покрытия на поверхности небольших деталей можно в обычной электрической печи сопро-



тивления в реторте из жароупорного материала. Схема установки для диффузионной металлизации в электрической печи сопротивления приведена на рис. 12. Аппаратуру для диффузионной металлизации изготовляют из жароупорного материала. Крышку и верхнюю часть аппарата охлаждают водой. При монтаже установки перед началом включения печи крышку прижимают к аппарату при помощи болтов. Для большей герметичности между прижимаемой крышкой и корпусом помещают резиновую прокладку. Разрежение в камере создают диффузионным и ротационным масляными насосами.

Цилиндр с загруженными в него деталями и наносимым веществом помещают в вакуумный аппарат и нагревают до заданной по режиму металлизации температуры.

Температуру в цилиндре контролируют термопарой, помещенной между стенками цилиндра и печью.

Процесс образования покрытий с внешним обогревом вакуумного аппарата возможен лишь до  $850-900^{\circ}$ , так как более высокие температуры металлизации приводят к быстрому коррозионному разрушению внешней поверхности цилиндра. В тех случаях, когда процесс образования диффузионных слоев следует проводить при более высоких температурах, цилиндр вместе с нагреваемой печью должен находиться под вакуумом. На рис. 13 приведена схема установки для диффузионной металлизации деталей под металлическим колпаком.

В качестве теплового элемента применяют электрическую печь сопротивления. Печь монтируют на изоляторах, причем молибденовую или вольфрамовую обмотки печи крепят крючками из того же металла. Электрическую печь укрепляют на металлическом диске, сквозь который через штуцер создается под колпаком вакуум. Металлический колпак и электрические контакты во время работы печи охлаждают водой. Металлический колпак вакуумной установки прижимают к диску через резиновую прокладку.

Детали, подвергаемые диффузионному насыщению, и наносимый материал загружают в патрон, который располагают затем на подставке в центре печи сопротивления.

При диффузионном насыщении сравнительно небольших деталей данный процесс можно осуществить под стеклянным колпаком. Общий вид такой установки приводится на рис. 14.

Стеклянный колпак устанавливают на диск на резиновой прокладке. В диске монтируют контакты для подвода электрического тока и контакты — для термопары. Процесс образования диффузионных покрытий под стеклянными колпаками позволяет применять индукционный высокочастотный нагрев. Схема вакуумной части установки для нанесения покрытий с применением индукционного высокочастотного нагрева

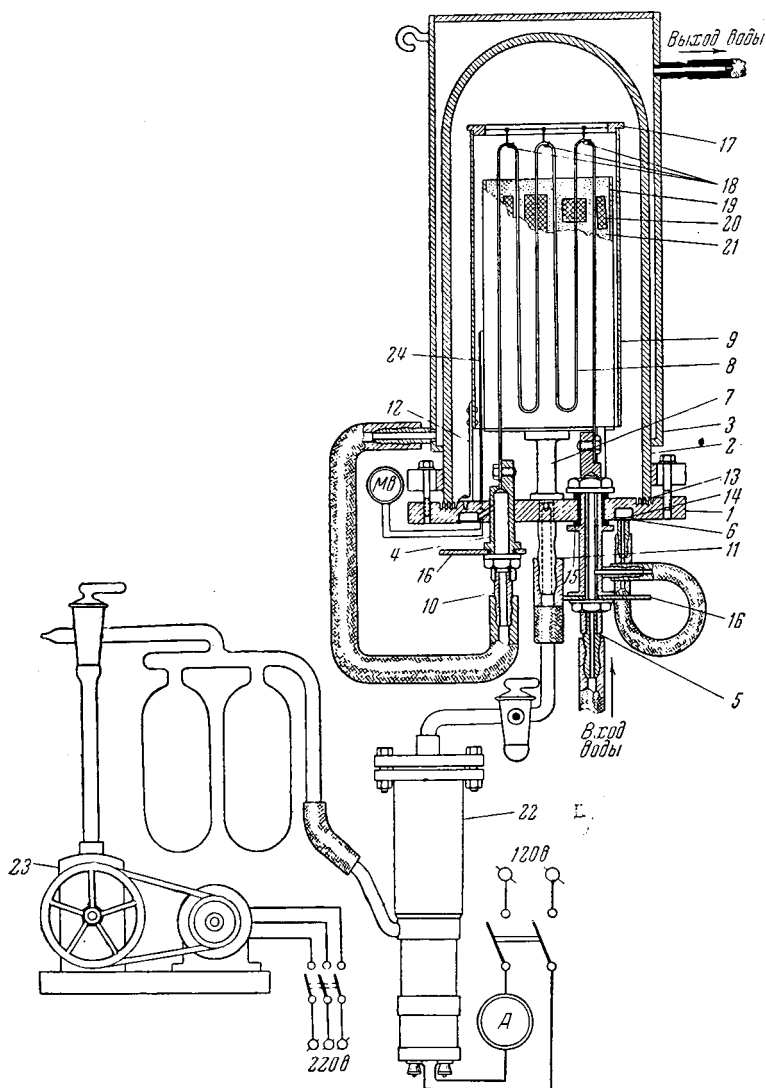


Рис. 13. Схема установки для образования диффузионных покрытий в вакууме под металлическим колпаком.

1 — основание печи; 2 — кожух печи; 3 — охлаждающая рубашка; 4 — электрические контакты; 5 — охлаждающая трубка; 6 — охлаждающее кольцо; 7 — подставка; 8 — нагреватель; 9 — экран; 10 — штуцер; 11 — вакуумный штуцер; 12 — ножка экрана; 13 — резиновая прокладка; 14 — резиновая шайба; 15 — эбонитовая шайба; 16 — токоподводящие шины; 17 — керамическое кольцо; 18 — крючки; 19 — металлический тигель (стакан); 20 — детали; 21 — реакционная масса; 22 — диффузионный масляный насос; 23 — ротационный масляный насос; 24 — термомпара.

загрузки приводится на рис. 15. Вакуумную часть системы монтируют с тремя трехходовыми кранами, которые позволяют осуществлять переключение работающего форвакуумного насоса либо непосредственно к вакуумной камере, либо к той же камере через подключенный в систему диффузионный масляный насос.

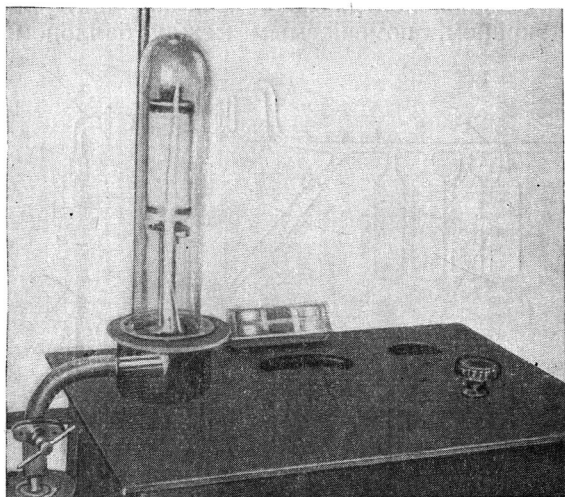


Рис. 14. Общий вид установки для образования диффузионных покрытий в вакууме под стеклянным колпаком.

Тигель с наносимым материалом и покрываемыми деталями помещают в установку под стеклянным колпаком по возможности ближе к центру с целью более равномерного прогрева всей загрузки. Температуру нагрева тигля в процессе диффузионной металлизации контролируют оптическим пирометром.

Образование диффузионных покрытий на поверхности более крупных деталей можно осуществить в некоторых случаях в вакуумных установках без диффузионного насоса.

В промышленных условиях диффузионное металлизирование может быть произведено при сравнительно невысоких разрежениях в пределах  $10^{-2}$  —  $10^{-3}$  мм рт. ст. Такой вакуум создается в системе при откачке одним ротационным масляным насосом. При использовании вакуумных установок, работающих с одним форвакуумным насосом, процесс нанесения диффузионных покрытий значительно упрощается. Схема заводской

установки по диффузионному насыщению деталей с одним ротационным масляным насосом приводится на рис. 16.

Установка состоит из металлического баллона (колпака), днища и электрической печи сопротивления. Электрическую печь подключают в сеть на 120 или 220 в через трансформатор. Баллон вакуумной установки во время работы печи охлаждают водой. Кроме того, его предохраняют от сильного нагревания при лучеиспускании электрической печи дополнительным металлическим экраном, помещаемым между баллоном и печью.

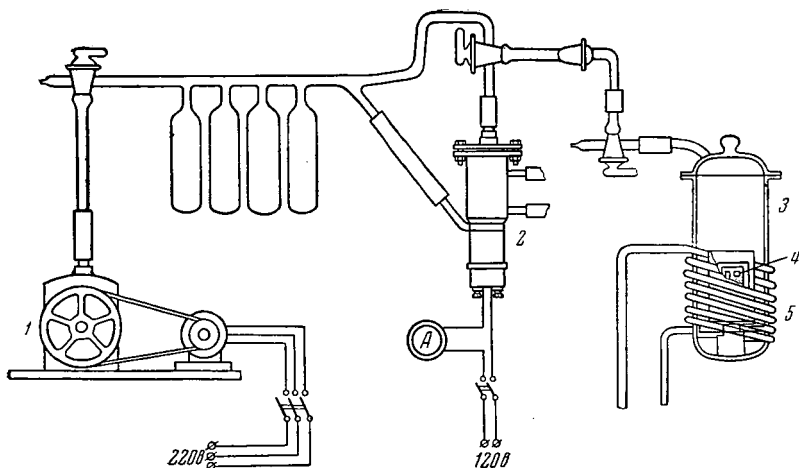


Рис. 15. Схема вакуумной части установки для нанесения диффузионных покрытий с применением индукционного высокочастотного нагрева загрузки.

1 — ротационный масляный насос; 2 — диффузионный масляный насос; 3 — реакционный баллон; 4 — загрузка (детали и реакционная смесь); 5 — индуктор высокочастотной установки

В днище печи вмонтированы электрические контакты для нагревания печи и подключения термодпары.

Разрежение в установке создается ротационным масляным насосом, подключенным к вакуумной системе через штуцер, сваренный в днище печи. Остаточное давление газов при разрежении измеряют термодпарной лампой, присоединенной к вакуумной установке через второй штуцер, сваренный также в днище печи.

Электрическую печь сопротивления монтируют на стойках, укрепляемых в днище печи. Обмотка вакуумной печи сопротивления состоит из молибденовой или вольфрамовой проволоки. Она может быть изготовлена также из проволоки специального сплава, содержащего железо, хром, алюминий, известного в промышленности под названием сплава № 2.

Детали, подвергаемые диффузионному металлизированию, засыпают реакционной смесью в металлическом тигле и помещают в вакуумную камеру. После этого включают вакуумные насосы, непрерывно откачивающие воздух и выделяющиеся газы из камеры, где протекает процесс образования диффузионных покрытий.

Предварительное разрежение в камере создают без нагревания печи и контролируют его показаниями термопарной лампы.

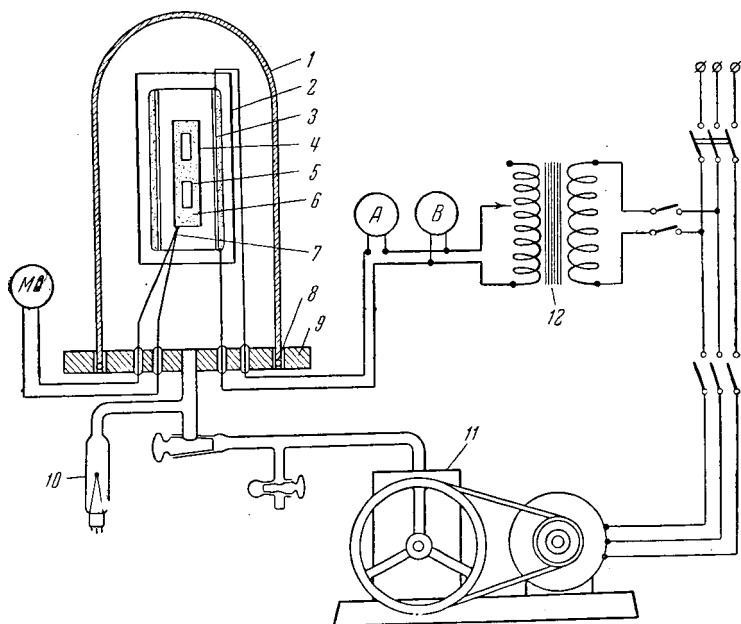


Рис. 16. Схема образования диффузионных покрытий в вакууме с применением одного ротационного масляного насоса.

1 — баллон; 2 — экран печи; 3 — печь; 4 — тигель; 5 — покрываемые детали; 6 — реакционная смесь; 7 — термопара; 8 — резиновая прокладка; 9 — днище баллона; 10 — термопарная лампа; 11 — масляный насос; 12 — автотрансформатор.

После предварительного эвакуирования рабочего пространства камеры нагревают печь.

В процессе нагрева печи давление в камере резко повышается в результате выделения газов, поглощенных загрузкой при более низкой температуре. Однако при непрерывном удалении газов и достаточно хорошей герметичности системы разрежение в камере возрастает, и металлизирование деталей протекает при остаточном давлении в камере не ниже

$10^{-2}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст. Следует подчеркнуть, что во время нагрева печи и выдержки при заданной температуре вакуумный насос должен непрерывно откачивать воздух и выделяющиеся газы.

Металлические вакуумные краны, соединяющие камеру печи с насосом, смазываются вакуумным маслом или смазкой. Такая смазка должна возобновляться по мере надобности,

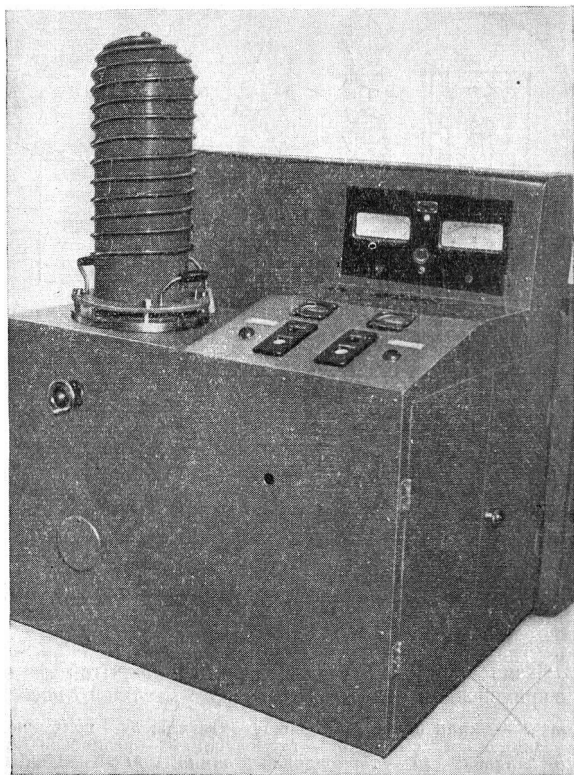


Рис. 17. Общий вид вакуумной установки.

причем краны и резиновая прокладка перед сменой смазки должны промываться бензолом или этиловым спиртом.

При условии соблюдения герметичности во всей вакуумной системе охлаждение печи после нанесения диффузионных покрытий можно производить без дополнительной откачки газов. Общий вид вакуумной установки приводится на рис. 17.

## § 6. ВОДОРОДНО-ВАКУУМНЫЙ МЕТОД ОБРАЗОВАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Скорость и равномерность прогрева покрываемых предметов и наносимого материала являются важными факторами в технике образования диффузионных покрытий, так как они оказывают определенное влияние на толщину, плотность и равномерность наносимых диффузионных слоев. Поэтому при нанесении диффузионных покрытий следует учитывать конструкцию печей, размер и число покрываемых деталей, а также свойства исходной смеси и ее теплопроводность.

Теплообмен, т. е. передача тепла и нагрев загрузки, как известно, может быть осуществлен за счет теплопроводности, конвекции и теплового излучения.

При нанесении диффузионных покрытий теплообмен в зависимости от способа образования покрытий можно осуществить всеми тремя видами распространения тепла. Наиболее быстрый и равномерный нагрев происходит в расплавленных средах. Большие количества применяемой расплавленной смеси создают условия, близкие к изотермическим в процессе образования диффузионных покрытий, а следовательно — и более быстрое нагревание всей загрузки. В случае нагрева загрузки в присутствии газообразной атмосферы тепловой обмен осуществляется за счет теплопроводности исходной порошкообразной массы и покрываемого металла, а также за счет конвекционного выравнивания температуры нагретыми газами.

Иначе обстоит дело при нанесении диффузионных покрытий в вакууме, когда передача тепла осуществляется главным образом в результате теплового излучения. В этом случае, естественно, равномерность прогрева и его скорость окажутся более далекими от оптимальных значений, чем в случае применения других методов, что определяет большую длительность процесса нагрева при нанесении покрытий заданной толщины. Для создания лучших условий образования диффузионных покрытий нами рекомендуется комбинированный метод, который состоит из нескольких стадий.

В первой стадии нагрев загрузки производится в водородной восстановительной атмосфере, затем, во второй стадии, проводится выдержка нагретой загрузки при той или иной заданной температуре в вакууме, и, наконец, в третьей стадии охлаждение покрытых предметов и наносимого металла осуществляется снова в токе водорода.

Схема водородно-вакуумной установки для нанесения диффузионных покрытий приведена на рис. 18. Водородно-вакуумная установка включает электрическую печь, источник водорода, масляные форвакуумный и диффузионный насосы и

приборы, позволяющие контролировать температуру печи и остаточное давление. Следует подчеркнуть, что применение водорода, кроме создания благоприятных условий равномерного и более быстрого нагрева загрузки, обеспечивало также восстановление поверхности покрываемых предметов и наносимого металла. Водород, применяемый при нанесении диффузионных покрытий, перед использованием подвергается очистке и сушке.

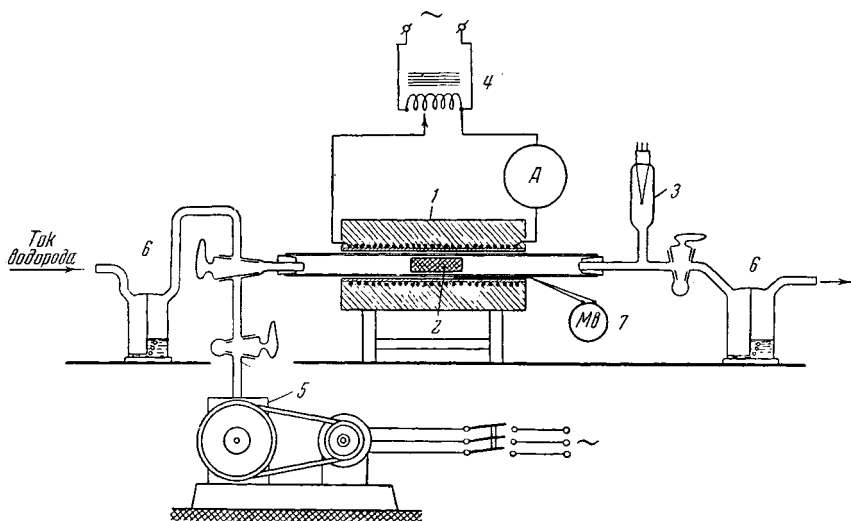


Рис 18. Схема водородно-вакуумной установки для нанесения диффузионных покрытий.

1 — печь; 2 — загрузка (детали и реакционная смесь); 3 — лампа для измерения разряда; 4 — автотрансформатор; 5 — вакуумный насос; 6 — склянки с серной кислотой; 7 — термометр.

Таким образом, в случае водородно-вакуумного метода диффузионной металлизации покрываемые детали и наносимое вещество нагревают в токе водорода, затем включают ротационный и, если необходимо, диффузионный масляные насосы, которые откачивают водород и выделяющиеся в процессе диффузии газы. После окончания процесса диффузии охлаждение загрузки происходит снова в токе водорода.

Водородно-вакуумный метод диффузионной металлизации можно использовать для нанесения хромовых, молибденовых, вольфрамовых и других покрытий на поверхность железных и стальных изделий.



### *Глава III*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ХРОМА В ЖЕЛЕЗЕ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ И МЕТОДОМ МЕЧЕННЫХ АТОМОВ**

Отличительной особенностью метода образования диффузионных покрытий является отсутствие резкой границы перехода, отделяющей основной покрываемый металл от наносимого вещества. Концентрация наносимого вещества постепенно убывает по глубине диффузионного слоя. Для определения концентрации диффундирующего вещества на разных глубинах и для расчета на этой основе коэффициентов диффузии данного вещества применяют разные методы. Наиболее простой из них — химический анализ снятых механическим путем тонких поверхностных слоев металла. Снятые диффузионные слои переводят в раствор и подвергают химическому анализу на содержание основных составляющих компонентов.

Бекер, Хертель и Кастер [22] для определения концентрации хрома в диффузионном хромовом покрытии на железе применили метод химического анализа. В этих опытах с поверхности образца после нанесения диффузионного хромового покрытия на токарном станке последовательно снимали стружку толщиной 0,01 мм, которую затем растворяли в соляной или серной кислотах, и определяли концентрацию хрома в каждом растворенном слое. По данным указанных авторов, концентрация хрома в поверхностном слое составляла 35% и постепенно убывала по глубине диффузионного слоя.

Н. А. Изгарышев [19] и Э. С. Саркисов [34] также использовали этот метод для определения послойной концентрации хрома в железе.

Однако химический метод определения концентрации имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих его применение. К этим недостаткам прежде всего относится сравнительно малая чувствительность и, кроме того, сложность и длительность проведения анализа.

Более чувствительным и вместе с тем наиболее простым и надежным методом определения концентрации наносимого вещества является спектроскопический метод с применением искрового или дугового разряда.

Спектральный анализ — это физический метод определения химического состава вещества, основанный на изучении спектра этого вещества [35]. Из общего спектрального анализа можно выделить анализ по спектрам испускания или эмиссионный, имеющий дело с видимой и ультрафиолетовой областями спектра и получивший очень широкое распространение в нашей заводской практике.

Спектральный анализ металлов и сплавов применяется сравнительно недавно, однако задачи, которые могут решаться с его помощью, весьма разнообразны. Экспрессный контроль состава металла по ходу плавки в литейных цехах, локальный анализ мелких включений в металле, контроль состава изделий без порчи изделия, анализ образцов малой массы, определение ничтожных примесей в чистых металлах и многие другие вопросы могут быть разрешены при помощи спектрального анализа. Спектральный анализ обладает ценными качествами, выгодно отличающими его от других методов.

Следует указать на большую скорость полного анализа вещества и высокую чувствительность определения. Спектральный анализ дает объективные данные, снимки спектров, позволяющие по сохранившемуся документу воспроизвести определение содержания тех или иных составляющих в исходном веществе, даже в случае отсутствия самого материала после его первоначального анализа. Расход вещества при использовании спектрального метода анализа может быть весьма незначительным, что позволяет анализировать пробы очень малой массы и, следовательно, с меньшей ошибкой в определении концентрации в тонком слое. Точность спектрального анализа при определении малых примесей (0,001—0,1%) превышает точность обычных методов химического анализа, а при средних содержаниях (0,1—2%) не уступает точности этих методов и только при больших содержаниях иногда уступает в точности обычным химическим методам. С дальнейшим развитием техники спектрального анализа точность определения неуклонно повышается. При помощи спектрального анализа можно анализировать готовые изделия без сколько-нибудь значительного их повреждения.

В основе современных методов количественного спектрального анализа лежит измерение относительной интенсивности линии анализируемого элемента, измеряемой по отношению к интенсивности линии элемента сравнения, содержащегося в той же пробе. Для того чтобы устранить влияние колебаний в условиях возбуждения спектра, обе линии подбираются так, чтобы эти колебания сказывались в одинаковой степени на интенсивности обеих линий, т. е. чтобы линии были гомологичными.

Для перехода от измерений величины относительной интенсивности линий аналитической пары к численному значению концентрации элемента в пробе промеряются спектры нескольких эталонов, у которых содержание анализируемого элемента известно. По результатам измерений строят градуировочный график, пользуясь которым можно вести анализ проб с неизвестным содержанием определяемого элемента. Зависимость между интенсивностью линий и концентрацией соответствующего элемента можно записать так:

$$I = a \cdot c^b, \quad (17)$$

где  $a$  и  $b$  для каждого небольшого интервала концентраций могут считаться постоянными.

Вводя в это уравнение интенсивность линии сравнения, которую мы можем считать не зависящей от концентрации анализируемого элемента, получим:

$$R = \frac{I_{\text{ан}}}{I_{\text{сп}}} = \frac{a}{I_{\text{сп}}} \cdot c^b = a' c^b. \quad (18)$$

Логарифмирование этого выражения дает:

$$\lg R = \lg \frac{I_{\text{ан}}}{I_{\text{сп}}} = b \lg c + \lg a', \quad (19)$$

т. е. линейную связь между логарифмом относительной интенсивности линий и логарифмом концентрации элемента в пробе.

Воздействие света на фотопластинку с количественной стороны принято характеризовать величиной «почернения» проявленной и отфиксированной пластинки, определяемой соотношением:

$$S = \lg \frac{i_0}{i}, \quad (20)$$

где  $i_0$  — интенсивность света, проходящего при освещении обработанной пластинки через непочерненное место;  
 $i$  — интенсивность света, прошедшего через изучаемое почерненное место пластинки.

Почернение пластинки зависит от условий воздействия света на пластинку, свойств эмульсии и условий проявления. Характеристическая кривая фотопластинки вычерчивается в координатах почернения  $S - \lg E$ , где  $E = It$  ( $t$  — экспозиция);  $E$  — величина, равная произведению интенсивности света  $I$  на время экспозиции  $t$ .

Определение и учет констант данной пластинки — неотъемлемая часть каждой методики количественного анализа. Если обе сравнительные линии лежат в области нормального почернения пластинки и близки по длинам волн, то разность почернений обеих линий связана с их относительной интенсивностью следующим соотношением:

$$\Delta S = S_{\text{ан}} - S_{\text{ср}} = \gamma \lg \frac{I_{\text{ан}}}{I_{\text{ср}}} = \lg R. \quad (21)$$

Разность почернения линий анализируемой пары, деленная на фактор контрастности, оказывается связанной линейно с логарифмом концентрации элемента в пробе:

$$\frac{\Delta S}{\gamma} = b \lg c + \lg a'. \quad (22)$$

Измерив разность почернения линий аналитической пары в спектрах нескольких эталонов и определив в каждом из этих спектров  $\gamma$ , мы можем нанести на график полученные значения  $\frac{\Delta S_1}{\gamma}$ ,  $\frac{\Delta S_2}{\gamma}$  и т. д. и соответствующие им значения концентрации элемента в эталонах  $\lg c_1$ ,  $\lg c_2$  и т. д. Это дает градуировочный график, при помощи которого по измеренному значению  $I_0$  и  $I$  в спектре пробы можно определить искомую концентрацию элемента в пробе. Для получения градуировочного графика обычно используется несколько эталонов, так как могут быть ошибки измерений и возможная неточность химических анализов эталонов.

Для определения  $\gamma$  наиболее удобным является метод ступенчатого ослабителя. Если обозначить через  $S_1$  и  $S_2$  почернение двух ступеней какой-либо одной линии на спектрограмме, а через  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  пропускательность соответствующих ступенек ослабителя, то можно написать:

$$S_1 = \gamma \lg (\alpha_1 I t^p) - \gamma j; \quad S_2 = \gamma \lg (\alpha_2 I t^p) - \gamma j, \quad (23)$$

откуда

$$S_1 - S_2 = \gamma \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}. \quad (24)$$

Обозначим:

$$S_1 - S_2 = \Delta S_{1,2} \quad \text{и} \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \alpha_{1,2};$$

получим:

$$\gamma = \frac{\Delta S_{1,2}}{\lg \alpha_{1,2}}. \quad (25)$$

Для удобства вычислений можно положить  $\lg \alpha_{1,2} = 1$ ; в этом случае получаем не истинное значение фактора контрастности, а величину, ему пропорциональную. Фактор контрастности пластинки можно определить также, используя линии одного и того же элемента, соотношение интенсивностей которых практически не изменяется при изменении условий опыта.

Удобным методом работы является также метод трех эталонов, требующий установления градуировочного графика отдельно для каждой пластинки. На пластинке, помимо спектров анализируемых проб, снимаются также спектры трех эталонов. В спектре каждого эталона промеряются значения разности почернений анализируемой пары:  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$ ,  $\Delta S_3$ . Если интервал концентраций невелик, то

$$\Delta S = \gamma \lg R = \gamma b \lg c + \gamma \lg a'. \quad (26)$$

Положение градуировочного графика изменяется от пластинки к пластинке в соответствии с вариациями  $\gamma$ , но ввиду того, что график проводится по значениям  $\Delta S$ -эталонных, снятых на одной пластинке с анализируемыми пробами, результат анализа не зависит от постоянных пластинки.

На результаты спектрального анализа с твердыми эталонами значительно влияет способ изготовления образцов, их форма и размеры, а также точность химического определения содержания исследуемого компонента в эталонах. В случае невозможности соблюдения всех требований, предъявляемых к работе с твердыми эталонами, приходится применять методику работы с порошками либо с растворами.

Для количественного анализа порошков обычно проба закладывается в канал, просверленный в электроде. Чтобы устранить опасность фракционного испарения составляющих пробы, используют прием полного сжигания пробы и определение полной энергии, излучаемой всеми атомами определяемого элемента, по измерению «интегральной» интенсивности аналитической линии [36, 37]. Для устранения образования королек полезно порошковую пробу смешивать с угольным порошком.

Удовлетворительные результаты можно получить при введении анализируемого порошка в пламя дуги [38]. Результаты получаются точнее, если порошок распределяется тонким слоем на бумажной полоске; по мере постепенного вдвигания этой по-

лоски в пламя дуги порошок сгорает. Можно также порошковую пробу располагать в чашечке под пламенем горизонтально горящей угольной дуги постоянного тока.

Существуют методы анализа сплавов путем перевода пробы в раствор [39]. При работе с растворами необходимо обеспечить равномерную подачу и испарение раствора вместе с растворенным веществом в разрядный промежуток. Для возбуждения применяется обычно конденсированная искра, но в последнее время используется и дуга переменного тока. Иногда раствор предварительно наносят на поверхность электрода, высушивают и возбуждают осадок в источнике света. Имеются рекомендации нанесения раствора на спектрально чистый графитовый электрод [40]. Для устранения явления проникания раствора в глубокие слои электрода на поверхность электрода наносят каплю расплавленного парафина.

Все сказанное относилось к анализам однородных образцов, содержащих одинаковые количества определенного металла по всему объему. Анализ образцов с повышенным содержанием исследуемого компонента на поверхности и по глубине покрытия встречает на своем пути целый ряд трудностей. Для возбуждения спектра покрытий необходимо применять разряды небольшой мощности, не приводящие к интенсивному разрушению поверхности.

Концентрация хрома в диффузионном хромовом покрытии определялась Н. С. Горбуновым и Ф. С. Барышанской [41] с применением искрового контура.

Исследуемый образец помещали в оправу, закрепленную на оси электромоторчика, и быстро вращали. Вторым электродом служил пруток углеродистой стали. Применяли слабую искру, которая приводила к неглубоким повреждениям поверхности. Толщину слоя, откуда металл поступал в облако искры, определяли путем полировки образца до свежей неповрежденной поверхности. Полировка на полировальном станке позволяла снимать слой толщиной 10—15 мк с ошибкой определения 5 мк. Анализ проводили по методу трех эталонов. Эталоны в отличие от испытуемых образцов содержали также значительную присадку марганца. При анализе эталонов они служили неподвижным электродом. Вращающуюся шайбу делали из углеродистой стали. Указанное обстоятельство могло бы само по себе привести к некоторому постоянному сдвигу градуировочных кривых, но для оценки отношений концентрации хрома на разных глубинах это не имеет существенного значения.

Позднее был описан аналогичный метод спектрального анализа диффузионных слоев хрома в докладах Французской академии наук [42].

Испытуемые образцы после нанесения диффузионного слоя подвергали действию слабой искры. Между измерениями образец подвергали электролитической полировке. Толщину металлической пленки, удаляемой полировкой, вычисляли по убыли веса образцов.

Данный метод, однако, требует применения серии эталонных образцов с заданными концентрациями хрома по всему диапазону его определения. Более того, в случае снятия механическим путем испытуемых слоев определенной заданной толщины такой метод представляет известную трудность и требует значительного времени. Поэтому в дальнейших исследованиях была разработана новая спектральная методика анализа диффузионных слоев хрома.

В этой новой методике вместо искрового контура был использован дуговой контур, а вместо твердых образцов и эталонов применялись эталонные растворы и растворы с соответствующими концентрациями хрома, получаемые путем анодного растворения испытуемых образцов.

Электролит для анодного растворения образцов содержал концентрированные хлорную и уксусную кислоты при объемном соотношении хлорной кислоты к уксусной, равном 1 : 5. Анодное растворение образцов производилось при плотности анодного тока  $0,3 \text{ а/см}^2$ . Толщина перешедшего в раствор слоя определялась расчетным путем по соответствующему изменению веса образцов после анодного растворения.

Эталонные растворы, требующиеся для работы, готовили на основе той же смеси концентрированных хлорной и уксусной кислот с таким расчетом, чтобы количество хрома и железа в них соответствовало содержанию хрома и железа в испытуемых растворах.

Так как элементом сравнения при фотометрировании был выбран барий, то в исследуемые и эталонные растворы вводили одинаковое количество раствора солей бария. Полученные растворы каплями наносили на гладкую торцевую часть стерженьков из спектрально чистого угля, длиной 2,5 мм. Рабочий торец стерженьков подравнивали кварцевым стеклом, а второй конец электрода затачивали на конус. Полученные таким образом электродики помещали в отверстия металлической плиты, закрепленной на электрической плитке, где они нагревались до температуры несколько ниже  $100^\circ$ . На нагретый гладкий торец уголька, расположенный горизонтально, наносили при помощи пипетки капли раствора, испаряющегося с поверхности и частично пропитывающего уголь. После высыхания одной капли на угольный стержень наносили следующую, и таким образом на каждый уголь наносили по четыре капли раствора, взятых всегда из одной и той же пипетки. Затем угли остывали и их при-

меняли в качестве электродов. Для каждого вида раствора готовили по две пары угольных стерженьков, имеющих на торцевой поверхности определенное количество солей исследуемых металлов.

Получение и фотографирование спектров производилось при помощи кварцевого спектрографа типа ИСП-22. Съемка осуществлялась в дуге переменного тока силой 5 а. Расстояние между угольными электродами устанавливали во всех случаях одинаковым; оно составляло около 3 мм. Спектры фотографировали при ширине щели спектрографа, равной 0,012 мм. Время

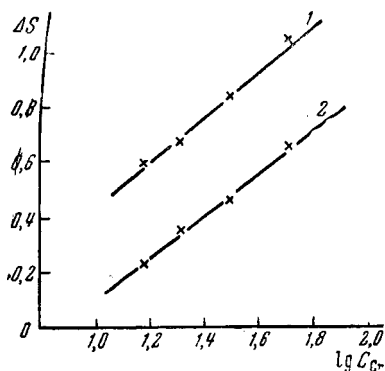


Рис. 19. Градуировочные графики, построенные в системе координат  $\Delta S - \lg C_{Cr}$

1 — Cr — 2677,16 Å; Fe — 2689,21 Å;  
2 — Cr — 2860,90 Å; Fe — 2823,23 Å.

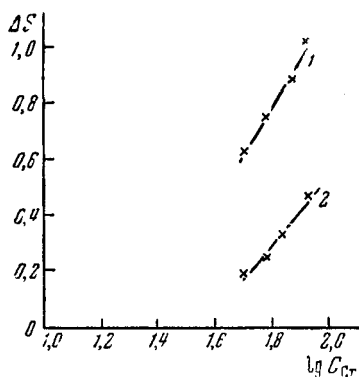


Рис. 20. Градуировочные графики, построенные в системе координат  $\Delta S - \lg C_{Cr}$

1 — Cr — 2677,16 Å; Fe — 2689,21 Å;  
2 — Cr — 2653,9 Å; Fe — 2588,0 Å.

экспозиции принимали равным 15 сек. Спектры фотографировали на спектральных фотопластинках типа 1.

Для измерения плотности почернения спектральных линий служил микрофотометр типа МФ-2.

Градуировочные графики для работы строили по методу трех эталонов.

На рис. 19 и 20 приведены градуировочные графики, построенные в системе координат логарифм концентрации — разность почернений спектральных линий. Значения относительных почернений для применяемых трех эталонных растворов хорошо укладывались на одной прямой линии. При помощи графиков определялось содержание хрома в растворе по барию, а процентное содержание хрома в образце вычислялось по формуле.

$$A = \frac{M \cdot B \cdot 100}{K \cdot C}, \quad (27)$$



где  $A$  — процентное содержание хрома в образце;  
 $M$  — процентное содержание хрома в растворе по бария;  
 $B$  — общее количество бария в исследуемом растворе;  
 $K$  — процентное содержание бария в растворе по хрому;  
 $C$  — общее количество хрома и железа в растворе (убыль веса образцов при анодном растворении).

При подсчете концентрации хрома в первом слое полученные данные относились к средней части толщины перешедшего в раствор покрытия. Толщина слоя, соответствующая второму значению концентрации хрома, включала всю толщину первого слоя и половину толщины второго растворенного слоя и т. д.

Для каждого относительного изменения концентрации хрома на различных глубинах диффузионного слоя из таблиц [43] брались значения функции  $\Phi\left(-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ , из которой рассчитывались

затем коэффициенты диффузии хрома в железе.

В табл. 4 и на рис. 21 по нашим данным [44] приводятся результаты определения, распределения концентрации хрома по глубине диффузионного слоя, а также значения коэффициента диффузии хрома в железе.

Диффузионный слой хрома был нанесен на поверхность железа при  $1000^\circ$  в течение 8 час.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в слоях, близко прилегающих к поверхности покрываемого металла, наблюдается весьма значительное содержание хрома и по глубине диффузионного покрытия — быстрое убывание его концентрации. Значение же коэффициента диффузии хрома в железе при  $1000^\circ$  колеблется в пределах от 1,3 до  $6,99 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек.

При помощи аналогичной методики можно определять содержание и других наносимых на поверхность железа элементов по глубине образующихся диффузионных слоев.

Для изучения процесса диффузии в твердых телах с успехом может быть использован метод меченых атомов.

Нами, при участии П. Н. Кодочигова и Д. Н. Усачева, метод меченых атомов был применен для определения коэффициентов диффузии хрома в железе. Активность измеряли счетчиком Гейгер-Мюллера на счетной установке типа Б.

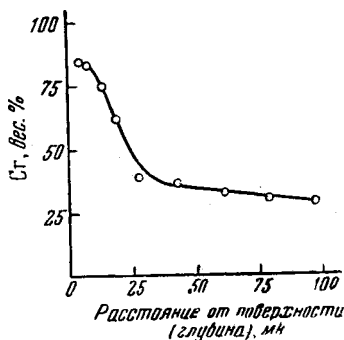


Рис. 21. Распределение концентрации хрома по глубине диффузионного слоя.

В качестве объектов исследования применяли образцы в виде дисков, изготовленных из армко-железа, диаметром 10—11 мм и толщиной 2—2,5 мм.

На поверхность изучаемых образцов наносили слой стабильного и меченого хрома 51. В качестве электролита для осаждения стабильного и меченого хрома применяли раствор,

Таблица 4

Распределение концентрации хрома по глубине хромового покрытия и значение коэффициента диффузии хрома в железе

Глубина слоя, $\mu\text{м}$	Содержание хрома, %	Значение коэффициента диффузии $\times 10^{10} \text{ см}^2/\text{сек}$
5	84,5	1,31
8	83,0	2,40
14	75,6	3,50
19	62,7	1,36
28	39,0	1,84
43	37,5	4,08
61	33,6	6,99

содержащий в 1 л 230 г хромового ангидрида и 2,3 г серной кислоты с добавкой меченого хрома. Осаждение хрома производили при 47° и плотности тока, равной 20 а/дц<sup>2</sup>.

После осаждения хромового слоя образцы подвергали длительному отжигу в вакууме. Для этой цели образцы загружали

Таблица 5

Значение коэффициента диффузии хрома в железе при 900° по данным, полученным путем применения меченого хрома 51

Толщина слоя, $\mu\text{м}$	Число импульсов в 1 мин.	Значение коэффициента диффузии $\times 10^{11} \text{ см}^2/\text{сек}$
0	12 366	—
2,43	10 756	7,46
4,87	10 640	6,60
5,93	10 256	2,62
8,79	10 060	4,82

в металлические патрончики, засыпали измельченным хромом, помещали в вакуумную печь, затем нагревали и выдерживали в печи при разных температурах.

Разрежение в вакуумной камере создавалось при помощи ротационного масляного насоса и достигало  $10^{-3}$  мм рт. ст. В результате длительного нагрева и выдержки испытуемых образцов в вакууме наблюдалось образование диффузионного покрытия, в составе которого содержались атомы стабильного и меченого хрома.

В качестве электролита для анодного растворения поверхностного слоя испытуемых образцов была использована смесь, содержащая на каждые пять частей (по объему) уксусной кислоты одну часть хлорной кислоты.

Толщину диффузионного слоя хрома, перешедшего в раствор, рассчитывали по убыли веса образцов после анодного растворения.

В табл. 5 приведены результаты определения коэффициента диффузии хрома в железе при  $900^{\circ}$ .

Значение коэффициента диффузии хрома в железе при  $900^{\circ}$  колеблется в пределах от 2,6 до  $7,5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек.

---

## Глава IV

# РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

### § 1. ВВЕДЕНИЕ

Принцип этих методов и области их применения общеизвестны. Поэтому в данной главе придется говорить только о тех результатах, которых нам удалось достигнуть.

Структурные, в подлинном смысле слова, рентгенография и электронография не могли быть предметом нашей работы, ибо для определения структур в большинстве случаев требуется иметь предварительные сведения о химическом составе и плотности вещества, а также о симметрии кристаллов, т. е. те сведения, которые нельзя было иметь из-за поликристаллической природы и из-за недостаточных количеств объектов исследования. Целью нашей работы было определение природы диффузионных слоев, а также характера ориентации кристаллов. Сущность этих методов может быть кратко изложена.

Когда луч с длиной волны  $\lambda$  падает на монокристалл, то его отражение от семейства параллельных атомных плоскостей, характеризующихся расстоянием  $d_{hkl}$ , будет наблюдаться только при соблюдении основного уравнения дифракции

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \vartheta, \quad (28)$$

т. е. при установке кристалла под строго определенным для заданных  $\lambda$  и  $d_{hkl}$  углом  $\vartheta$ .

Если на пути того же луча поместить поликристаллический объект, то при любой его установке всегда найдутся среди мно-

жества малых кристаллов такие, которые будут находиться в отражающем положении, причем разным межплоскостным расстояниям  $d$  будут по уравнению (28) соответствовать разные углы отражения  $\theta$ . Однако данным величинам  $d$  и  $\theta$  будет соответствовать один отраженный луч только в случае заданной плоскости падения и отражения, так как по закону отражения луч падающий, луч отраженный и нормаль к отражающей плоскости лежат в одной плоскости. В общем же случае, при произвольном направлении нормали к отражающей плоскости, но при заданном условии (28) угле падения  $\theta$ , отраженные лучи пойдут по образующей конуса, осью которого является продолжение падающего луча. Поэтому всякое поликристаллическое вещество дает рассеяние лучей в виде семейства конусов с углами при вершине, равными  $4\theta$ . Из геометрии камеры (плоская или цилиндрическая пластинка) сразу же определяются эти углы, из них находятся углы отражения  $\theta$  и далее по формуле (28) определяются соответствующие данному веществу межплоскостные расстояния.

Следующий этап анализа при наличии только поликристаллического вещества, как это имело место в данных исследованиях, связан с очень большими затруднениями. Оказывается, что по одним рентгено- и электронограммам от поликристаллического вещества определение структуры, вообще говоря, невозможно. Поэтому приходилось довольствоваться сравнением получавшихся списков межплоскостных расстояний с известными литературными по ним данными. Для этой цели очень удобны таблицы, приведенные в конце книги А. И. Китайгородского [45].

Однако во многих случаях нам пришлось сталкиваться со структурами, которые до сих пор никем не наблюдались. Только в немногих случаях решетки были кубические, для которых согласно формуле

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (29)$$

из отношения величин  $\frac{1}{d_1^2} : \frac{1}{d_2^2} : \frac{1}{d_3^2} \dots$ , равному отношению

целых чисел, можно было находить эти целые числа  $hkl$ , а по самой формуле — и константу  $a$  решетки.

Чтобы максимально исчерпать получавшиеся нами дифракционные картины, обращалось внимание и на другие их особенности. Из сказанного выше о возникновении отраженных лучей ясно, что в случае сравнительно крупных кристаллов, т. е. в случае небольшого их числа в единице объема, дифракционные линии (дуги на плоской фотопластинке или иные кривые на цилиндрической пленке) должны быть пунктирными. Это

получается тогда, когда размеры кристаллов превышают 1 мк. В случае сплошных тонких линий размеры кристаллов лежат в области от 1 до 0,05 мк. О еще меньшей величине кристаллов можно было бы судить по расширению линий, но этого эффекта в наших опытах почти не наблюдалось. Таким образом, сам характер линий может служить некоторым указанием на размеры кристаллов.

Существенным в наших опытах представлялось суждение о числе фаз в исследуемом объекте. Очевидно, что если фаза одна, то линии, соответствующие различным плоскостям, должны иметь одинаковую структуру, т. е. быть одинаково тонкими или одинаково пунктирными и т. д. При наличии двух фаз могло наблюдаться и различие структуры линий, что облегчало бы дальнейшую задачу по расшифровке.

Столь же существенным является вопрос о наличии преимущественных ориентировок (текстур) в данном поликристаллическом веществе. Положим, что кристаллы расположены не вполне беспорядочно, а имеют одинаково направленной какую-либо одну кристаллографическую ось. Тогда на диаграмме останется ограниченное число отражений в виде коротких дуг кругов и по известной формуле:

$$\cos \rho = \frac{\cos \delta}{\cos \vartheta}, \quad (30)$$

где  $\vartheta$  — упоминавшийся угол отражения,  $\delta$  — угол между линией симметрии на диаграмме на плоской пленке и радиусом-вектором от центра диаграммы до середины пятна, можно для каждого семейства параллельных плоскостей ( $hkl$ ) находить угол  $\rho$  между нормалью к этим плоскостям и осью текстуры ( $uvw$ ). Пользуясь же вместе с этим и другой формулой (для кубической решетки):

$$\cos \rho = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}, \quad (31)$$

можно путем несложных догадок и сравнения обоих значений  $\cos \rho$  находить индексы ( $uvw$ ) оси текстуры, т. е. характер преимущественной ориентировки. Сравнительно легко аналогичные определения делаются и для гексагональных решеток.

Для рентгено съемки применялось главным образом излучение хромового антикатада со свойствами ему длинами волн и интенсивностями:

$$\begin{aligned} K_{\alpha} &= 2,287, & I &= 150; \\ K_{\beta} &= 2,081, & I &= 20. \end{aligned}$$

Как видно, различие в длинах волн  $\alpha$ - и  $\beta$ -линий составляет примерно 10%, а интенсивности различаются примерно в

7—8 раз. Поэтому не приходилось опасаться сделать ошибку при выяснении происхождения линий на рентгенограммах, имевших строго говоря, сложный характер, и поэтому отфильтровывание  $\beta$ -линий было признано излишним.

Рентгеносъемка производилась в цилиндрических камерах: диаметром 56,0 и 57,3 мм. Из приведенной на рис. 22 схемы хода

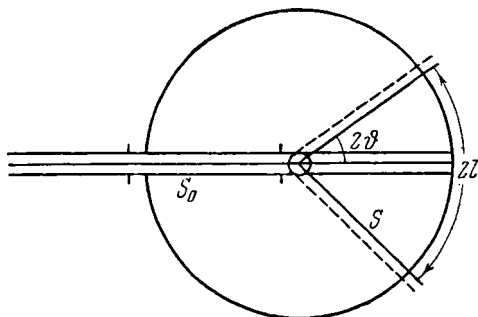


Рис. 22. Схема хода лучей в камере.

лучей в камере легко видеть, что для бесконечно тонкого столбика будет

$$2l = 4R\vartheta,$$

т. е.  $\vartheta = \frac{l}{2R}$  радианов  $= \frac{57,3 l}{2R}$  градусов.

Легко видеть также, что для столбика конечной толщины, дающего такой ход лучей, как обозначено пунктирными линиями, измеренные величины  $2l$  на развернутой пленке должны быть приведены к нормальной величине  $2l$ . Это делалось нами путем простого вычитания диаметра столбика для всех линий, чего было вполне достаточно для работы с точностью до 0,2—0,3%. При необходимости иметь более высокую точность (например, 0,1%) в некоторых случаях мы просто пользовались соседними линиями с известными межплоскостными расстояниями, что исключало необходимость пользоваться длинным рядом указанных и не указанных здесь всяких поправок.

Очевидно, что, зная для каждой линии угол  $\vartheta$  (а также и  $\lambda$ ), мы можем вести дальнейшую обработку рентгенограммы по формулам [28], [29] и т. д.

Электроносъемка производилась в электронографе с расстоянием объект—пластинка  $L = 250$  мм. Схема электронографа изображена на рис. 23, где 1 — катод; 2 — коллиматор; 3 и 4 — откачка; 5 — объект; 6 — экран; 7 — фотопластинка; 8 — валик для подъема фотопластинки; 9 — плоский шдиф.

Как видно из двух схем рис. 24, показывающих ход лучей в электронографе при отражении, определять величину  $L$  можно было с большой точностью. Труднее было определять длину волны электронов:

$$\lambda = \frac{h}{mV} \frac{\sqrt{150}}{V} \frac{1}{\sqrt{1 - 9,78 \cdot 10^{-7} \cdot V}}, \quad (32)$$

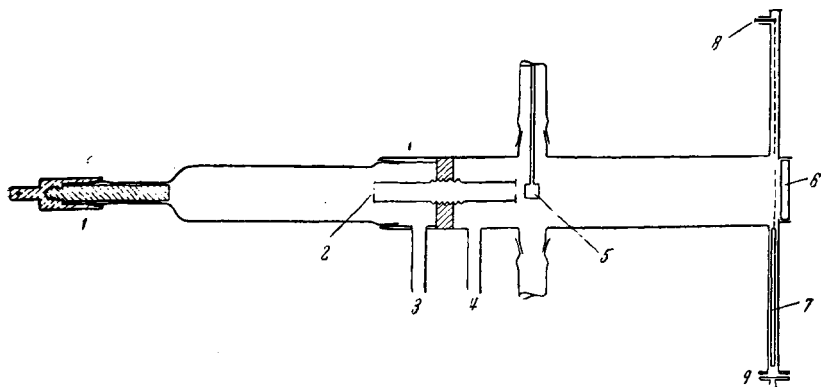


Рис. 23. Схема электронографа.

1 — катод; 2 — коллиматор; 3 и 4 — откатка; 5 — объект; 6 — экран; 7 — фото-пластинка; 8 — валик для подъема фотопластинки; 9 — плоский шлиф.

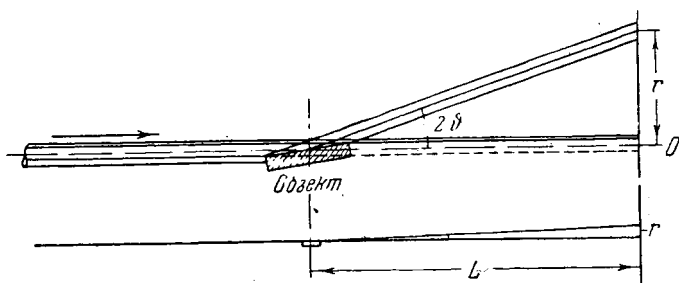


Рис. 24. Ход лучей в электронографе при отражении.

так как высокое напряжение  $V$  нам удавалось определять с ошибкой в 2—3%, а иногда и более. Поэтому при всяком удобном случае мы старались пользоваться известными линиями для предварительного определения длины волны, которая, конечно, могла колебаться от опыта к опыту.

Определение межплоскостных расстояний по электронограммам еще проще, чем по рентгенограммам. Из рис. 25 видно, что

$$\frac{r}{L} = \tan 2\theta. \quad (33)$$



Ввиду малости длин волн в наших опытах ( $0,050-0,055 \text{ \AA}$ ) углы рассеяния составляют самое большее  $5-6$  градусов. Поэтому можно положить

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = 2\operatorname{tg} \vartheta \approx 2\sin \vartheta. \quad (34)$$

Комбинируя эти уравнения с (28), получим

$$d = \frac{L\lambda}{r}. \quad (35)$$

Обработка электронограммы и заключается в определении радиусов разных колец (или величины радиусов-векторов от следа неотклоненного

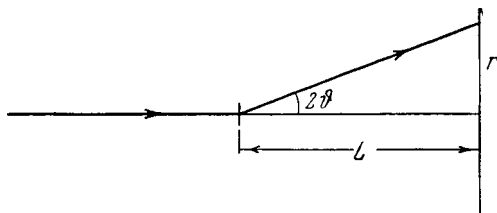


Рис. 25. Ход лучей в электронографе при просвечивании.

луча к середине пятна) и в нахождении по ним и по известной величине  $L\lambda$  межплоскостных расстояний.

Дальнейшая обработка, если она вообще возможна, зависит от характера электронограммы и от предварительных сведений о природе исследуемых объектов.

Рентгенографические и электронографические исследования производились нами совместно с В. Ф. Дзелядзе.

## § 2. РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЖЕЛЕЗЕ

Нами были использованы как электронографический метод, позволяющий получать сведения о предельно тонких слоях, так и рентгенографический, дающий сведения о слоях толщиной порядка  $0,1 \text{ мкм}$ .

Для исследования объектов с хромом необходимо пользоваться хромовым, т. е. весьма мягким излучением, и поэтому можно было не опасаться, что на рентгенограммах будут получаться одновременно и линии от более глубоких слоев образца.

Исследовались образцы в виде проволок диаметром  $0,8 \text{ мм}$ , покрытые слоями хрома при различных температурах от  $700$  до  $900^\circ$ .

На рис. 26 приведена серия рентгенограмм, соответствующих различным температурам хромирования.

Результаты их расшифровки представлены в приводимых далее таблицах, где для краткости опущены все промежуточные вычисления, в том числе идентификация  $\alpha$ - и  $\beta$ -линий, и оставлены лишь интенсивности  $I$  по визуальной оценке и межплоскостные расстояния.

Простейшим предположением о структуре диффузионного покрытия было бы, что это структура хрома или структура железа в их наиболее распространенной  $\alpha$ -модификации, которой и в том и в другом случае свойственна одинаковая константа решетки  $a = 2,86 \text{ \AA}$ , или что это твердый  $\alpha$ -раствор опять-таки с такой же константой решетки.

Рассматривая эти рентгенографические данные, видим, что среди них действительно имеются первые три линии такой ре-

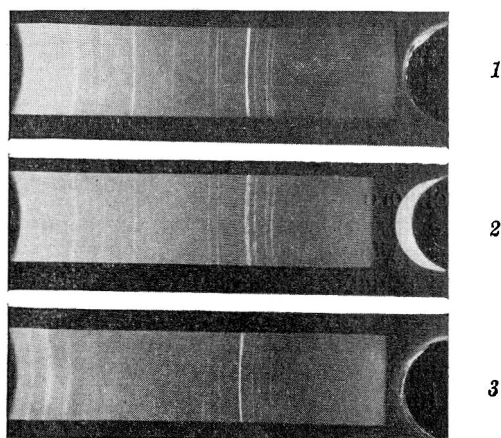


Рис. 26. Серия рентгенограмм, соответствующих различным температурам и времени хромирования.

1 —  $700^\circ$ , 6 час.; 2 —  $800^\circ$ , 4 часа; 3 —  $860^\circ$ , 4 часа.

шетки и даже с правильным соотношением интенсивностей. Однако из этого не следует, что наличие  $\alpha$ -фазы доказано и что остальные линии следует приписать наличию другой фазы. Наоборот, вместо этой закономерности, касающейся только трех линий, надо, в первую очередь, учитывать другую, более общую закономерность, которая заключается в одинаковом характере линий, что заставляет думать, что картина принадлежит одной фазе. Более детальное рассмотрение позволяет констатировать хорошее сходство этих данных с литературными для  $\sigma$ -фазы [47], структура которой пока не известна, но состав, вероятно, соответствует формуле  $\text{FeCr}$ . Во всяком случае на основании этих рентгенограмм можно предполагать, что при диффузии хрома и железа на поверхности происходит образование таких же интерметаллических соединений, как и при сплавлении металлов.

Сомнительно, что отмеченные три линии могли бы быть приписаны  $\alpha$ -фазе. Но рентгенограммы приводят и к новым выводам. Во-первых, кристаллы укрупняются, на что указывает пунктирный характер и большая резкость линий. Во-вторых, несмотря на значительную разницу в температурах обработки, структура вещества осталась в основном прежней. В-третьих, как показывает сравнение табл. 6 и 7, во втором случае почти

Таблица 6  
Результаты рентгенографирования объектов  
после хромирования при  $700^\circ$  в течение 6 час.

Интенсивность	Межплоскостное расстояние, $\text{\AA}$
Средняя . . . . .	2,277
Сильная . . . . .	2,108
Очень сильная . . . . .	2,026*
Слабая . . . . .	2,007
„ . . . . .	1,885
Средняя . . . . .	1,827
Сильная . . . . .	1,799
Средняя . . . . .	1,733
Очень слабая . . . . .	1,592
Средняя . . . . .	1,426*
Слабая . . . . .	1,337
Очень слабая . . . . .	1,249
„ сильная . . . . .	1,196
Сильная . . . . .	1,163*
Очень слабая . . . . .	1,154

\* Если отмеченным линиям приписать индексы 110, 200 и 211, то получаются константы 2,865; 2,852 и 2,849, что превышает ошибки опыта.

все межплоскостные расстояния оказываются примерно на 1% выше, чем в первом. Исключение составляют три проиндифференцированные линии, где эта разница превышает 0,4%. Это различие выходит за пределы ошибок опыта и поэтому приходится считать его следствием действительного расширения решетки в результате большего развития диффузионного процесса.

Образцы, приготовлявшиеся при  $750$  и  $840^\circ$ , дали точно такие же рентгенограммы, как и при  $800^\circ$ . Поэтому ни таблиц, ни самих рентгенограмм здесь не приводится.

Очень резкое изменение в структуре наблюдается у образцов, обрабатывающихся при  $860^{\circ}$ . Это очень хорошо заметно и при беглом рассмотрении рентгенограмм, но более детально проследить имеющиеся различия позволяет сопоставление табл. 7 с табл. 8.

Т а б л и ц а 7

Результаты рентгенографирования объектов  
после хромирования при  $800^{\circ}$

Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å
Сильная . . . . .	2,305
„ . . . . .	2,118
Очень сильная . . . . .	2,053
„ „ . . . . .	2,029*
„ слабая . . . . .	1,959
Слабая . . . . .	1,900
Средняя . . . . .	1,847
Сильная . . . . .	1,813
„ . . . . .	1,754
Очень слабая . . . . .	1,609
Средняя . . . . .	1,435*
Слабая . . . . .	1,347
„ . . . . .	1,256
Очень сильная . . . . .	1,209
Сильная . . . . .	1,167*

\* Как и в табл. 6, эти три линии не принадлежат  $\alpha$ -хрому.

Несомненно, что при  $860^{\circ}$  возникает какое-то новое интерметаллическое соединение. Судя по одинаковому характеру линий, одновременное присутствие каких-либо других фаз в значительных количествах представляется мало вероятным. Этот вывод подтверждается и для проволок, обрабатывавшихся при  $900^{\circ}$ . Соответствующие данные приведены в табл. 9.

В данном случае еще категоричнее можно сказать, что  $\alpha$ -фаза отсутствует, так как иначе при очень сильном 110-отражении 2,053 Å отражение 200 было бы достаточно сильным, тогда как на опыте оно получается очень слабым. Сравнивая же эти данные с данными табл. 8, мы видим, что в обоих случаях речь идет

об одной и той же фазе, так как хорошо совпадают межплоскостные расстояния и интенсивности практически всех линий. Что касается отсутствия в табл. 9 линий 2,117, 2,032, 1,849 и 1,752, то оно может быть объяснено разными причинами и сделанного здесь вывода не меняет.

Таблица 8

Результаты рентгенографирования объектов  
после хромирования при  $860^\circ$

Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å
Слабая . . . . .	2,667
Сильная . . . . .	2,386
Очень слабая . . . . .	2,292
Сильная . . . . .	2,174
Слабая . . . . .	2,117
Очень сильная . . . . .	2,051*
Слабая . . . . .	2,032*
Сильная . . . . .	1,880
Очень слабая . . . . .	1,849
Сильная . . . . .	1,798
Средняя . . . . .	1,771
Очень слабая . . . . .	1,752
" " . . . . .	1,680
Слабая . . . . .	1,618
Средняя . . . . .	1,601
Сильная . . . . .	1,252
Средняя . . . . .	1,226

\* Ни одна из этих линий не принадлежит  $\alpha$ -фазе, так как дальше отсутствует линия 200, для которой  $d = 1,43-1,44$ .

### § 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЖЕЛЕЗЕ

Образцы из армко-железа готовили в виде четырехгранных призм с квадратными основаниями, так, чтобы можно было исследовать любую из четырех боковых граней, причем для получения наиболее отчетливых электронограмм ширине каждой пришлось придать размер 10 мм. Во избежание возникновения дифракции электронных лучей от случайных поверхностных

Таблица 9

Результаты рентгенографирования объектов  
после хромирования при 900°

Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å
Слабая . . . . .	2,673
Средняя . . . . .	2,388
Сильная . . . . .	2,177
Очень сильная . . . . .	2,053*
Средняя . . . . .	1,884
„ . . . . .	1,800
„ . . . . .	1,774
Очень слабая . . . . .	1,683
Слабая . . . . .	1,620
Средняя . . . . .	1,602
Очень слабая . . . . .	1,435*
„ сильная . . . . .	1,253
„ сильная . . . . .	1,227
Очень сильная . . . . .	1,204
Средняя . . . . .	1,171

\* Линии явно не принадлежат  $\alpha$ -хрому.

загрязнений образцы во всех случаях сохраняли совершенно неприкосновенными.

Диффузионные слои хрома наносили в вакууме при 760, 800, 860, 900, 950 и 1000° в течение 4 час.

Все исследования производили при одинаковых ускоряющих напряжениях, примерно при 50 кВ, что соответствовало длине волны около 0,055 Å и константе опытов  $L\lambda = 13,5$ .

Полученные результаты представлены в виде приводимых ниже таблиц.

Таблица 10 показывает следующее: во-первых, у обоих веществ имеются общие характерные черты, на что указывает совпадение самых сильных линий; во-вторых, имеются и различия, сказывающиеся в несовпадении второстепенных линий, причиной чего вполне могла бы быть неоднородность данных систем; в-третьих, следует отметить резкое разногласие с рентгенографическими данными, например, в случае 800° (табл. 7). Это указывает на то, что самый поверхностный слой по своей

## Электроннограмма от объектов, хромированных при 760 и 800°

760°		800°	
Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å	Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å
Сильная . . . . .	3,37	—	—
Очень сильная . . . . .	2,60	Очень сильная . . . . .	2,60
" " . . . . .	—	Средняя широкая . . . . .	2,14
Сильная . . . . .	1,96	—	—
Слабая . . . . .	1,77	Средняя . . . . .	1,70
Очень сильная . . . . .	1,53	Очень сильная . . . . .	1,53
Средняя . . . . .	1,41	—	—
" . . . . .	1,22	—	—

структуре резко отличается от более глубоких ( $x \approx 0,1$  мм) слоев. К сожалению, и в результате этих электронографических опытов пока ничего нельзя сказать о природе возникающих фаз, ибо, несмотря на достаточно отчетливый характер электронограмм, определение структур без других предварительных данных оказалось невозможным.

Столь же неопределенный результат получился и для образца, обрабатывавшегося при 860°. Не приводя самой электронограммы, ограничиваемся кратким указанием на то, что для данного объекта удалось измерить межплоскостные расстояния трех линий — 3,21, 2,02 и 1,23, которые, вероятно, и являются характерными.

Более ясный результат был получен для объектов, обрабатывавшихся при 950 и 1000°. В первом случае было констатировано наличие двух характерных линий объемноцентрированной кубической решетки 2,05 и 1,47 Å, которым соответствуют индексы 110 и 200. Во втором случае картина получалась еще более ясной.

Очевидно, что при этих условиях получается на самой поверхности знакомая нам  $\alpha$ -фаза или, что более вероятно, 100 %-ный объемноцентрированный хром.

Интересно сопоставить эти данные с тем результатом, который ранее был получен электронографическим путем Саркисовым [34] для покрытий, образовавшихся в атмосфере паров хлорида хрома. Тогда было найдено, что самый верхний слой состоит из  $\gamma$ -хрома, имеющего объемноцентрированную решетку с константой  $a = 8,80$  Å, всего лишь на 1% отличаю-

## Электроннограмма от объектов, хромированных при 1000°

Объекты, хромированные при 1000°		α-Хром (литературные данные)	
Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å	Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å
Средняя . . . . .	2,59	—	—
Очень сильная . . . . .	2,05	100	2,05
Средняя . . . . .	1,47	40	1,44
" . . . . .	1,20	80	1,17
Слабая . . . . .	0,93	30	0,92
" . . . . .	0,79	30	0,77

щейся от известной из литературы константы. Убедиться в справедливости этого вывода позволяет удачный результат индифференцирования (табл. 12).

Относительно этой электроннограммы надо отметить, что ее принадлежность γ-хрому, имеющему решетку типа α-марганца, особенно ясно иллюстрируется наличием трех наиболее сильных линий с суммой квадратов индексов 18, 54 и 72, что является особенно характерным для решеток такого типа [46].



Рис. 27. Электроннограмма, полученная с поверхности диффузионного хромового покрытия, нанесенного при 900°.

Интересно, что характер электроннограммы, где имеются не сплошные кольца, а сравнительно короткие дуги, с указанными азимутами  $\delta$ , свидетельствует о наличии некоторой предпочтительной ориентировки кристаллов [34], определить которую, однако, пока не удалось. Изучение таких явлений ориентировки представляло бы инте-

рес для познания механизма образования диффузионных покрытий.

Остается рассмотреть вопрос о природе поверхностного слоя, образующегося при 860—900°. Для иллюстрации приводится одна из оригинальных электроннограмм (рис. 27).



Электроннограмма от хромированных объектов  
(по данным Саркисова)

Интенсивность	$\delta$	$d, \text{\AA}$	$h^2 + k^2 + l^2$
Слабая широкая . . . . .	$0^\circ$	2,40	14
„ тонкая . . . . .	$0^\circ$	2,17	16
Сильная „ . . . . .	$0^\circ$	2,08	18
Слабая „ . . . . .	—	1,88	22
Очень слабая . . . . .	Сплошная	1,64	29*
Средняя тонкая . . . . .	$40^\circ$	1,52	34
Слабая . . . . .	$0^\circ$	1,45	36
„ широкая . . . . .	—	1,42	38
„ „ . . . . .	—	1,32	44
Сильная тонкая . . . . .	$40^\circ$	1,18	54
Средняя . . . . .	$0^\circ$	1,08	66
Сильная . . . . .	$0^\circ$	1,04	72
Очень слабая . . . . .	—	0,97	82
Слабая . . . . .	$30^\circ$	0,87	104
„ широкая . . . . .	—	0,82	116
Сильная тонкая . . . . .	—	0,78	128
Средняя широкая . . . . .	—	0,67	176
Слабая тонкая . . . . .	—	0,58	226

\* Эта линия принадлежит, вероятно, другой фазе.

Ввиду того, что изучение велось нами по оригинальным негативам, которые имели гораздо более ясный вид, чем рис. 27, мы приводим на рис. 28 схему соответствующей электроннограммы, где старались передать основные ее особенности, включая и точное соблюдение всех масштабов. Еще лучшее представление о характере этой электроннограммы дает табл. 13.

Несмотря на ограниченность числа отражений, электроннограмма позволяет сделать ряд выводов.

1. Наличие одинаковых по характеру отражений 2,38 и 1,38,  $\text{\AA}$  с отношением  $2,38 : 1,38 = 1,73 = \sqrt{3}$  однозначно указывает, что они принадлежат гексагональной структуре с константой  $a = 4,76 \text{ \AA}$ .

Действительно, для гексагональной решетки имеем:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

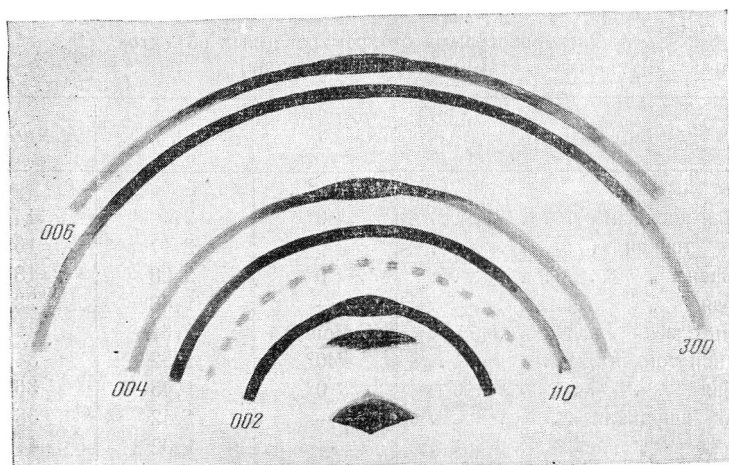


Рис. 28. Схема электронограммы.

Для отражений  $l = 0$ , поэтому имеем после подстановки индексов 100, 110, 200, 210 ....

$$\frac{1}{d_1^2} : \frac{1}{d_2^2} : \frac{1}{d_3^2} \dots = 1 : 3 : 4 : 7 : 9.$$

Таблица 13

Электронограмма от объектов, хромированных при  $900^\circ$

Характеристика отражения	$\delta$	Межплоскостное расстояние, Å	$hkl$	Константы гексагональной решетки, Å	
				$a$	$c$
Сильное пятно . . . . .	$0^\circ$	4,69	—	—	—
Сильная линия с максимумом . . . . .	$0^\circ$	3,85	002	—	7,70
Очень слабая линия пунктирная . . . . .	—	2,73*	—	—	—
Сильная линия без максимума . . . . .	—	2,38	110	4,76	—
Средняя линия с максимумом . . . . .	$0^\circ$	1,93	004	—	7,72
Сильная линия без максимума . . . . .	—	1,38	300	4,77	—
Слабая линия . . . . .	—	1,36			
Среднее: 4,76; 7,71 $c : a = 1,63$					

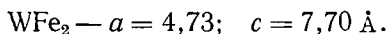
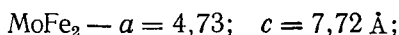
\* Линия принадлежит, вероятно, окиси хрома.

Такое отношение целых чисел, в особенности 1 : 3 или 3 : 9, и является характерным для гексагональной решетки.

2. Другим двум отражениям в виде сплошных полукругов с максимумами почернения при  $\delta = 0$  могут быть приписаны только индексы 002 и 004, причем, поскольку они принадлежат, вероятно, той же гексагональной структуре (ибо иначе она была бы двухмерной, чего быть не может), отсюда получается и вторая константа решетки  $c = 7,71 \text{ \AA}$ .

3. Отношение констант  $c : a = 1,63$  указывает на то, что в этой гексагональной структуре атомы металла упакованы плотнейшим образом, причем для радиуса атома получается величина  $r = 1,38 \text{ \AA}$ .

4. Правда, с таким же успехом можно было бы приписать первым двум отражениям индексы 100 и 110, а вторым — 001 и 002, что дало бы константы  $a = 2,76$  и  $c = 3,86$  (при том же отношении  $c : a = 1,63$ ), но первоначальный вывод кажется более правильным, так как структуры такого типа известны. Например, близкие к указанным константы гексагональной решетки имеют соединения:



Поэтому здесь мы имеем, вероятно, соединение состава  $\text{CrFe}_2$ , принадлежащее к известному типу  $\text{MgZn}_2$ .

5. Вызывает сожаление наличие только четырех отражений, по которым идентифицирована эта структура. Очевидно, что, если речь идет о настоящей структуре с периодичностями во всех трех измерениях, то кроме наблюдавшихся здесь  $hko$  и  $ool$  отражений должны были бы наблюдаться и  $hkl$  отражения, чего на самом деле нет. Следовательно, бедность картины отражениями является следствием особенности самой структуры. Можно предполагать, что структура является несовершенной, например, в том отношении, что при наличии постоянного расстояния между плоскостями (001) эти плоскости не являются вполне эквивалентными. Существование таких несовершенных структур приходится считать вполне возможным не только из-за особых условий на поверхности, но и из-за существования еще одного отражения  $d = 4,69 \text{ \AA}$  в виде короткой дуги при  $\delta = 0^\circ$ , которое показывает, что параллельно указанным плоскостям (001) располагаются еще какие-то плоскости, характеризующиеся другим межплоскостным расстоянием, но еще не являющиеся частью какой-то определенной структуры. Конечно, на основании этих скудных данных трудно делать какие-либо предположения о механизме роста этих поверхностных слоев, но одна деталь этого механизма — сначала постройка времен-

ных атомных плоскостей, параллельных поверхности образца, и затем постройка самой трехмерной структуры, например, путем диффузии атомов изнутри наружу,— представляется из таких опытов почти несомненной и заслуживающей внимания в дальнейших работах.

Остается сказать несколько слов о слабой пунктирной линии с расстоянием  $d = 2,73$  Å. Несомненно, что она не принадлежит к рассмотренной фазе, так как характер ее совсем иной. С другой стороны, ее малая интенсивность свидетельствует о том, что эта другая фаза присутствует в ничтожном количестве, а самый факт существования лишь одной линии указывает, что она является наиболее интенсивной для данной структуры. Поэтому, поскольку к этой линии весьма близка наиболее интенсивная линия гематитовой структуры  $\alpha$  —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , приходится считать, что на поверхности имеются и небольшие следы окиси. Возможно, что последние возникли в результате недостаточно высокой степени разрежения в вакуумной установке при образовании диффузионных покрытий.

#### § 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДРУГИХ ПОКРЫТИЙ НА ЖЕЛЕЗЕ

**Т и т а н.** Нанесение титана на железную проволоку производилось в атмосфере водорода при 1050 и 1100°. Полученные рентгенографические данные представлены в табл. 14.

Очевидно, что здесь мы имеем две фазы: одну с кубической гранецентрированной решеткой с константой  $a = 4,304$  Å и другую — объемноцентрированную с константой  $a = 2,965$  Å. Вторая структура известна — это интерметаллическое соединение  $\text{FeTi}$  типа  $\text{CsCl}$ . По литературным данным, его константа  $a = 2,969$  Å.

Первую фазу приходится считать гидридом титана состава  $\text{TiH}$ , на что указывают следующие соображения: во-первых, гранецентрированной решетки с близкой константой для интерметаллических соединений титана с железом не известно; во-вторых, поверхностные слои титана не могут не поглощать водорода из реакционного пространства. Наконец, известны гидриды титана с гранецентрированными кубическими решетками:  $\text{TiH}$  и  $\text{TiH}_2$  с константами, соответственно, 4,40 и 4,46 Å. Следовательно, данная структура с константой решетки 4,30 Å просто соответствует меньшему содержанию водорода и притом в отношении  $\text{Ti}_2\text{H}$ . Убедиться в справедливости этого количественного заключения можно, построив график зависимости константы решетки от атомных процентов содержания водорода (рис. 29). Оказывается, что не только эти три точки ложатся на прямую, но на ее продолжении находится и точка с нулевым

**Результаты рентгенографирования объектов  
после титанирования при 1050°**

Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å	<i>hkl</i>	<i>a</i> , Å
Сильная . . . . .	2,490	111	4,311
" . . . . .	2,156	200	4,312
" . . . . .	2,104	110	2,975*
Очень сильная . . . . .	1,521	220	4,304
Слабая . . . . .	1,481	200	2,962*
Средняя . . . . .	1,297	311	4,302
" . . . . .	1,242	222	4,302
" . . . . .	1,209	211	2,963*
Очень слабая . . . . .	1,075	400	4,300
" . . . . .	1,048	220	2,963*
" . . . . .	0,987	331	4,302
Слабая . . . . .	0,961	420	4,300
Очень слабая . . . . .	0,937	310	2,964*
" . . . . .	0,878	422	4,300
" . . . . .	0,828	333	4,300

Среднее: 1) 4,304  
              2) 2,965

\* Линия принадлежит, вероятно, FeTi.

содержанием водорода и с константой  $a = 4,18$  Å, соответствующей чистому гранецентрированному титану. Правда, об этой структуре пока сведений не было, но ее существование приходится считать вполне возможным, так как она представляет собой не что иное, как обычную плотнейшую упаковку атомов титана с известным атомным радиусом 1,48—1,50 Å, но не гексагональную, как в случае известного титана.

К р е м н и й. Проволоки покрывались кремнием в атмосфере водорода с добавкой хлористого аммония в состав исходной массы. Рентгенограммы показали, что на поверхности образцов присутствует  $\alpha$ -фаза, константа решетки которой близка к константе железа  $a = 2,86$  Å (табл. 15). Наблюдалась также и линия, которые не принадлежат ни чистому кремнию, ни известным его соединениям с железом. Возможно, что они принадлежат окислам железа.

Б о р. Диффузионные слои бора наносились в атмосфере водорода. Рентгенограммы обнаруживают весьма большое число линий, среди которых нет ни линий  $\alpha$ -фазы твердого раствора

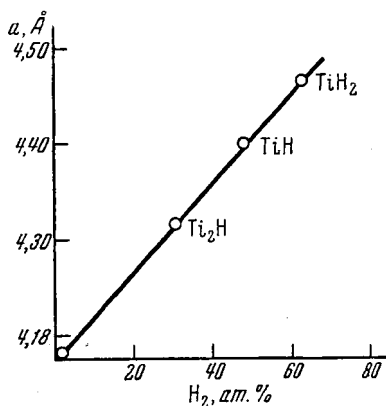


Рис. 29. Зависимость константы решетки от содержания водорода.

железа, ни линий бора (табл. 16). Это указывает на интенсивное протекание диффузии бора в водородно-восстановительной атмосфере в глубь железа. Возможно, что линии принадлежат каким-либо неизвестным соединениям бора с железом или твердому раствору.

Молибден. В табл. 17 приводятся результаты рентгенографирования железной проволоки, покрывавшейся молибденом в токе водорода.

Наблюдавшиеся здесь линии  $\alpha$ -фазы дают на 0,7% повышенную константу решетки

по сравнению с нормальным железом, что выходит за пределы ошибок опыта. Объясняется это тем, что входящие в твердый раствор атомы молибдена имеют больший атомный

Таблица 15

Результаты рентгенографирования объектов после силицирования при 950°

Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å
Средняя . . . . .	2,580
Очень слабая . . . . .	2,090
„ сильная . . . . .	2,022*
Слабая . . . . .	1,625
Средняя . . . . .	1,580
„ . . . . .	1,427*
Сильная . . . . .	1,205
„ . . . . .	1,184
Очень сильная . . . . .	1,166*

\* Эти линии, соответственно, 110, 200, 211  $\alpha$ -фазы.

Таблица 16

**Результаты рентгенографирования объектов  
после борирования**

Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å
Средняя . . . . .	3,220
Сильная . . . . .	2,712
„ . . . . .	2,350
„ . . . . .	2,240
Средняя . . . . .	2,156
„ . . . . .	1,980
Сильная . . . . .	1,870
Средняя . . . . .	1,640
Сильная . . . . .	1,573
„ . . . . .	1,450

радиус, чем железо. Следовательно, здесь просто имеет место возникновение твердого раствора замещения. Присутствующая лишняя линия может быть отнесена к соединению  $\text{MoFe}_2$  с гек-

Таблица 17

**Результаты рентгенографирования объектов  
после молибденирования**

Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å	$hkl$	$a$ , Å
Слабая . . . . .	2,36	—	—
Средняя . . . . .	2,04	110	2,885
„ . . . . .	1,44	200	2,880
Сильная . . . . .	1,175	211	2,880
Слабая . . . . .	0,911	310	2,882
Среднее: 2,882			

сагональной решеткой, для которого самой интенсивной линией и является линия 110 с межплоскостным расстоянием 2,3 Å (ср. данные табл. 13 для  $\text{CrFe}_2$ ).

В о л ь ф р а м. Диффузионные слои также наносились в токе водорода. Рентгенографические данные с одного из образцов приведены в табл. 18.

Т а б л и ц а 18

Результаты рентгенографирования объектов  
после вольфрамирания

Интенсивность	Межплоскостное расстояние, Å	<i>hkl</i>	<i>a</i> , Å
Сильная . . . . .	2,40		
Слабая . . . . .	2,20		
Средняя . . . . .	2,10		
Очень сильная . .	2,04	110	2,88
Слабая . . . . .	1,438	200	2,88
Очень слабая . .	1,373		
" " . . . . .	1,333		
Слабая . . . . .	1,308		
" . . . . .	1,245		
Очень сильная . .	1,174	211	2,88
Сильная . . . . .	1,016	220	2,87
Среднее: 2,88			

Несомненно, что, как и в предыдущем случае, отмеченные линии принадлежат  $\alpha$ -фазе твердого раствора вольфрама в железе. Кроме них наблюдаются линии, не принадлежащие ни железу, ни вольфраму. Возможно, что в диффузионном слое сохраняется фаза, устойчивая при более высоких температурах.



## Глава V

### ДИФфуЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ МЕТАЛЛАМИ ПЕРВОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В первой группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева расположены щелочные металлы, а также медь, серебро и золото.

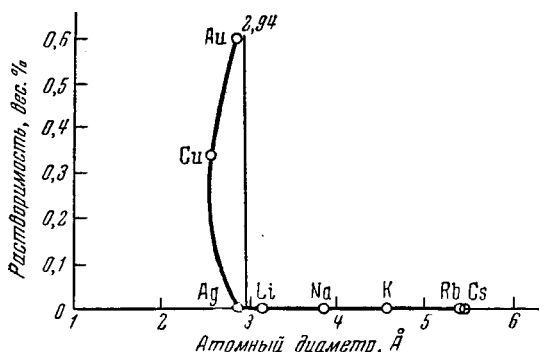


Рис. 30. Растворимость в железе металлов первой группы периодической системы.

В табл. 19 и на рис. 30 приведены данные, характеризующие металлы первой группы периодической системы. Наибольший интерес для образования диффузионных покрытий представляют металлы, расположенные в подгруппе В первой группы периодической системы. К ним относятся медь, серебро и золото.

Медь, серебро и золото находятся в природе как в виде соединений с другими элементами, так и в чистом виде — в самородном состоянии. Поэтому добываются эти металлы (особенно золото) как переработкой руд, так и разработкой россыпных месторождений. Медь, серебро и золото являются довольно устойчивыми в коррозионном отношении металлами, поэтому использование их в качестве покрытий для защиты железа от коррозии представляет большой интерес.

Таблица 19

Диффузионные покрытия, образующиеся на железе  
из металлов первой группы периодической системы элементов

Подгруппа А

Элемент	Атомный диаметр, Å	Различие атомных диаметров, %	Растворимость элементов в железе, вес. %		Образует ли элемент диффузионное покрытие
			при комнатной температуре	при высокой температуре	
Литий . . . . .	3,13	23	0	0	Не образует
Натрий . . . . .	3,83	50	0	0	То же
Калий . . . . .	4,76	87	0	0	" "
Рубидий . . . . .	5,40	116	0	0	" "
Цезий . . . . .	5,40	112	0	0	" "

Подгруппа В

Элемент	Атомный диаметр, Å	Различие атомных диаметров, %	Растворимость элементов в железе, вес. %		Образует ли элемент диффузионное покрытие
			при комнатной температуре	при высокой температуре	
Медь . . . . .	2,55	1	0,35	8,0 (1094°)	Образует
Серебро . . . . .	2,88	13	0	0	Не образует
Золото . . . . .	2,87	13	0,6	15,0 (1170°)	Образует

Данные таблицы показывают, что щелочные элементы подгруппы А, имеющие кубическую объемноцентрированную кристаллическую решетку, такую же как у  $\alpha$ -железа, тем не менее не образуют диффузионных покрытий в соответствии с указанными выше основными физико-химическими условиями образования таких покрытий.

Металлы первой группы, расположенные в подгруппе В, за исключением серебра, которое не растворяется в железе, образуют диффузионные покрытия на железе.

Для нанесения медных, золотых и других диффузионных слоев применялись железо и стали различных марок, химический состав которых приводится в табл. 20.

Таблица 20

**Химический состав железа, сталей и чугуна, подвергнутых диффузионной металлизации**

Марка стали	Содержание, %						
	C	Si	Mn	S	Ni	Cr	Fe
У-12	1,14	0,30	0,25	0,02	—	—	98,29
У-10	1,07	0,30	0,26	0,02	—	—	98,35
Ст. 45	0,50	0,30	0,35	0,02	—	—	98,83
Ст. 10	0,10	0,30	0,35	0,02	—	—	99,23
Железо	0,05	—	—	—	—	—	—
Чугун	3,50	—	—	—	—	—	—
30 ХГСА	0,35	1,27	1,21	0,03	—	1,17	95,97
Ст. 20-25	0,08	0,97	—	—	19,0	23,0	—
ЭЖ-27	0,08	0,07	—	—	0,24	27,0	—

## § 1. ДИФФУЗИОННОЕ МЕДНЕНИЕ

Медь принадлежит к металлам, сравнительно мало активным в химическом отношении. Температура плавления меди 1080°, уд. вес 8,86, ат. вес 63,54. Чистая медь имеет высокий коэффициент электропроводности и теплопроводности, коэффициент линейного расширения ее равен  $16,5 \cdot 10^{-6}$ .

Сплавы меди с железом изучены довольно подробно. Литература, посвященная этим сплавам, очень обширна.

На рис. 31 приведена диаграмма состояния системы медь — железо по данным Руера и Клеспера [48].

На диаграмме состояния указаны температуры плавления чистых компонентов, а также их сплавов в зависимости от концентрации отдельных составляющих, входящих в состав сплавов. Как видно из диаграммы состояния системы медь — железо, в зависимости от температуры и концентрации компонентов наблюдаются взаимные превращения с образованием  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -твердых растворов. На диаграмме указаны границы существования отдельных растворов и их взаимные переходы из одного состояния в другое.

Железо весьма незначительно растворяется в меди. В твердом состоянии при  $1100^{\circ}$  растворимость железа составляет около 4% и резко падает при понижении температуры. Растворимость меди в железе при комнатной температуре составляет около 0,4%, заметно увеличиваясь с ростом температуры.

Медь легко сплавляется с такими металлами, как олово, цинк, никель, образуя бронзу, латунь и медно-никелевые сплавы, широко применяемые в промышленности.

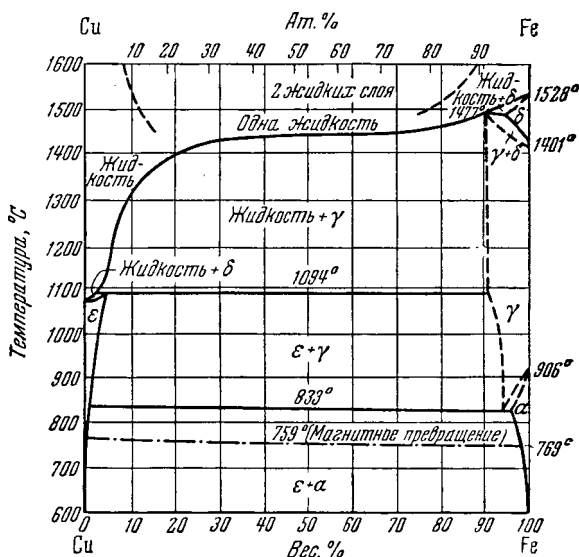


Рис. 31. Диаграмма состояния системы медь — железо.

Также широко используются в промышленности медные покрытия, наносимые на железо различными методами. К наиболее употребительным методам относятся гальванический [49], механотермический (плакировка), химический контактный, который применяется для нанесения тонких медных покрытий, и диффузионный [192].

### Толщина и структура диффузионных медных покрытий

Диффузионное насыщение поверхности железа медью производилось при помощи тонкоизмельченного порошка меди. Диффузионные медные покрытия наносили при температурах, значительно превышающих температуру плавления меди; по-

этому для устранения сплавления меди и прилипания ее к поверхности покрываемого образца к порошку меди добавляли окись алюминия. Таким образом, в качестве исходной активной смеси применяли смесь, содержащую на одну весовую часть меди одну часть окиси алюминия.

Покрываемые образцы помещали в металлические патроны и засыпали порошкообразной смесью. Процесс образования диффузионных медных покрытий осуществляли в водородной восстановительной атмосфере при непрерывном пропускании тока водорода через реакционное пространство печи. Охлаждение образцов после образования покрытий производили также в токе водорода.

Толщину образующихся на железе диффузионных слоев меди определяли металлографически. С этой целью образцы после нанесения диффузионного слоя запрессовывали в полиметилметакрилат (плексиглас) по методу Ф. Н. Цитрина [50]. Травление шлифов производили 5%-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте.

В табл. 21 и на рис. 32 приведены данные, характеризующие толщину диффузионных медных покрытий, образующихся на железе при разных температурах и продолжительности процесса диффузии.

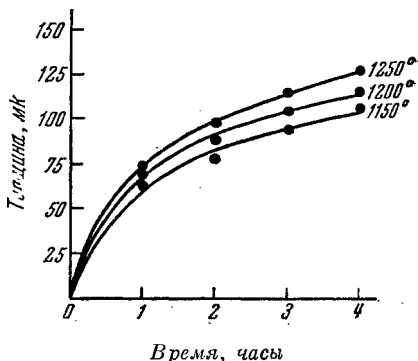


Рис. 32. Толщина диффузионных слоев меди в зависимости от температуры и продолжительности меднения.

Таблица 21

Толщина диффузионных слоев меди (в мк)  
в зависимости от температуры и времени меднения

Время, часы	Температура, °C					
	1150		1200		1250	
	экспериментальная	расчетная	экспериментальная	расчетная	экспериментальная	расчетная
1	68	54	70	62	74	70
2	(77)	77	(87)	87	93	97
3	95	94	108	106	115	120
4	110	109	118	123	124	138

Результаты, приведенные в табл. 21 и на рис. 32, показывают, что толщина диффузионного медного покрытия непрерывно увеличивается вместе с возрастанием температуры и длительности процесса диффузии.

В табл. 21 приведены также значения толщины диффузионных медных покрытий, вычисленные по уравнению (16) (см.

стр. 8). Постоянные уравнения (16)  $A$  и  $B$  определяли из двух уравнений, по экспериментальным данным, полученным в двух опытах (в табл. 21 эти данные взяты в скобки). При подсчетах по указанным уравнениям время опыта выражалось, разумеется, в секундах, а температура — в абсолютных градусах. Значения постоянных оказались равными:  $A = 2,7 \cdot 10^{-6}$  и  $B = 10\,230$ .

Результаты, приведенные в табл. 21, показывают, что между значениями толщины диффузионных слоев меди, полученными экспериментально и путем расчета, наблюдается довольно хорошее согласие.

Рис. 33. Микроструктура покрытия, образующегося после диффузионного насыщения железа медью при  $1250^\circ$  в течение трех часов. Увел. 240.

Микрофотография структуры диффузионного медного покрытия на железе, полученного при  $1250^\circ$  в течение трех часов, приведена на рис. 33.

В дальнейших опытах шлифы фотографировались при 240 или 350-кратном увеличении. Как можно видеть по микрофотографии, диффузионный слой меди довольно четко отграничен от основного покрываемого металла. На внешней поверхности диффузионного покрытия, полученного при  $1200^\circ$  и выше, наблюдается образование чистого слоя меди. Залегание свободной меди можно видеть и по границам зерен твердого раствора меди в железе, так как избыточная медь выпадает из твердого раствора в железе при охлаждении образцов после образования диффузионного покрытия.

Диффузионные медные покрытия на железе светло-бронзового цвета, довольно плотные и в достаточной мере защищают железо от коррозии в некоторых агрессивных средах.

### Изменение веса и размеров образцов после диффузионного меднения

Процесс диффузионного меднения поверхности сопровождается изменением веса и размеров образцов.

Следует указать, что для каждого режима образования диффузионных медных покрытий изменение веса и размеров об-

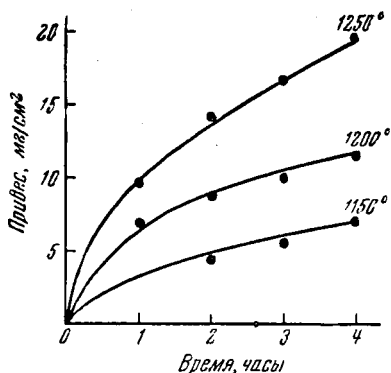


Рис. 34. Изменение веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного меднения.

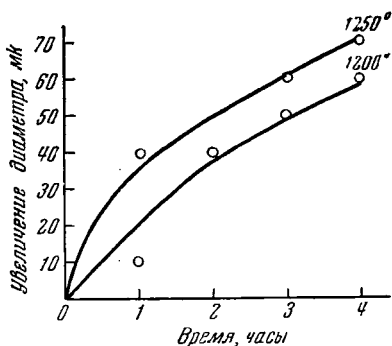


Рис. 35. Изменение диаметра образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного меднения.

разцов является характерным признаком, свойственным именно данному режиму. Вес и размеры образцов после диффузионного насыщения медью изменяются в сторону увеличения.

Обычно привес образцов (в мг) относится к единице покрываемой поверхности (в см²), поэтому в табл. 22 и на рис. 34 увеличение веса образцов приводится в миллиграммах на 1 см².

В табл. 23 и на рис. 35 приведены изменения диаметров образцов в зависимости от температуры и продолжительности процесса меднения.

Следует указать, что увеличение веса образцов можно использовать в качестве метода контроля нанесения покрытий. Меньший привес образцов или же отсутствие увеличения веса свидетельствует о ненормальностях в проведении процесса диффузионного насыщения. Увеличение размеров образцов следует учитывать особенно в тех случаях, когда размеры деталей должны быть строго выдержаны.

Таблица 22

Привес образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного меднения

Время, часы	Температура, °C		
	1150	1200	1250
1	—	7,05	9,92
2	4,66	8,75	14,25
3	5,32	10,00	16,64
4	7,07	11,75	19,75

Таблица 23

Увеличение диаметра образцов (в  $\text{мк}$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного меднения

Время, часы	Температура, °C		
	1150	1200	1250
1	—	10	40
2	30	40	—
3	40	50	60
4	45	60	70

### Коррозия медненных образцов

Исследование коррозионной стойкости образцов после диффузионного меднения производилось в водных растворах соляной кислоты, хлористого и сернокислого натрия в концентрациях, соответственно, 10,3 и 5%. В качестве объектов исследования применяли образцы после диффузионного меднения при 1200° в течение трех часов. Испытуемые образцы полностью погружали в электролит и выдерживали в нем, после чего промывали, просушивали и взвешивали на аналитических весах. Коррозионную стойкость объектов определяли по убыли их веса, отнесенной к единице поверхности. В табл. 24 приведены данные коррозионных испытаний медненных и контрольных

Таблица 24

Коррозия исходного и медненного армо-железа в различных агрессивных средах

Время, сутки	Потери веса, $\text{мг/см}^2$					
	10%-ный раствор соляной кислоты		3%-ный раствор хлористого натрия		5%-ный раствор сернокислого натрия	
	исходное железо	медненное железо	исходное железо	медненное железо	исходное железо	медненное железо
1	4,95	0,30	0,27	0,27	0,17	0,17
2	9,77	0,62	0,62	0,57	0,45	0,45
3	13,50	0,87	0,80	0,77	0,70	0,47
4	16,95	1,12	1,25	0,97	0,82	0,60
5	21,27	1,62	1,20	1,12	1,00	0,80
10	59,25	3,47	2,35	2,05	1,87	1,50



железных образцов в водных растворах соляной кислоты, хлористого и сернокислого натрия при комнатной температуре.

Результаты испытания на коррозию, приведенные в табл. 25, показывают, что образцы, покрытые диффузионным слоем меди, значительно устойчивее против коррозии в 10 %-ном водном растворе соляной кислоты. Однако в солевых растворах диффузионные медные покрытия практически не предохраняют металла от коррозии.

Следует отметить высокую противокоррозионную стойкость покрытых медью железных образцов в атмосферных условиях. Даже длительное пребывание на воздухе (5—6 месяцев) не вызывает заметного привеса и не меняет внешнего вида образцов.

Диффузионное меднение, таким образом, можно рекомендовать для защиты железных деталей от коррозии в атмосферных условиях, что может быть использовано для защиты деталей электротехнической арматуры особенно в тех случаях, когда необходимо сохранить высокую электропроводность в поверхностном слое.

## § 2. ДИФфуЗИОННОЕ ЗОЛОЧЕНИЕ

Золото, как и другие металлы первой группы периодической системы подгруппы В, характеризуется значительным удельным весом (19,3), высокой температурой плавления ( $1063^{\circ}$ ), сравнительно малой твердостью, высокой теплопроводностью и электропроводностью. Коэффициент линейного расширения равен  $14,2 \cdot 10^{-6}$ , атомный вес золота — 197,0.

В чистом виде золото используется сравнительно редко. Применение золота в промышленности ограничивается изготовлением сплавов, проволоки для обмоток сопротивления, изделий для электрических контактов.

Золото легко взаимодействует с некоторыми металлами, образуя химические соединения различной окраски.

Диаграмма состояния системы золото — железо, по данным Исаака и Таммана [51], приведена на рис. 36. Согласно [51], золото и железо смешиваются в жидком состоянии в любых соотношениях.

Введение в золото до 5% Fe понижает температуру плавления золотa. Дальнейшее повышение содержания железа в сплавах повышает температуру плавления сплавов. Однако, независимо от содержания железа в сплавах с золотом, все они имеют более низкую температуру плавления по сравнению с температурой плавления чистого железа.

Как видно из диаграммы состояния системы железо — золото, в зависимости от температуры и содержания компонентов в сплавах образуются  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\eta$ -твердые растворы.

Растворимость железа в золоте значительно увеличивается с повышением температуры. Если растворимость железа в золоте при  $300^\circ$  составляет 3,5%, то при  $820^\circ$  она возрастает до 25%; растёт также и растворимость золота в железе: с 0,6% при комнатной температуре до 15% при  $1170^\circ$ .

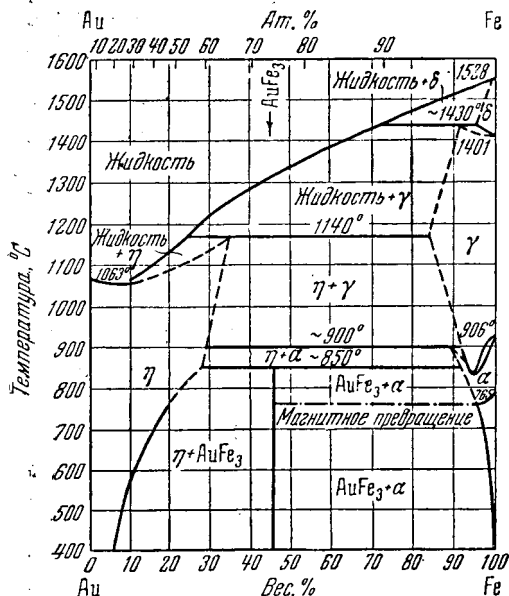


Рис. 36. Диаграмма состояния системы золото—железо.

Золото в химическом отношении весьма устойчиво. На воздухе оно не изменяется; с водородом, азотом и углеродом не реагирует даже при высоких температурах. Сухие галогены действуют на золото лишь при нагревании. Растворы соляной и серной кислот в отсутствие окислителей не растворяют золота. Однако смесь соляной и азотной кислот, а также «хлорная вода» являются хорошими растворителями золота.

Золото довольно широко используется в практике для нанесения покрытий. Золочение

применяется с целью защиты деталей ответственных приборов от коррозии, а также в декоративных целях.

Нанесение золотых покрытий производится главным образом гальваническим путем, тогда как другие способы образования золотых покрытий, в том числе и диффузионные, почти не используются.

### Толщина и структура диффузионных слоев золота

Диффузионное золочение железных образцов осуществлялось в трубчатой электрической печи сопротивления. В качестве исходного наносимого материала было использовано порошкообразное аморфное золото.

Высокодисперсный порошок золота извлекали из золотого лома 56 пробы по методу Бендера. Золотой лом помещали в колбу и заливали крепкой соляной кислотой. Затем колбу нагревали на песчаной бане, и в нее приливали по каплям азотную

кислоту. Полученный раствор выпаривали на водяной бане, и к нему добавляли большое количество воды. Осадок хлористого серебра отфильтровывали.

В нагретый фильтрат вводили большой избыток хлористого железа. Золото, выпавшее в осадок в виде высокодисперсного порошка, декантировали и несколько раз промывали разбавленной соляной кислотой до тех пор, пока промывные воды не стали прозрачными. Осадок коллоидного золота просушивали в сушильном шкафу при  $170^{\circ}$ . Сухой порошок применяли в качестве исходного материала для образования диффузионных покрытий.

Опыты по диффузионному насыщению поверхности же-

Таблица 25

Толщина диффузионных слоев золота (в  $\mu\text{к}$ ) в зависимости от температуры и времени золочения

Время, часы	Температура, $^{\circ}\text{C}$	
	1100	1200
1	20	40
2	30	55
3	60	90

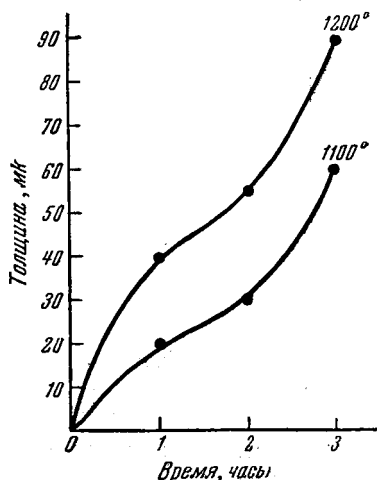


Рис. 37. Толщина диффузионных слоев золота, в зависимости от температуры и продолжительности золочения.

лезных образцов золотом производили в водородной восстановительной атмосфере. С целью предохранения золота от сплавления и прилипания его к поверхности железа к порошку золота добавляли окись алюминия в весовом соотношении 1 : 1.

Толщину диффузионных слоев золота изучали в зависимости от температуры и продолжительности процесса их образования. Результаты измерения толщин образующихся диффузионных слоев золота, в зависимости от температуры и длительности процесса диффузионного золочения приведены в табл. 25 и на рис. 37.

Толщина и структура диффузионного слоя золота определялась металлографически.

На рис. 38 показан диффузионный слой золота, полученный при  $1100^{\circ}$  в течение трех часов. На фотографии отчетливо вид-

но, что диффузионный слой золота резко отделяется от основного покрываемого металла. Этот слой представляет собой

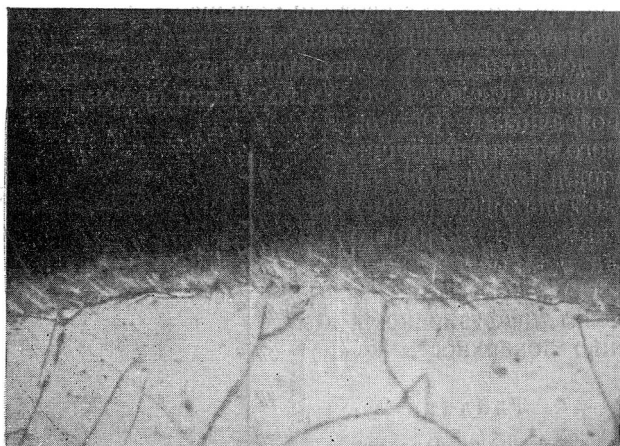


Рис. 38. Микроструктура покрытия, образующегося после диффузионного насыщения железа золотом при 1100° в течение 3 час. Увел. 350.

твердый раствор золота в железе. Он образуется в результате диффузии золота в железо при высоких температурах.

### Изменение веса и размеров образцов после диффузионного золочения

В табл. 26 и на рис. 39 приведены данные об изменении веса, а в табл. 27 и на рис. 40 — данные об изменении диаметра образцов после диффузионного золочения.

Таблица 26

Привес образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного золочения

Время, часы	Температура °C	
	1100	1200
1	7,2	8,0
2	11,0	21,0
3	31,2	45,2

Таблица 27

Увеличение диаметра образцов (в  $\text{мк}$ ) в зависимости от времени диффузионного золочения при 1200°

Время, часы	1	2	3
Увеличение диаметра образцов, $\text{мк}$	10	50	70

Результаты опытов показали, что в процессе поверхностного насыщения золотом железных образцов наблюдается увеличе-

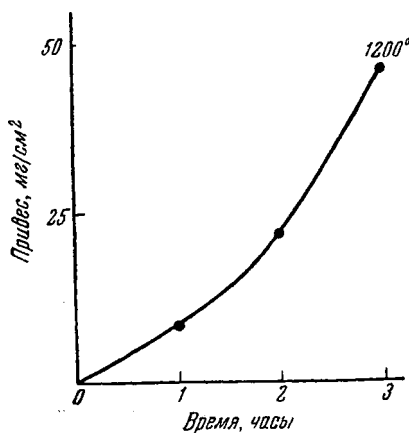


Рис. 39. Изменение веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного золочения.

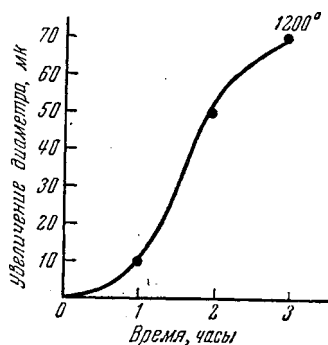


Рис. 40. Изменение диаметра образцов в зависимости от продолжительности диффузионного золочения при 1200°.

ние их веса и размера и тем большее, чем выше температура процесса и длительнее выдержка при данной температуре.



## Глава VI

### ДИФфуЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ МЕТАЛЛАМИ ВТОРОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Вторая группа периодической системы элементов состоит из двух подгрупп.

В подгруппу А входят бериллий, магний, кальций, стронций и барий, в подгруппу В — цинк, кадмий и ртуть.

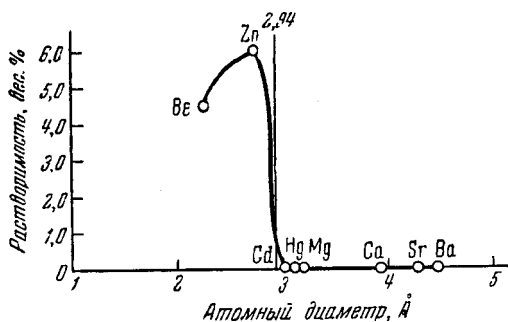


Рис. 41. Растворимость в железе металлов второй группы периодической системы.

В табл. 28 и на рис. 41 приведены основные данные, характеризующие металлы второй группы и определяющие возможность образования этими металлами диффузионных покрытий на железе.

Из металлов подгруппы А только в случае бериллия наблюдается образование диффузионных покрытий: магний, кальций,

Основные данные, характеризующие возможность образования металлами второй группы диффузионных покрытий на железе

## Подгруппа А

Элемент	Атомный диаметр, Å	Различие атомных диаметров, %	Растворимость элементов в железе, вес. %		Образует ли элемент диффузионное покрытие
			при комнатной температуре	при высокой температуре	
Бериллий . . .	2,25	—11	4,5	6,0 (1150°)	Образует
Магний . . . .	3,20	25	0	0	Не образует
Кальций . . . .	3,93	55	0	0	То же
Стронций . . . .	4,29	69	0	0	" "
Барий . . . .	4,48	76	0	0	" "

## Подгруппа В

Элемент	Атомный диаметр, Å	Различие атомных диаметров, %	Растворимость элементов в железе, вес. %		Образует ли элемент диффузионное покрытие
			при комнатной температуре	при высокой температуре	
Цинк . . . . .	2,74	9	6,0	Неизвестна	Образует
Кадмий . . . .	3,04	20	0	0	Не образует
Ртуть . . . . .	3,10	22	0	0	То же

стронций и барий их не дают. Из металлов подгруппы В только цинк образует диффузионные покрытия; другие металлы этой подгруппы вследствие больших различий в размерах атомных диаметров по сравнению с железом не дают диффузионных покрытий на железе.

## § 1. ДИФФУЗИОННОЕ ЦИНКОВАНИЕ

Из металлов второй группы периодической системы подгруппы В цинк имеет наиболее высокую температуру плавления 419,5°. Удельный вес его 7,13, атомный вес 65,38. Коэффициент линейного расширения цинка в пределах от 0 до 100° равен  $39,5 \cdot 10^{-6}$ . Цинк применяется в промышленности как в чистом виде, так и в сплавах с другими металлами.

Металлический цинк находит довольно широкое применение в технике защиты черных металлов от коррозии путем образования на поверхности покрываемого металла цинковых предохранительных покрытий.

Диаграмма состояния системы железо — цинк приведена на основании работ Вологодина [52], Вегезаки [53], Райт и Таммана [54] на рис. 42. В сплавах железо — цинк образуются два соединения типа  $\text{FeZn}_3$  и  $\text{FeZn}_7$ .

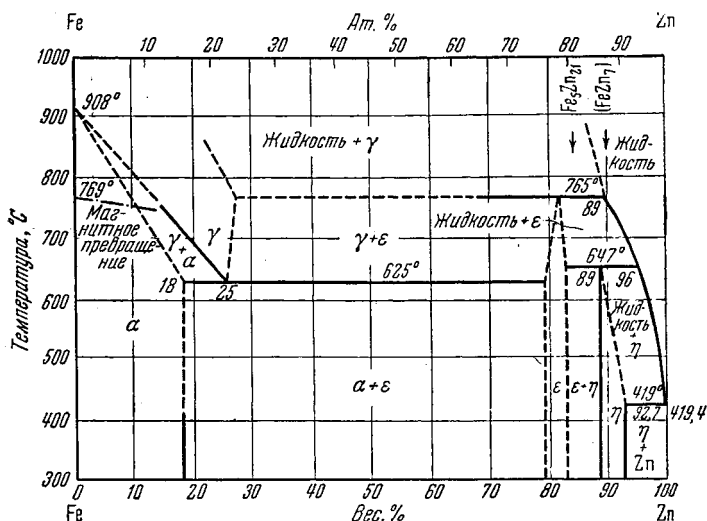


Рис. 42. Диаграмма состояния системы железо—цинк.

Установить полностью диаграмму состояния системы железо — цинк не позволяют те затруднения, которые возникают при образовании железо-цинковых сплавов с очень высоким содержанием железа вследствие большой летучести цинка при высоких температурах. Поэтому одна часть диаграммы, относящаяся к богатым по содержанию цинка сплавам, изучена более подробно, другая часть диаграммы изучена недостаточно; она показана пунктирными линиями.

Растворимость железа в твердом цинке незначительна и составляет 0,01%. Растворимость цинка в  $\alpha$ -железе при комнатной температуре достигает 6,0% и возрастает до 18% при 622°.

Наиболее просто диффузионные цинковые покрытия наносятся на поверхность покрываемого металла путем погружения их в ванну с расплавленным металлическим цинком, нагретым до 440—480°.

Поверхность расплавленного цинка в процессе образования диффузионных слоев покрывается слоем флюса или пленко-



образующих веществ. В качестве таких материалов применяют хлористый цинк, хлористый алюминий, глицерин и другие реагенты. Слой флюса предохраняет поверхность металлического цинка от испарения и окисления.

Занг [55], Джонсон, Вульрич [56] и Джонс [57] подчеркивают, что при цинковании железных деталей в расплавленном цинке в случае длительного пребывания покрываемых предметов в расплаве наблюдается значительная растворимость железа в цинке.

В табл. 29 приводятся данные о потере веса стали, содержащей 0,11% С, находившейся в расплавленном цинке.

Таблица 29  
Потери веса стали (в  $\text{мг/см}^2 \cdot \text{час}$ ) в зависимости  
от температуры испытания

Материал	Температура, °С				
	450	475	490	500	524
Сталь с содержанием 0,11%С . . . . .	22,0	27,8	30,6	89,0	347,6

Данные табл. 29 показывают, что растворимость стали в расплавленном цинке сильно возрастает в зависимости от температуры ванны.

Занг [55], А. В. Смирнов [58], Ханн и Рид [59], Бен [60], Ротерфорд [61] и другие авторы, изучая процесс диффузионного цинкования, установили определенную зависимость толщины и качества цинкового покрытия от температуры и продолжительности процесса диффузии и содержания примесей в исходном расплавленном цинке. Примеси железа, свинца и добавки алюминия и олова в расплавленный цинк уменьшают растворимость покрываемого металла и улучшают качество самого диффузионного слоя.

Хан и Рид [59] подчеркивают, что введение в состав цинка до 1,6% Pb благоприятно влияет на толщину и свойства цинкового покрытия. Для получения блестящего покрытия в расплавленный цинк добавляют алюминий и олово. Присадка алюминия не превышает 0,3%, а содержание олова в расплаве колеблется в пределах от 0,02 до 0,03%.

Однако примеси железа, алюминия, свинца и кадмия в расплавленном цинке считаются вредными для нанесения гибкого, эластичного диффузионного цинкового покрытия. Для получения менее пластичных покрытий эти примеси не опасны.

Оцинкование деталей путем погружения в расплавленный цинк не дает возможности получать высококачественные покрытия на деталях, имеющих узкие отверстия или мелкую нарезку. В этом случае покрытия будут неравномерны с наплывами на отдельных местах поверхности покрываемого металла.

Для нанесения равномерного цинкового покрытия, особенно на поверхность мелких изделий и деталей сложного профиля, имеющих глубокие отверстия или мелкую резьбу, применяются методы цинкования при помощи цинковой пыли. Исходным материалом для диффузионного цинкования служит цинковая пыль (пуссьера), получаемая в качестве отходов при производстве цинка. В составе цинкового порошка не должны содержаться такие вредные примеси, как медь и сурьма.

А. В. Смирнов [58] рекомендует перед нанесением цинковых покрытий обрабатывать пуссьеру концентрированной соляной кислотой из расчета введения одного процента соляной кислоты от общего веса порошка.

К просушенной цинковой пыли добавляется 25 % глинозема или речного песка. После каждого опыта рекомендуется обрабатывать реакционную смесь соляной кислотой и добавлять не менее одного процента цинка свежего порошка к уже бывшей в употреблении смеси [62].

М. Н. Зильберфарб, М. П. Гаретовская и Б. В. Лещенко [63] проводили цинкование деталей в смеси порошкообразного цинка и окиси алюминия. Авторы применяли безводную окись алюминия и цинковую пыль, содержащую 78 % Zn. По данным этих авторов, наилучшие результаты получаются, когда диффузионное цинкование проводится в атмосфере хлористого водорода.

Джонсон и Вульрич [56] подчеркивают, что качество образующегося диффузионного слоя цинка существенно зависит от химического состава исходной цинковой пыли, от температуры и времени проведения процесса диффузионного цинкования.

В соответствии с этим Мак-Кулоч [64], Холла [65] и другие авторы отмечают большое влияние железа в составе цинковой пыли на толщину наносимого цинкового покрытия. По данным Мак-Кулоча [64], содержание 7 % Fe в исходной пыли вызывает необходимость для получения одной и той же толщины цинкового покрытия повысить температуру процесса диффузии с 375 до 450°.

М. Н. Зильберфарб, М. П. Гаретовская и Б. В. Лещенко [63] рекомендуют для получения на поверхности покрываемого металла более плотных диффузионных цинковых слоев проводить процесс диффузионного цинкования при повышенных температурах от 650 до 850°. В этих условиях, по их данным, достигается более высокая концентрация цинка в поверхност-

ных диффузионных слоях, что приводит к повышению устойчивости покрытых деталей в ряде агрессивных сред.

Занг [66], Каупер-Кольс [67] и другие рекомендуют процесс диффузионного цинкования осуществлять путем действия цинковых паров на поверхность покрываемого металла.

Проктор [68], Гесс [69] и другие предлагают получать защитные цинковые покрытия путем расплавления цинка на поверхности покрываемого металла. Для этих целей цинк в виде порошка, свободного от других примесей, смешивают в пасту с маслом и легкоплавкими примесями, накладывают на покрываемую поверхность и нагревают до расплавления цинка. В присутствии плавких примесей цинк равномерно растекается по нагреваемой поверхности покрываемого металла, образуя цинковое покрытие. Этот метод особенно эффективен для повторного покрытия поверхности, на которой образовались дефекты в процессе использования деталей в производственных операциях.

В процессе образования диффузионных слоев необходима тщательная очистка поверхности покрываемого металла перед нанесением покрытия. Метод очистки поверхности выбирается в зависимости от загрязнений поверхности. Для удаления жировых пятен применяются органические растворители или горячие щелочные растворы. Слои окислов удаляются с поверхности покрываемых деталей механическим путем или посредством травления в кислотах. Иногда для удаления окисных пленок используется электролиз, в процессе которого предметы, подлежащие очистке, служат катодом.

### **Толщина и структура диффузионных цинковых покрытий**

В наших работах процесс образования диффузионных цинковых покрытий изучался на армко железе. Образцы перед нанесением покрытий подвергали травлению в растворе соляной кислоты, промывали дистиллированной водой, спиртом и сушили эфиром. Исходным материалом для образования покрытий служила цинковая пыль.

Покрытия наносили в водороде, в атмосфере аммиака, а также в вакууме. Вакуумный метод оказался наиболее удобным для практического использования, так как позволяет создавать на поверхности покрываемого металла плотные слои цинка при более низких температурах и малых выдержках.

Изучалось также влияние состава исходной реакционной смеси на толщину наносимого цинкового покрытия. Для этих целей применяли порошок чистого цинка, а также смесь его с окисью алюминия. Добавка окиси алюминия составляла 50 и 75 % от общего веса порошка цинка. Смесь № 1 состояла из

чистого цинка; смесь № 2 содержала 50% цинковой пыли и 50% окиси алюминия; смесь № 3 состояла из 25% цинковой пыли и 75% окиси алюминия. Толщину диффузионных слоев цинка определяли металлографически на металломикроскопе типа МИМ-6.

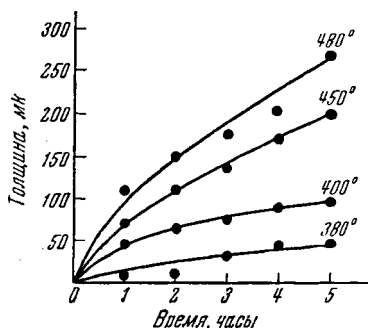


Рис. 43. Толщина диффузионных слоев цинка в зависимости от температуры и продолжительности цинкования.

В табл. 30 и на рис. 43 приведены данные о толщине цинковых покрытий, образующихся при помощи цинковой пыли в водородной восстановительной атмосфере, в зависимости от температуры и продолжительности процесса диффузии.

В табл. 30 приведены также значения толщины диффузионных цинковых покрытий, вычисленные по уравнению (16). Постоянные уравнения (16) *A* и *B* были найдены по экспериментальным данным, взятым в табл. 30 в скобки.

Данные табл. 30 указывают на удовлетворительное согласие между значениями толщины диффузионных слоев цинка, найденными экспериментально и путем расчета.

Таблица 30

Толщина диффузионных слоев цинка (в *мк*) в зависимости от температуры и времени цинкования

Время, часы	Температура, °С							
	380		400		450		480	
	экспериментальная	расчетная	экспериментальная	расчетная	экспериментальная	расчетная	экспериментальная	расчетная
1	7,4	3,4	49	45	70	79	113	108
2	11	48	(63)	63	(112)	112	150	153
3	33	60	77	77	135	137	177	187
4	43	69	90	89	172	158	204	216
5	48	77	94	99	200	177	270	242

Диффузионные цинковые покрытия наносили также в атмосфере аммиака и в вакууме.

В табл. 31 приведены результаты, полученные при цинковании в атмосфере аммиака, в зависимости от состава исходной смеси и температуры процесса нанесения цинковых покрытий при четырехчасовой продолжительности процесса.

Таблица 31

Толщина диффузионных слоев цинка (в *мк*) в зависимости от состава смеси и температуры цинкования в атмосфере аммиака в продолжение 4 час.

Состав смеси, %		Температура, °C			
Zn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	450	500	550
100	—	110	—	—	270
50	50	70	80	140	160
25	75	40	60	90	105

Толщины цинковых покрытий, образующихся в вакууме в зависимости от режима нанесения, приведены в табл. 32 и на рис. 44. Разрежение в установке создавали при помощи одного ротационного масляного насоса; оно составляло от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  мм рт. ст.

Данные табл. 32 и рис. 44 показывают, что проведение процесса диффузионного цинкования в вакууме по сравнению с другими методами более эффективно, так как плотные осадки цинка значительной толщины образуются в вакууме за сравнительно короткое время выдержки и при более низких температурах.

Металлографическая структура диффузионного цинкового покрытия, полученного при 400° в течение четырех часов, приведена на рис. 45. Шлифы травили 5%-ным спиртовым раствором азотной кислоты и фотографировали при 350-кратном увеличении. На микрофотографии четко выявляется однородный твердый раствор цинка в  $\alpha$ -железе.

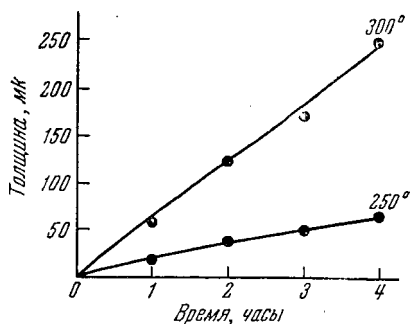


Рис. 44. Толщина диффузионных слоев цинка в зависимости от температуры и продолжительности цинкования в вакууме.

Таблица 32

**Толщина диффузионных слоев цинка  
(в  $\mu\text{K}$ ) в зависимости от температуры  
и времени цинкования в вакууме**

Время, часы	Температура, °C		
	200	250	300
1	2,5	18,7	58,1
2	4,8	42,5	127,1
3	15,5	54,6	177,1
4	16,6	66,2	254,9

Диффузионные слои цинка, образующиеся на железе при сравнительно невысоких температурах, отличаются отсутствием пористости и прочностью сцепления с основным металлом.

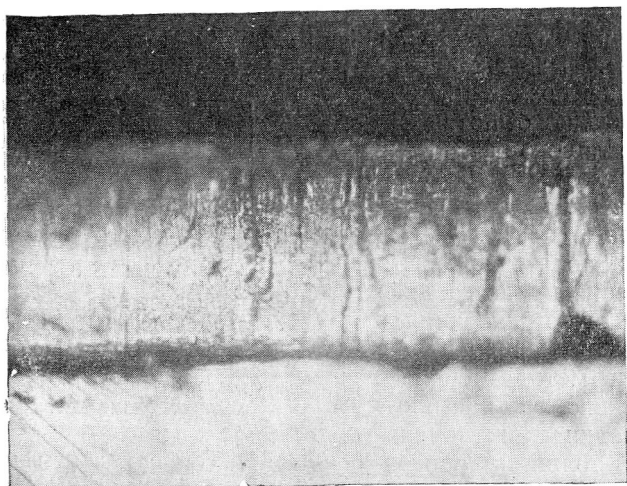


Рис. 45. Микроструктура покрытия, образующегося после диффузионного насыщения железа цинком при 400° в течение 4 час. Увел. 350.

#### **Изменение веса и размеров образцов после диффузионного цинкования**

Процесс диффузионного насыщения поверхности железа цинком сопровождается изменением веса и размеров покрываем-

мых образцов. Вес образцов при цинковании железа всегда увеличивается и тем в большей мере, чем выше температура и чем более продолжительным является процесс диффузионного насыщения.

В табл. 33 приведены данные об увеличении веса образцов в зависимости от режима диффузионного цинкования. Цинкование образцов проводилось в водородной восстановительной атмосфере.

Увеличение веса образцов зависит также от состава исходной смеси, применяемой для нанесения цинковых покрытий.

В табл. 34 приведены данные об увеличении веса образцов в зависимости от состава смеси и температуры образования цинковых покрытий. Опыты проводили в атмосфере аммиака при четырехчасовой выдержке.

Таблица 33

Привес образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного цинкования

Время, часы	Температура, °C			
	380	400	450	480
1	5,2	32,1	60,3	94,9
2	13,7	46,2	98,7	121,6
3	20,9	57,6	110,5	148,3
4	27,3	66,8	134,8	162,9
5	30,6	70,1	145,3	199,0

Таблица 34

Привес образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от состава исходной смеси и температуры диффузионного цинкования

Состав смеси, %		Температура, °C			
Zn	$\text{Al}_2\text{O}_3$	400	450	500	550
100	—	70	—	—	173
50	50	32	52	82	94
25	75	18	28	49	64

Как следует из таблицы, обеднение реакционной смеси цинком приводит к уменьшению толщины цинкового покрытия и соответственно — к меньшим значениям привеса образцов при одних и тех же условиях образования диффузионных покрытий. Вместе с тем, качество диффузионного слоя улучшается при добавлении окиси алюминия, так как устраняется спекание

цинкового порошка и наливание его на поверхность покрываемых образцов. Лучшие результаты в этом отношении получают-ся при нанесении покрытий при помощи реакционной смеси № 2.

Результаты определения изменения веса образцов после диффузионного цинкования в вакууме приводятся в табл. 35 и на рис. 46.

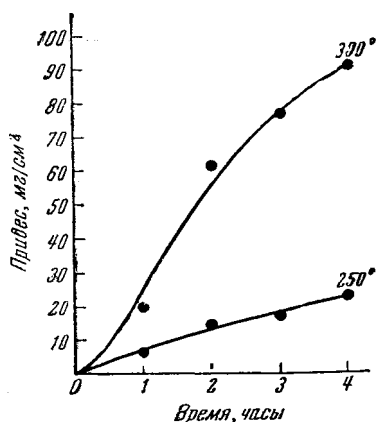


Рис. 46. Изменение веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного цинкования в вакууме.

Таблица 35  
Привес образцов (в мг/см²) в зависимости от температуры и времени диффузионного цинкования в вакууме

Время, часы	Температура, °C		
	200	250	300
1	0,15	6,7	20,7
2	0,25	15,2	63,5
3	1,0	18,5	77,5
4	2,0	23,6	91,0

Данные этой таблицы также показывают, что вакуумный метод цинкования обеспечивает уже при сравнительно низких температурах значительную толщину покрытия.

В процессе образования диффузионных цинковых покрытий наблюдается также изменение размеров покрываемых образ-

Таблица 36

Увеличение диаметра образцов (в мк) в зависимости от температуры диффузионного цинкования

Состав смеси, %		Температура, °C			
Zn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	450	500	550
100	—	200	—	—	520
50	50	120	160	260	300
25	75	80	120	160	180



цов. Эти изменения в сильной степени зависят от состава исходной реакционной смеси и от режима нанесения покрытий.

В табл. 36 приведены данные об увеличении диаметра образцов в зависимости от состава исходной массы и температуры процесса диффузии в атмосфере аммиака в течение 4 час.

В табл. 37 и на рис. 47 представлены данные об изменении размеров образцов после их цинкования в вакууме при помощи цинковой пыли.

Таблица 37

**Увеличение диаметра образцов (в мк) в зависимости от температуры и времени диффузионного цинкования в вакууме**

Время, часы	Температура, °C		
	200	250	300
1	5	20	50
2	10	50	170
3	15	70	280
4	20	80	330

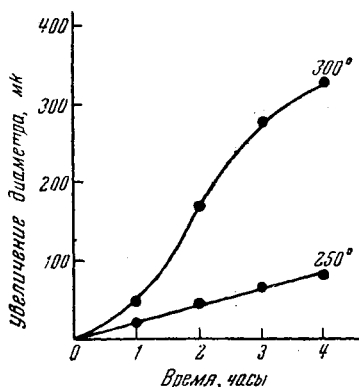


Рис. 47. Изменение диаметра образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного цинкования в вакууме.

Данные табл. 36 и 37 убедительно показывают преимущество вакуумного метода цинкования по сравнению с другими способами диффузионного нанесения цинковых покрытий. Следует подчеркнуть, что заметное увеличение размеров образцов после диффузионного цинкования следует учитывать особенно в тех случаях, когда покрываемые детали должны сохранять заданные размеры.

Обычно образование цинковых покрытий на поверхности покрываемых деталей в заводских условиях осуществляется в расплавленном цинке или же при помощи порошкообразного цинка с добавкой хлористого аммония или соляной кислоты. Однако, как следует из наших данных, наиболее эффективным методом образования диффузионных слоев цинка является вакуумный метод, обеспечивающий уже при сравнительно низких температурах достаточную глубину покрытия и высокое качество поверхности.

## Коррозия диффузионных цинковых покрытий

Цинковые покрытия защищают железо и углеродистую сталь от коррозии в таких агрессивных средах, как влажный воздух и морская вода. Аргеллес [70] указывает на большую стойкость цинковых покрытий в условиях испытания в стране с тропическим климатом. Автор отмечает, что некоторые цинковые покрытия содержат от 0,5 до 0,8% Pb и от 2,8 до 5,3% Fe. Присутствие в составе цинка таких количеств железа и свинца не снижало защитного действия цинкового покрытия.

Таблица 38

**Коррозия исходного и оцинкованного железа в 3%-ном водном растворе хлористого натрия**

Время, сутки	Изменение веса образцов, мг/см <sup>2</sup>	
	исходное железо	оцинкованное железо
1	—0,25	—0,04
2	—0,46	—0,03
3	—0,70	+0,07
5	—1,40	+0,03
6	—1,13	+0,4
12	—2,3	Изменений веса нет
20	—3,9	То же

Цинк по отношению к железу является электроотрицательным металлом, поэтому в случае незначительного разрушения цинкового покрытия под действием коррозии или в результате механических повреждений обнаженная поверхность все же будет защищена от коррозии до тех пор, пока размеры разрушенной поверхности не станут слишком большими. В этих усло-

виях цинковое покрытие работает как протектор.

Установление антикоррозионной стойкости диффузионных цинковых покрытий в различных агрессивных средах представляет определенный практический интерес. Антикоррозионные свойства цинковых покрытий изучались нами в 3%-ном водном растворе хлористого натрия и в атмосферных условиях. Для этих целей были использованы железные образцы после диффузионного цинкования при 480° в течение пяти часов. Коррозия диффузионных слоев цинка изучалась при полном погружении испытуемых образцов в раствор хлористого натрия.

Результаты изучения поведения диффузионных цинковых покрытий в 3%-ном водном растворе хлористого натрия приведены в табл. 38.

Данные табл. 38 показывают высокую стойкость цинковых покрытий в 3%-ном водном растворе хлористого натрия. В течение первых двух суток испытания наблюдается незначительное уменьшение веса оцинкованных образцов, что связано, по-

видимому, с разрушением железа в порах покрытия, но после двух суток потери веса сменяются привесом в результате образования гидрата окиси цинка. Взвешивание опытных образцов после 12 и 20 суток испытания не показывает изменений веса по сравнению с начальным весом испытуемых образцов. Оцинкованные образцы показали большую стойкость против коррозионного разрушения в атмосферных условиях по сравнению с исходным, не покрытым железом.

Диффузионные цинковые покрытия находят широкое применение в электротехнике для защиты от коррозии электротехнической арматуры, в химической промышленности — для удлинения срока службы арматуры в производстве синтетического горючего, отдельных деталей и труб, употребляющихся при крекинге нефти, арматуры и эстакад — в нефтедобывающей промышленности.

Цинковые покрытия применяются также для защиты от коррозии предметов домашнего обихода.

## § 2. ДИФФУЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ ЖЕЛЕЗА БЕРИЛЛИЕМ

Металлический бериллий существует в двух модификациях:  $\alpha$  и  $\beta$ . Температура перехода  $\alpha$ -бериллия в  $\beta$ -модификацию равна  $630^\circ$ . Точка плавления бериллия составляет  $1284^\circ$ . Атомный вес бериллия равен 9,013; удельный вес его 1,85. Коэффициент линейного расширения бериллия в пределах от 0 до  $100^\circ$  равен  $12,3 \cdot 10^{-6}$ . Бериллий находится в природе в виде соединений с другими элементами. Наибольшее значение по распространенности имеет двойной силикат бериллия и алюминия, содержащий около 5% Be. Металлический бериллий в чистом виде получают электролизом расплавленных солей бериллия или же действием магния в вакууме на двойную смесь фторидов натрия и бериллия.

При высоких температурах бериллий дает соединения с азотом и углеродом, образуя нитриды и карбиды бериллия.

Бериллий находит большое применение в рентгентехнике, в электротехнике и металлургии. Сплавы на основе железа, а также меди и никеля для придания им особых свойств легируются бериллием.

Легирование медных сплавов бериллием обуславливает получение высокопрочных и коррозионностойких материалов с относительно высокой электропроводностью. Небольшие присадки бериллия к магниевым сплавам устраняют опасность их воспламенения и горения при плавке и отливке. Введение бериллия в состав алюминиевых сплавов повышает их механическую и коррозионную стойкость. Легирование бериллием оказывает

благоприятное влияние на стойкость и режущую способность инструментальных сталей.

Диаграмма состояния системы железо — бериллий была изучена Эстерхельдом [71], И. С. Гаевым и Р. С. Соколовым [72] и другими авторами. На рис. 48 приведена диаграмма состояния системы железо — бериллий.

Система железо — бериллий изучена недостаточно. Границы существования твердых растворов точно не установлены. В сплавах железо — бериллий при содержании 10% Ве наблюдается образование эвтектики с темп. пл. 1150°. В системе железо —

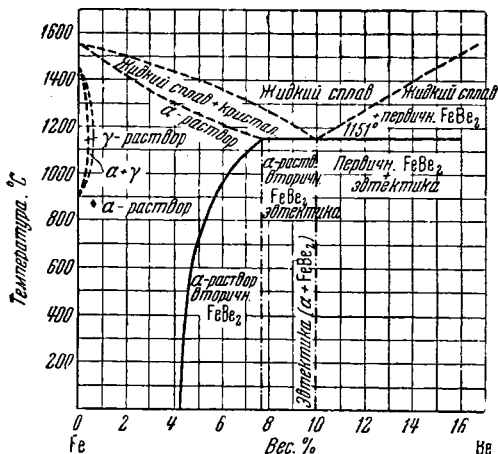


Рис. 48. Диаграмма состояния системы железо — бериллий.

бериллий образуется соединение типа  $\text{Be}_2\text{Fe}$ . Область  $\gamma$ -твердого раствора ограничивается в виде узкой петли. Растворимость бериллия в  $\gamma$ -железе составляет 0,4%. Растворимость же бериллия в  $\alpha$ -железе при комнатной температуре не превышает 5% и незначительно увеличивается с ростом температуры, достигая 7,5—8% при 1150°.

Диффузионное насыщение стали бериллием можно осуществить при помощи измельченного бериллия или ферробериллия.

Лессю [24] производил диффузионное насыщение стали и чугуна бериллием в порошке ферробериллия. Покрываемые образцы и наносимый материал загружали в металлические стаканчики, которые затем помещали во второй стакан большего размера, и пространство между ними засыпали железными или чугунными опилками для устранения окисления загрузки в процессе диффузии.

Д. А. Прокошкин и А. Ф. Усов [73] проводили насыщение стали бериллием в восстановительной и нейтральной атмосфере. Авторы подчеркивают, что глубина диффузионного слоя бериллия почти одинакова в случае использования порошка бериллия или ферробериллия в качестве исходного наносимого материала.

И. Е. Конторович [25] наносил диффузионные слои бериллия при помощи измельченного бериллия. Покрываемые образцы и порошок бериллия загружали в металлические стаканы и помещали затем в железную трубку большего размера. Пространство между стаканом и трубой засыпали слоем древесного угля с целью предохранения шихты и образцов от окисления в процессе образования бериллиевого покрытия.

А. Н. Минкевич [16] указывает, что наиболее интенсивно процесс диффузионного насыщения стали бериллием протекает в атмосфере хлористого водорода. Автор с этой целью загружал покрываемые образцы в фарфоровые лодочки, засыпал измельченным ферробериллием и помещал в трубчатую печь, через которую в процессе диффузии пропускал хлористый водород.

В. А. Парфенов [74] рекомендует проводить диффузионное насыщение стали бериллием при помощи окиси бериллия с добавкой металлического магния и хлористого аммония. Порошкообразный магний вводится в количестве, необходимом для полного восстановления бериллия из применяемой окиси бериллия.

При изучении влияния различных легирующих добавок на скорость диффузии бериллия в сталь и глубины диффузионного слоя бериллия были получены противоречивые данные.

По данным Лессю [24], бериллий диффундирует в чугуны более интенсивно, чем в обычную углеродистую сталь. Однако И. Е. Конторович [25] нашел, что глубина диффузионного слоя бериллия в высокоуглеродистых сталях значительно меньше, чем в низкоуглеродистых, что указывает на снижение скорости диффузии. Указанные авторы подчеркивают, что толщина диффузионного слоя, состоящего из карбидов бериллия, значительно возрастает с увеличением содержания углерода в покрываемом металле.

Из других легирующих добавок присадка ванадия несколько увеличивает толщину диффузионного слоя, тогда как никель, наоборот, вызывает уменьшение глубины проникновения бериллия. Диффузионные слои бериллия, образующиеся на поверхности покрываемого металла, изменяют его поверхностную твердость.

По данным Д. А. Прокошкина и А. Ф. Усова [73], И. Е. Конторовича [25] и других, твердость диффузионного бериллиевого покрытия является не постоянной по глубине диффузионного слоя. В слоях, близких к поверхности покрываемого образца, твердость оказывается выше, чем в более глубоких слоях.

Твердость диффузионного слоя зависит также от содержания углерода в покрываемом металле. Повышенное содержание углерода в стали приводит и к более высоким значениям твердости диффузионного слоя. Можно полагать, что более высокая твердость диффузионного бериллиевого покрытия на сталях с бóльшим содержанием углерода обуславливается бóльшим количеством карбидов бериллия, образующихся в диффузионном слое.

И. Е. Конторович [25] и А. Н. Минкевич [16] указывают, что большое содержание карбидов бериллия в диффузионном слое, образующемся на высокоуглеродистых сталях и чугуна, приводит к интенсивному разрушению покрытой поверхности в агрессивных средах, вследствие малой коррозионной устойчивости карбидов бериллия.

### Толщина и структура диффузионного слоя бериллия

Процесс диффузионного насыщения стали бериллием осуществлялся нами в водородной восстановительной атмосфере. Покрываемые образцы помещали в металлические патрончики,

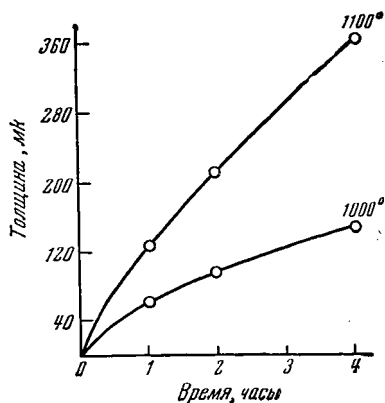


Рис. 49. Толщина диффузионных слоев в зависимости от температуры и времени насыщения железа бериллием.

Таблица 39

Толщина диффузионных слоев бериллия (в мкм) в зависимости от температуры и времени насыщения с добавкой и без добавки хлористого аммония

Время, часы	С добавкой хлористого аммония		Без хлористого аммония
	Температура, °C		
	1000	1100	1100
1	12	24	11
2	18	42	23
4	26	78	39

засыпали измельченным бериллием и загружали в трубчатую электрическую печь сопротивления. Нагрев загрузки, выдержка при заданной температуре, а также охлаждение образцов после нанесения диффузионного слоя бериллия производились в токе водорода. Следует указать, что процесс диффузии бериллия в

сталь наиболее интенсивно развивался при условии введения в состав исходного порошкообразного бериллия хлористого аммония в количестве около 1% от общего веса используемого для загрузки бериллия. Зависимость толщины диффузионных слоев бериллия, полученных на стали, от режима нанесения показана в табл. 39 и на рис. 49.

Данные табл. 39 убедительно показывают, что добавка хлористого аммония в состав исходного измельченного бериллия, применяемого для образования покрытия, значительно увеличивает толщину диффузионного слоя.

При добавлении хлористого аммония к исходному порошку бериллия имеет место травление поверхности металлического бериллия и покрываемого металла, что устраняет тормозящее влияние окислов. Кроме того, в этом случае, по-видимому, происходит дополнительное выделение бериллия на поверхности покрываемого металла при разложении хлоридов бериллия, образующихся при взаимодействии измельченного бериллия с хлористым водородом.

На рис. 50 показана микроструктура диффузионного слоя бериллия, нанесенного в присутствии хлористого аммония при 1100° в течение двух часов.

Микрошлифы травили 5%-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте и фотографировали при 240-кратном увеличении. Диффузионный слой бериллия выявлялся в виде светлой слабо травящейся полосы, представляющей собой зерна твердого раствора бериллия в железе, расположенные перпендикулярно к поверхности покрываемого металла.

В процессе диффузионного насыщения стали бериллием наблюдается увеличение веса и размеров образцов. В табл. 40 и на рис. 51 приводятся данные об изменении веса образцов в зависимости от температуры и времени образования диффузионных покрытий.

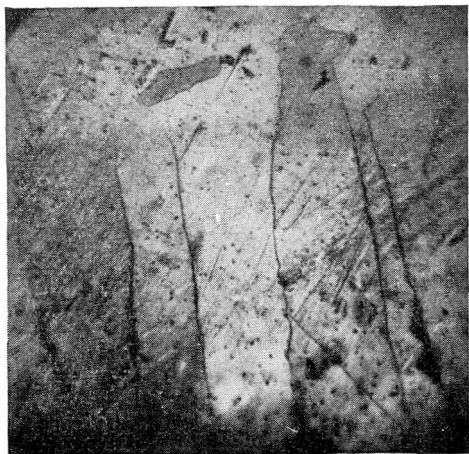


Рис. 50. Микроструктура покрытия, образующегося после диффузионного насыщения железа бериллием при 1100° в течение 2 час. Увел. 240.

В табл. 41 и на рис. 52 приведены данные об увеличении размеров образцов после насыщения их бериллием.

Таблица 40

Привес образцов (в  $\text{мг}/\text{см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного насыщения стали бериллием

Время, часы	Температура, °C	
	1000	1100
1	0,6	2,1
2	1,2	3,4
4	1,7	5,2

Таблица 41

Увеличение диаметра образцов (в  $\text{мк}$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного насыщения стали бериллием

Время, часы	Температура, °C	
	1000	1100
1	10	30
2	20	60
4	40	80

Диффузионные слои бериллия, образующиеся на стали,— плотные, серебристо-светлого цвета. Эти слои защищают железо и сталь от воздействия кислорода воздуха при повышенных

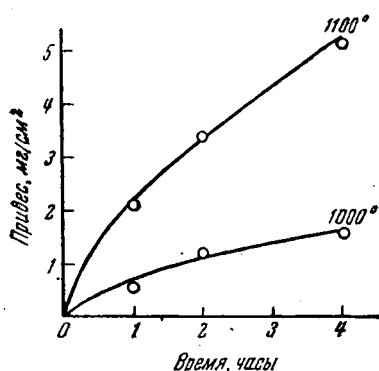


Рис. 51. Изменение веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного насыщения железа бериллием.

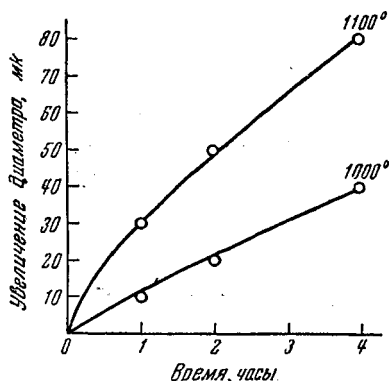


Рис. 52. Изменение диаметра образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного насыщения железа бериллием.

температурах, а также защищают покрываемые предметы от коррозии в атмосферных условиях.



## Глава VII

### ДИФФУЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ ЭЛЕМЕНТАМИ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Третья группа периодической системы элементов включает бор, алюминий, скандий, галлий, иттрий, индий, таллий и редкоземельные элементы.

Таблица 42

**Основные характеристики элементов третьей группы, определяющие возможность образования диффузионных покрытий на железе**

Элемент	Атомный диаметр, Å	Различие атомных диаметров, %	Растворимость элемента в железе, вес. %		Образует ли элемент диффузионное покрытие
			при комнатной температуре	при высокой температуре	
Подгруппа А					
Бор . . . . .	1,94	—24	0,06	0,15 (1174°)	Образует
Алюминий . .	2,80	10	32,0	35,0	"
Скандий . . .	3,02	19	Не известна	Не известна	Не известно
Иттрий . . . .	3,62	40	"	"	"
Подгруппа В					
Галлий . . . .	2,74	9	Не известна	Не известна	Не известно
Индий . . . .	2,13	—23	"	"	"
Таллий . . . .	3,43	35	0	0	Не образует

В табл. 42 и на рис. 53 приводятся основные данные, характеризующие элементы третьей группы и определяющие возможность образования этими элементами диффузионных покрытий на железе.

Из элементов третьей группы бор и алюминий образуют диффузионные покрытия, таллий не дает таких покрытий, а об остальных элементах этой группы, за исключением церия [75], пока отсутствуют соответствующие данные. В третьей группе

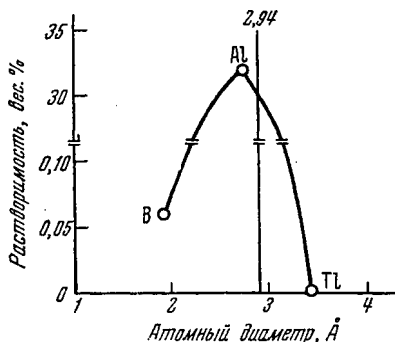


Рис. 53. Растворимость в железе элементов третьей группы периодической системы.

расположены так называемые редкоземельные элементы. Свойства этих элементов мало изучены из-за трудности их получения и разделения.

Из элементов третьей группы алюминий и бор находят наибольшее техническое применение.

Алюминий как в чистом виде, так и в виде сплавов широко используется во всех отраслях народного хозяйства. Большому распространению алюминия в технике способствует образование на его

поверхности стойких оксидных пленок. Значительное применение в промышленности находит и бор. Последний используется в качестве раскислителя и легирующей добавки в составе различных сталей.

## § 1. ДИФФУЗИОННОЕ БОРИРОВАНИЕ

Бор принадлежит к тугоплавким элементам, мало деятельным в химическом отношении. Атомный вес бора равен 10,82, удельный вес аморфного бора 1,73, кристаллического 2,34. Температура плавления бора составляет 2300°.

Многие металлы при высоких температурах дают соединения с бором — так называемые бориды металлов. Бориды металлов являются очень твердыми и весьма стойкими в химическом отношении. Бор реагирует при высоких температурах с азотом и углеродом, образуя, соответственно, нитриды и карбиды бора.

Бор находит большое применение в металлургии при изготовлении сплавов. Небольшие добавки бора к сталям обуславливают сильное измельчение зерна и хорошую прокаливаемость сталей. Присадка бора в состав чугуна приводит к более рав-

номерному распределению в нем графита. На рис. 54 приведена диаграмма состояния системы железо — бор по данным Вефера, Мюллера [76], Н. П. Чижевского [77] и Ханнесена [78]. Бор с железом образует  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ -,  $\gamma$ -твердые растворы и химические соединения  $\text{Fe}_2\text{B}$  и  $\text{FeB}$ . В литературе есть указания на существование боридов железа  $\text{FeB}_2$  и  $\text{FeB}_3$ .

Растворимость бора в железе незначительна. При  $1174^\circ$  в  $\gamma$ -железе растворяется 0,15% В, растворимость бора в  $\alpha$ -железе при  $915^\circ$  не превышает 0,15% и резко уменьшается (до 0,06%) при комнатной температуре.

Борирование железа и стали проводили Н. П. Чижевский и А. Герт [79], Фещенко-Чоповский [80], Лессю [81]. В качестве исходного материала применялся аморфный бор и ферробор. Борирование осуществлялось в водородной восстановительной атмосфере при  $900$ — $950^\circ$ .

И. Е. Конторович [25] отмечает влияние углерода в составе исходной стали на толщину образующегося диффузионного слоя бора. Глубина проникновения бора уменьшается с увеличением содержания углерода в покрываемой стали. По данным указанного автора, содержание в стали титана, ванадия, хрома также уменьшает толщину диффузионного покрытия.

Е. М. Морозова и Э. Д. Спивак [14] также отмечают значительное уменьшение толщины борированного покрытия на высокоуглеродистых сталях по сравнению с толщинами слоев, получаемых на низкоуглеродистых сталях при тех же режимах диффузии.

Для диффузионного борирования в расплавленных электролитах Е. М. Морозова и Э. Д. Спивак [14] рекомендуют смесь, включающую хлористый натрий и хлористый барий с добавкой ферробора или карбида бора. Оптимальная температура борирования в этих условиях оказалась в интервале  $950$ — $1050^\circ$ .

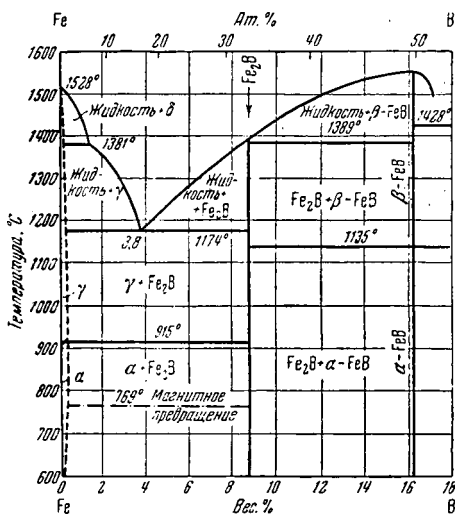


Рис. 54. Диаграмма состояния системы железо — бор.

Преимуществом метода борирования в расплавленных средах является простота аппаратного оформления и общедоступность его в заводских условиях.

Н. Н. Мокин [82] и А. А. Говоров [83] сочетают диффузионное борирование с электролитическим выделением бора на поверхности покрываемого металла при высоких температурах. Авторы рекомендуют проводить процесс борирования при 900—950°.

### Толщина и структура диффузионных слоев бора

Диффузионное борирование осуществлялось нами при помощи порошкообразного бора в водородной восстановительной атмосфере. В результате борирования на поверхности железа и стали получали пористые диффузионные слои бора, прочно связанные с поверхностью покрываемого металла. Диффузионное борирование в атмосфере водорода в смеси с хлористым водородом протекает более интенсивно, но получаемые при этом покрытия оказываются еще менее плотными, а сцепляемость диффузионного слоя с железом ухудшается. Кроме того, диффузионное покрытие, нанесенное в присутствии хлористого водорода, оказывается неравномерным по толщине, и покрываемый металл подвергается сильному короблению, особенно при высоких температурах борирования, превышающих 1000°.

Таблица 43  
Толщина диффузионных слоев бора (в мк) в зависимости от температуры и времени борирования в токе водорода

Время, часы	Температура, °C		
	850	900	950
2	30	35	70
3	43	60	110
4	56	77	120
5	75	100	130

В табл. 43 приведены данные о толщине диффузионных слоев бора, полученные при разных температурах и продолжительности процесса борирования в атмосфере водорода.

В табл. 44 приведены данные о толщине диффузионных слоев бора, полученные при разных режимах образования в атмосфере водорода в смеси с хлористым водородом.

Как видно из сравнения данных, приведенных в табл. 43 и 44, диффузионные покрытия, получаемые при борировании в атмосфере водорода в смеси с хлористым водородом, имеют значительно большую толщину, чем покрытия, полученные при борировании в атмосфере одного водорода.

Возрастание толщины борированных слоев в атмосфере водорода в смеси с хлористым водородом связано, по-видимому, с дополнительным выделением бора на поверхности покрываемого

мого металла из газовой фазы в результате прямого химического взаимодействия водорода с образовавшимся хлористым бором.

Таблица 44

Толщина диффузионных слоев бора (в  $\mu\text{к}$ ) в зависимости от температуры и времени борирования в атмосфере водорода в смеси с хлористым водородом

Время, часы	Температура, °C	
	850	900
2	42	95
3	48	180
4	70	200
5	100	300

Таблица 45

Толщина диффузионных слоев бора (в  $\mu\text{к}$ ) в зависимости от температуры и времени борирования в токе водорода при помощи смеси аморфного бора и окиси алюминия

Время, часы	Температура, °C		
	950	1000	1050
1	45	60	120
2	50	110	180
3	70	150	220
4	90	190	300
5	120	250	330

Однако резкое ухудшение качества покрытия, образующегося в присутствии хлористого водорода, вызвало необходимость проводить диффузионное борирование только в атмосфере водорода. В качестве исходной массы нами применялась смесь порошкообразного бора и окиси алюминия. На одну весовую часть бора добавляли три части окиси алюминия. Такой способ борирования надо считать более удобным по сравнению с борированием в порошке чистого бора. Хотя при борировании железа в смеси бора с окисью алюминия толщина образующихся диффузионных слоев уменьшается, однако, в этом случае удается получить несколько

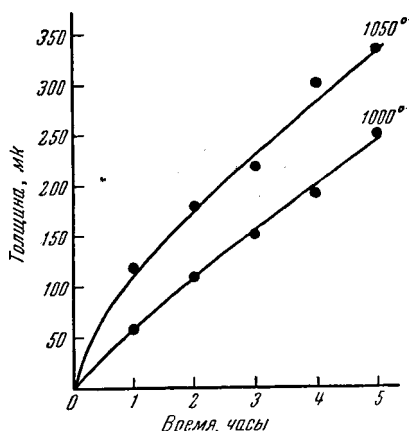


Рис. 55. Толщина диффузионных слоев бора в зависимости от температуры и продолжительности борирования в токе водорода.

более плотные и равномерно расположенные по всей поверхности покрытия. В табл. 45 и на рис. 55 приведены данные о

толщине диффузионных слоев, образующихся при борировании в токе водорода в зависимости от температуры и продолжительности процесса диффузии.

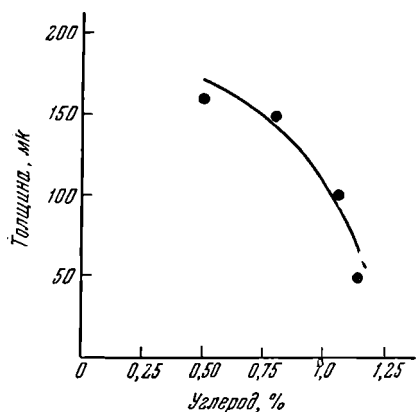


Таблица 46  
Толщина диффузионных слоев бора в зависимости от содержания углерода в покрываемом металле

Марка стали	Толщина слоя, мк
Ст. 45	160
У8	150
У10	100
У12	50

Рис. 56. Толщина диффузионных слоев бора в зависимости от содержания углерода в покрываемом металле.

Данные табл. 45 показывают, что толщина борированного слоя резко возрастает с повышением температуры борирования. Вместе с тем толщина диффузионного слоя бора существенно зависит от содержания углерода в покрываемом металле.



Рис. 57. Микроструктура покрытия, образующегося после диффузионного насыщения железа бором при 900° в течение 2 час. Увел. 240.

Для выявления этой зависимости в качестве испытуемых образцов были применены стали с различным содержанием углерода — от 0,45 до 1,2%. Процесс диффузионного борирования осуществлялся при 1000° в течение пяти часов. В табл. 46 и на рис. 56 приведены полученные результаты.

Из данных табл. 46 и графика, приведенного на рис. 56, следует, что толщина диффузионного слоя бора уменьшается с увеличением процентного содержания углерода в покрываемом металле; это связано с образованием карбидов бора, препятствующих процессу диффузии бора в сталь.

На рис. 57 приведена структура диффузионного слоя бора, образующегося при 900° в течение двух часов. Здесь отчетливо видны игольчатые новообразования, состоящие из твердого раствора бора в железе, ориентированные перпендикулярно поверхности диффузии и простирающиеся в глубь металла по межкристаллитным границам. При достаточной длительности процесса диффузии иглы у поверхности срастаются и образуют сплошной слой твердого раствора бора в железе.

### Изменение веса и размеров образцов при диффузионном борировании

Диффузионное борирование сопровождается увеличением веса и размеров образцов в результате внедрения бора в кристаллическую решетку покрываемого металла.

Таблица 47

Привес образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени борирования

Время, часы	Температура, °C		
	950	1000	1050
1	—	5,0	10,5
2	6,2	11,6	12,9
3	6,8	12,6	14,8
4	8,9	15,5	17,0
5	11,4	16,1	19,7

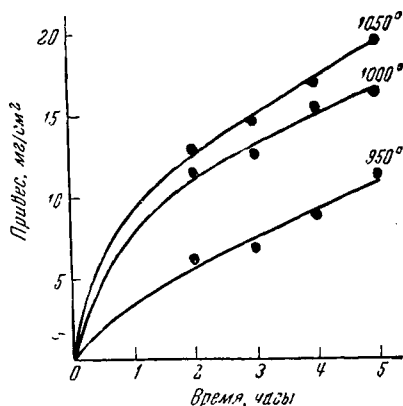


Рис. 58. Изменение веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного борирования.

В табл. 47 и на рис. 58 приведены данные об изменении веса образцов после диффузионного борирования.

Увеличение веса образцов с ростом температуры и продолжительности настолько хорошо воспроизводимо, что может служить методом контроля правильности проведения процесса диффузии. Меньший привес, а в некоторых случаях окисление контрольных образцов — свидетелей, будет указывать на отсутствие нормальных условий диффузионного борирования.

Результаты, полученные нами при изучении изменений размеров образцов при борировании (температура  $1000^{\circ}$ ), приведены в табл. 48 и на рис. 59.

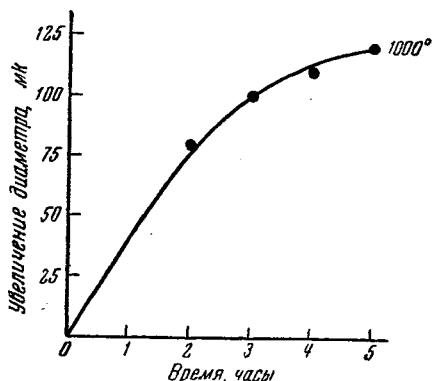


Таблица 48

Изменение размера образцов в зависимости от времени борирования при  $1000^{\circ}$

Время, часы	Увеличение диаметра, мк
1	20
2	80
3	100
4	110
5	120

Рис. 59. Изменение диаметра образцов в зависимости от продолжительности диффузионного борирования при  $1000^{\circ}$ .

### Коррозия борированных образцов

Образцы железа после образования диффузионного слоя бора испытывали на коррозию в 10%-ном водном растворе соляной и серной кислот, в 3%-ном водном растворе хлористого натрия и против разрушающего воздействия кислорода воздуха при повышенных температурах.

Результаты испытания в водных растворах электролитов показали, что диффузионные слои бора не защищают железо и сталь от коррозии в указанных электролитах вследствие пористости борированных покрытий. Сам поверхностный борированный слой полностью сохраняется, тогда как основной защищаемый металл сильно разрушается.

Данные о стойкости борированного слоя против окисляющего воздействия кислорода воздуха при  $500$  и  $700^{\circ}$  в течение 25 час. приведены в табл. 49 и 50. Жаростойкость борированных и контрольных образцов определяли по увеличению их веса после соответствующего срока испытания.



В табл. 50 и на рис. 60 приведены данные испытания на жаростойкость образцов, борированных при 700°. Кроме того, в таблице приведены результаты испытания на жаростойкость

Таблица 49

Привес образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от времени испытания на жаростойкость при 500°

Время, часы	Исходное железо	Борированное железо
5	1,70	0,48
10	2,52	—
15	2,92	0,52
20	3,10	0,52
25	3,16	0,54

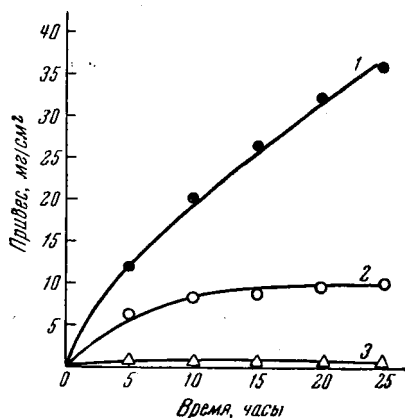


Рис. 60. Жаростойкость борированных образцов.

1 — железные образцы; 2 — борированные; 3 — борированные после хромирования.

борированных образцов после предварительного алитирования, силицирования и хромирования.

Таблица 50

Привес образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от времени испытания на жаростойкость при 700°

Образцы	Время испытания, часы				
	5	10	15	20	25
Железные . . . . .	12,1	20,1	26,5	32,2	35,7
Борированные . . . . .	6,4	8,5	8,9	9,8	10,1
Борированные после алитирования . . . . .	23,3	24,9	26,5	29,3	32,1
Борированные после силицирования . . . . .	4,9	7,8	12,9	13,2	13,6
Борированные после хромирования . . . . .	0,5	0,5	0,5	0,6	0,8

Результаты испытания на жаростойкость, приведенные в табл. 50, показывают, что борирование заметно повышает

стойкость железа против окисляющего воздействия кислорода воздуха при повышенных температурах.

Дополнительное силицирование и алитирование перед борированием не повышает жаростойкости железа. Борированный слой после алитирования и силицирования оказывается менее плотным, что обуславливает сильное разрушение поверхности борированного образца. Дополнительное хромирование перед борированием довольно значительно увеличивает жаростойкость железных образцов, что связано с самим процессом хромирования.

### Износостойкость и микротвердость диффузионных слоев бора

Диффузионные слои бора обладают высокой твердостью. Твердость борированного слоя изучали на стали в зависимости от содержания в ней углерода.

Таблица 51

Микротвердость диффузионного слоя бора в зависимости от содержания углерода в покрываемом металле

Марка стали	Число твердости	
	основной материал	диффузионный слой бора
Ст. 10	135	1340
Ст. 25	181	1290
Ст. 45	206	1270
У-8	236	1130
У-12	270	1070

Таблица 52

Износостойкость исходных и борированных образцов в зависимости от числа оборотов диска

Число оборотов диска	Объем углубления, $\text{мм}^3 \times 1000$	
	исходные образцы	борированные образцы
1500	100	32
2000	132	38
2500	162	45
3000	193	50
3500	222	60

Твердость измеряли на приборе типа ПМТ-3 системы М. М. Хрущева и Е. С. Беркович [84]. Борированный слой наносили на поверхность испытуемого материала при  $1000^\circ$  в течение пяти часов. Данные о зависимости микротвердости от содержания углерода в покрываемом металле приведены в табл. 51.

Как видно из данных табл. 51, повышенное содержание углерода в покрываемом металле приводит к снижению микро-

твердости борированного покрытия. Повышенная твердость диффузионного слоя бора на поверхности образцов с малым содержанием углерода связана, по-видимому, с образованием в покрытии высокотвердого ферробора.

Борированные образцы, как показали наши исследования, обладают значительной износостойкостью. Износостойкость борированных покрытий, полученных при  $1000^{\circ}$  в течение пяти часов, изучалась на машине Шкода-Савина. Скорость вращения диска при испытании образцов на износостойкость была равна 500 об/мин, давление на диске составляло 15 кг.

В табл. 52 приведены результаты этих испытаний.

Как видно из таблицы, насыщение поверхности железных образцов бором значительно повышает их сопротивляемость на истирание.

## § 2. ДИФфуЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ СТАЛИ АЛЮМИНИЕМ

Алюминий является одним из весьма стойких в коррозионном отношении металлов. Его ат. вес 26,98, уд. вес 2,7, темп. пл.  $657^{\circ}$ . В чистом виде алюминий имеет достаточно высокую электропроводность и теплопроводность. Коэффициент линейного расширения алюминия в пределах от 0 до  $100^{\circ}$  равен  $23,1 \cdot 10^{-6}$ .

Алюминий широко используется в технике также и для нанесения покрытий на железо и его сплавы с целью защиты их от коррозии при повышенных температурах. На рис. 61 приведена диаграмма состояния системы алюминий — железо по данным Н. С. Курнакова, Г. Г. Уразова, А. Т. Григорьева [85], Гуайера, Филипса [86], Агеева и Вера [87].

Растворимость железа в алюминии в твердом состоянии довольно незначительна (при  $640-650^{\circ}$  меньше 0,06%).

Растворимость алюминия в железе при комнатной температуре составляет 32% и мало зависит от температуры. При повышении температуры до  $1230^{\circ}$  растворимость алюминия возрастает до 35%.

Наиболее просто диффузионное насыщение стали алюминием осуществляется в расплавленном алюминии.

Подробное изучение процесса нанесения алюминиевых покрытий в расплавленном алюминии проводили Ф. Г. Никонов [88], В. Н. Хорохонов [89], М. С. Григоренко и Д. М. Волошко [90]. Для уменьшения растворимости покрываемых деталей в алюминии к нему добавляется от 6 до 8% Fe. В таком расплаве можно нанести алюминиевые покрытия толщиной 200—300 мк при  $750^{\circ}$  в течение 30—45 мин.

В. А. Плотников, Н. Н. Грацианский и К. П. Маковец [91] наносили диффузионные слои алюминия в расплавленной соле-

вой смеси хлористого алюминия и хлористого натрия в процессе электролиза при 700—800°.

В этих условиях при плотности тока 0,5 а/дц<sup>2</sup> в течение четырех часов при 800° образуется алюминиевое покрытие толщиной 1500 мк. Хрупкость алюминиевого покрытия, получен-

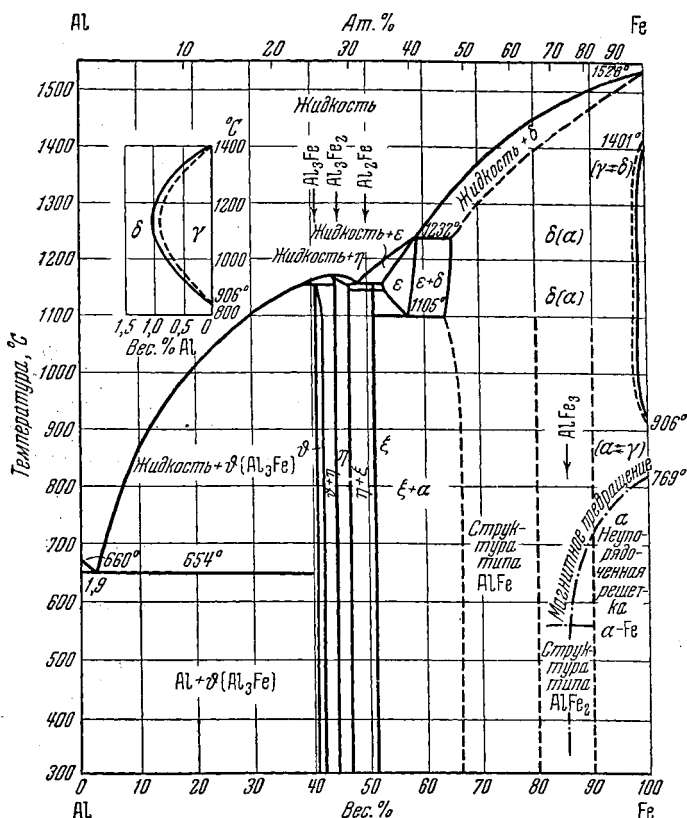


Рис. 61. Диаграмма состояния системы алюминий — железо.

ного таким путем, снижается посредством дополнительного отжига покрытых деталей.

Д. О. Славин и Н. И. Москвин [92], Н. И. Ларин [93], С. В. Греков [94], Н. А. Минкевич [95], О. И. Вер и Н. В. Агеев [96], И. Ф. Зудин [97], В. И. Просвирин и И. Ф. Зудин [98], Н. А. Минкевич и И. Ф. Зудин [99], П. А. Рождественский [100] и другие авторы проводили диффузионное насыщение стали алюминием при помощи порошкообразной смеси, содержащей

измельченный алюминий или ферроалюминий и окись алюминия с добавкой 1—2% хлористого аммония от общего веса применяемой порошкообразной массы. Реакционную смесь и покрываемые предметы помещают в железные ящики, крышки которых замазывают огнеупорной глиной.

А. И. Баранов и В. В. Пропастина [101] подчеркивают, что реакцию смесь при повторном нанесении алюминиевых покрытий следует тщательно перемешивать в механических барабанах — смесителях.

Ю. М. Лахтин [102], В. И. Просвирин и И. Ф. Зудин [103] и другие исследователи рекомендуют наносить диффузионные алюминиевые покрытия в газовой фазе, в парах хлоридов алюминия.

Однако наши опыты по диффузионному насыщению стали алюминием, проведенные в парах хлоридов алюминия, приводят к выводу о невозможности образования диффузионных слоев алюминия только в одной газовой фазе, состоящей из хлоридов алюминия.

Выделения алюминия при реакции хлоридов алюминия с железом при высоких температурах не наблюдается. Диффузионные слои алюминия на поверхности покрываемых предметов образуются лишь при контакте алюминия с покрываемым металлом.

А. М. Борздыка [104], Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов [105], Грэхем [106], Д. О. Славин и И. М. Москвин [92] и другие авторы для улучшения свойств диффузионных алюминиевых покрытий рекомендуют проводить совместное насыщение поверхности стальных деталей алюминием и хромом, алюминием и кобальтом, алюминием и никелем и, наконец, алюминием и бором. Образование на поверхности покрываемого металла двойных, тройных или четверных сплавов позволяет значительно повысить жаростойкость и твердость поверхностного слоя деталей.

### **Толщина и структура диффузионных алюминиевых покрытий**

Диффузионное насыщение стали алюминием проводилось в наших исследованиях при помощи реакционной смеси, содержащей алюминиевую пудру и окись алюминия. В состав реакционной массы добавляли хлористый аммоний. Опыты по насыщению стали алюминием осуществляли в водородной восстановительной атмосфере. Реакционная смесь содержала на одну весовую часть алюминиевой пудры пять частей окиси алюминия. Покрываемые образцы закладывали в металлические патрончики, засыпали реакционной массой и помещали в печь. Диффузионное насыщение стали алюминием проводили в ин-

тервале температур от 800 до 950° и при разных длительностях процесса диффузии. Толщину диффузионного слоя алюминия определяли металлографически. Для предохранения алюминиевого покрытия от разрушения, а также для удобства изготовления шлифов и измерения

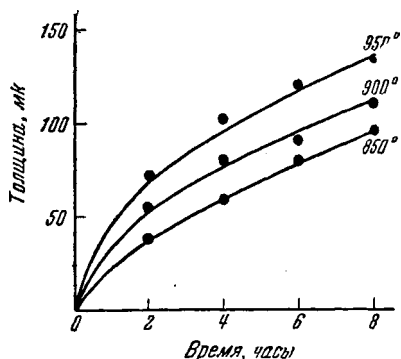


Рис. 62. Толщина диффузионных слоев алюминия в зависимости от температуры и продолжительности алитирования.

нания шлифов и измерения толщины диффузионных слоев алюминия шлифы запрессовывали в плексиглас.

Результаты измерения толщин алюминиевых покрытий, полученных на поверхности железа, в зависимости от температуры и продолжительности их нанесения приведены в табл. 53 и на рис. 62.

В табл. 53 приведены также значения толщин диффузионных алюминиевых покрытий, вычисленных по уравнению (16). Постоянные  $A$  и  $B$  уравнения (16) были найдены по экспериментальным данным, указанным в табл. 53 в скобках.

Данные табл. 53 указывают на вполне удовлетворительную

Таблица 53

Толщина диффузионных слоев алюминия (в  $\mu\text{K}$ ) в зависимости от температуры и времени алитирования

Время, часы	Температура, °C							
	800		850		900		950	
	расчетная	экспериментальная	расчетная	экспериментальная	расчетная	экспериментальная	расчетная	экспериментальная
2	(38)	38	39	46	(55)	55	72	65
4	46	54	60	65	81	78	102	92
6	58	66	81	80	90	95	121	112
8	73	76	97	92	110	110	133	130

сходимость значений толщины алюминиевых покрытий, полученных экспериментально и путем расчета.

На рис. 63 показана структура алюминиевого покрытия, нанесенного при  $950^{\circ}$  в течение двух часов. На поверхности шлифа, как видно из рисунка, выявляется белый не травя-

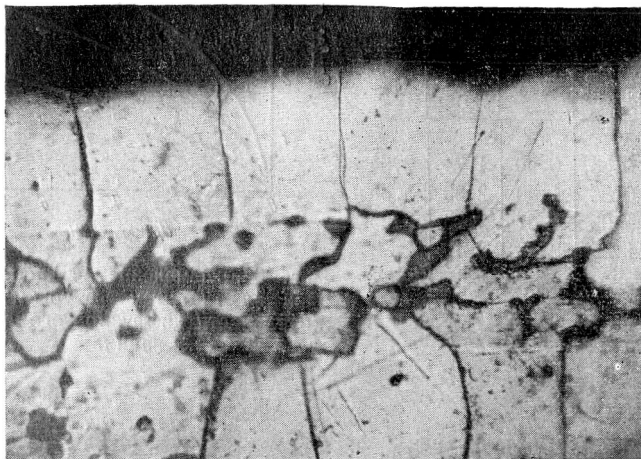


Рис. 63. Микроструктура покрытия, образующегося после диффузионного насыщения железа алюминием при  $950^{\circ}$  в течение 2 час. Увел. 350.

щийся слой твердого раствора алюминия в железе в виде продолговатых кристаллов, расположенных перпендикулярно к поверхности покрываемого металла.

#### **Изменение веса образцов после насыщения их алюминием**

В результате диффузионного проникновения алюминия в железо происходит увеличение веса образцов. В зависимости от режима образования диффузионного алюминиевого покрытия увеличение веса различно. В табл. 54 и на рис. 64 приведены данные об изменении веса образцов после насыщения их поверхности алюминием.

Привес образцов при одних и тех же режимах алитирования сохраняет постоянное значение, что может быть использовано при контроле процесса диффузионного насыщения деталей алюминием.

Таблица 54

Привес образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени алитирования

Время, часы	Температура, °С			
	800	850	900	950
2	0,53	0,90	1,71	2,64
4	0,80	1,30	2,30	3,33
6	1,05	1,87	2,76	3,95
8	1,25	2,13	3,41	4,52

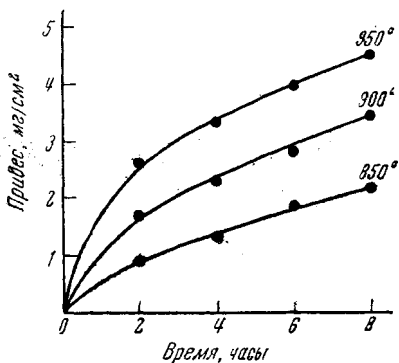


Рис. 64. Изменение веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного алитирования.

### Жаростойкость алюминиевых покрытий

Алюминий и сплавы на алюминиевой основе, как известно, являются весьма устойчивыми против коррозионного воздействия некоторых агрессивных сред. Общеизвестной является также стойкость алюминия против окисляющего воздействия кислорода воздуха при повышенных температурах. Поскольку в случае образования диффузионных покрытий происходит образование твердых растворов алюминия в железе с большим содержанием алюминия в поверхностном слое, представляло определенный интерес изучение устойчивости алюминиевых покрытий против окисляющего воздействия кислорода воздуха при высоких температурах.

Жаростойкость алюминиевых покрытий изучали на образцах, изготовленных из обычной низкоуглеродистой стали. Образцы перед испытанием на жаростойкость подвергали диффузионному насыщению алюминием при  $950^\circ$  в течение восьми часов. Испытание образцов на жаростойкость проводили при  $700^\circ$  и  $850^\circ$  с продолжительностью опыта до 25 час. Контрольные и покрытые диффузионным слоем алюминия образцы помещали в лодочки и загружали в трубчатую электрическую печь сопротивления. Концы трубчатой печи оставались открытыми, что обеспечивало свободный доступ кислорода воздуха к поверхности испытываемых образцов.

Жаростойкость определяли по увеличению веса образцов после соответствующих испытаний. Результаты изучения жа-



жаростойкости образцов в зависимости от температуры и продолжительности испытания приведены в табл. 55.

Таблица 55

Жаростойкость алитированных образцов в зависимости от температуры и времени испытания (в  $\text{мг/см}^2$ )

Время, часы	Температура, °C			
	700		850	
	исходное железо	алитированное железо	исходное железо	алитированное железо
5	12,1	0,7	34,2	0,21
10	20,1	1,3	65,5	3,16
15	26,5	1,7	78,5	4,09
20	32,2	2,2	98,2	4,69
25	35,7	2,9	117,8	5,22

Данные табл. 55 показывают, что жаростойкость покрытых алюминием стальных образцов значительно превышает устойчивость исходной, не покрытой алюминием стали. Из этого следует, что диффузионное насыщение стали алюминием — один из надежных методов ее защиты против окисляющего воздействия кислорода воздуха при повышенных температурах.

Диффузионные алюминиевые покрытия находят широкое применение в промышленности для защиты от коррозии арматуры газогенераторов, печной арматуры, трубок крекинга нефти, чехлов термопар при измерении повышенных температур и других деталей, применяемых в окислительных средах при повышенных температурах.



## Глава VIII

### ДИФфуЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ ЭЛЕМЕНТАМИ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В четвертой группе периодической системы в подгруппе А расположены титан, цирконий, гафний, а в подгруппе В — угле-

Таблица 56

Основные характеристики элементов четвертой группы, определяющие  
возможность образования диффузионных покрытий на железе

Элемент	Атомный диа-метр А	Различие атомных диа-метров, %	Растворимость элемента в железе, вес. %		Образует ли элемент диффузионное покрытие
			при комнатной температуре	при высокой температуре	
Подгруппа А					
Титан . . . . .	2,93	15	3,0	6,0 (1295°)	Образует
Цирконий . . . .	3,19	25	0,15	Не известна	Не известно
Гафний . . . . .	3,17	25	Не известна	»	»
Подгруппа В					
Углерод . . . . .	1,54	—40	0,02	1,7 (1145°)	Образует [107, 109]
Кремний . . . . .	2,34	—8	15,0	18,5 (1195°)	Образует
Германий . . . . .	2,78	10	Не известна	Не известна	Не известно
Олово . . . . .	3,16	23	8,0	16,0 (1110°)	Не образует
Свинец . . . . .	3,49	37	0	0	То же

род, кремний, германий, олово и свинец. Данные, характеризующие элементы четвертой группы, приведены в табл. 56 и на рис. 65.

Из элементов четвертой группы титан, углерод и кремний образуют диффузионные покрытия, свинец таких покрытий не дает, для гафния и германия соответствующих данных пока нет.

Диффузионное насыщение стали углеродом является одним из наиболее старых и распространенных методов повышения механических свойств поверхности покрываемого металла. Процесс цементации широко используется в промышленности с целью получения высокой поверхностной твердости и износостойкости.

Вопросам диффузионного насыщения стали углеродом и свойствам образующихся слоев посвящена обширная литература [16, 107, 108, 109], поэтому в данной работе эти вопросы не затрагиваются.

## § 1. ДИФфуЗИОННОЕ СИЛИЦИРОВАНИЕ

Кремний принадлежит к числу наиболее распространенных элементов на земле. Его ат. вес. 28,09, уд. вес 2,35, темп. пл. 1440°, коэффициент линейного расширения в интервале температур от 0 до 100° составляет  $6,95 \cdot 10^{-6}$ . Кремний является одним из весьма стойких в химическом отношении элементов. Минеральные кислоты, особенно соляная, слабо воздействуют на кремний. Однако при высоких температурах кремний легко реагирует с водородом, азотом, углеродом и многими металлами.

Кремний широко используется в металлургии в качестве легирующей добавки, улучшающей структуру сплавов и повышающей стойкость сплавов против разрушающего воздействия некоторых агрессивных сред. Обычно в состав кислотоупорных, жароупорных и конструкционных сталей вводится то или иное количество кремния. На рис. 66 приводится диаграмма состояния системы железо — кремний по данным Мураками [110], Н. С. Курнакова и Г. Г. Уразова [111], Хаугтона и Бекера [112].

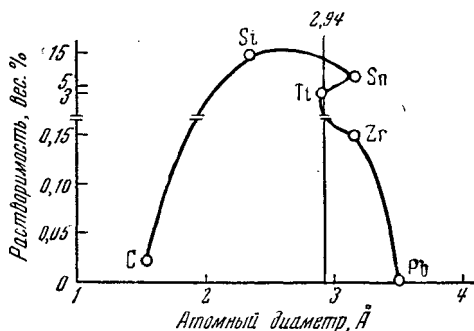


Рис. 65. Растворимость в железе элементов четвертой группы периодической системы.

Растворимость кремния в железе в твердом состоянии составляет около 8% при комнатной температуре и увеличивается с ростом температуры. При 1195° растворимость кремния в железе равна 18,5%. Кремний образует на поверхности же-

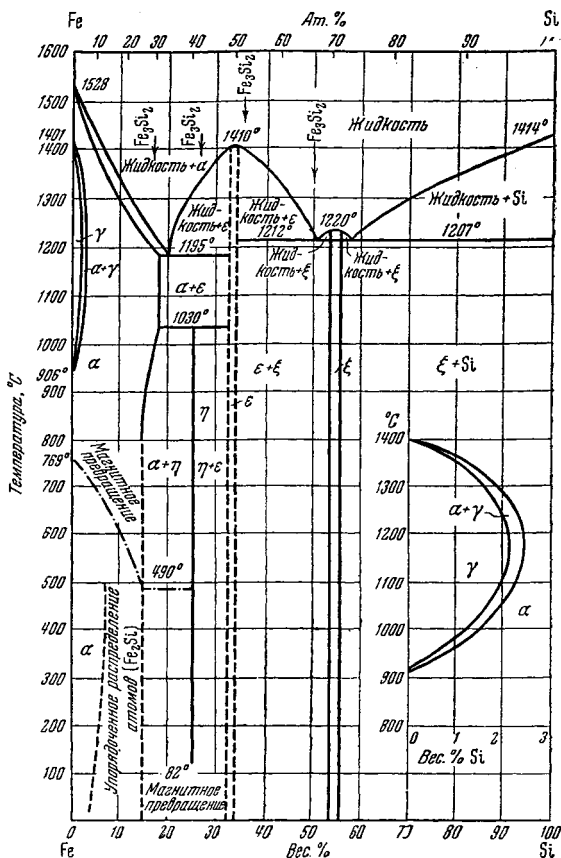


Рис. 66. Диаграмма состояния системы железо — кремний.

леза при высоких температурах диффузионные покрытия, и тем большие по толщине, чем выше температура и больше время диффузии.

Диффузионное насыщение стали кремнием можно осуществить при помощи порошкообразных масс, в среде расплавленных электролитов и в газовой фазе. Наиболее удобными являются методы силицирования при помощи порошкообразной массы с добавкой хлористого аммония и в газовой фазе.

М. К. Циглер [113], Фри [114], С. А. Погодин и Е. А. Лив-

шиц [115], Т. Я. Дуева [116], Д. А. Прокошкин [117] и другие авторы проводили диффузионное силицирование при помощи порошкообразных масс в нейтральной или восстановительной атмосфере. В качестве источника кремния служил измельченный кремний или ферросилиций. В состав смеси добавляли измельченный шамот, окись алюминия и другие инертные добавки с целью устранения спекания реакционной массы и прилипания кремния или ферросилиция к поверхности покрываемого металла.

В работе М. Г. Бузик [118] изучалось влияние углерода, содержащегося в покрываемом металле, на глубину образующегося диффузионного слоя кремния. Повышенное содержание углерода снижает толщину диффузионных слоев кремния.

Е. М. Морозова [14] проводила диффузионное силицирование в расплавленных солях. Автор рекомендует в качестве расплава применять солевую смесь, содержащую 50% хлористого натрия и 50% хлористого бария с добавкой 20% ферросилиция от общего веса солевой смеси.

Н. С. Горбунов и А. С. Акопджанян [31, 119], А. Н. Минкевич и А. М. Борздыка [120], А. В. Рыкова [28], К. П. Ромадин [26], Ириг [27] и другие авторы проводили диффузионное силицирование в атмосфере газообразного хлора.

По данным этих авторов, скорость подачи хлора имеет существенное значение для получения высококачественных диффузионных слоев кремния. Вместе с тем, авторы отмечают плохую воспроизводимость результатов своих опытов по диффузионному силицированию.

А. В. Рыкова [28], К. П. Ромадин [26] и другие авторы отмечают, что избыточное количество хлора вредно отражается на процессе диффузионного силицирования. При большом расходе хлора наблюдается разъедание как образующегося диффузионного слоя кремния, так и покрываемого металла, что приводит к полному разрушению покрываемых деталей.

М. И. Зильберфарб и Д. Б. Коган [29] для силицирования железа и стали применяли атмосферу хлористого водорода. Получаемые при этом слои кремния весьма устойчивы против коррозии в водных растворах серной кислоты.

Ковальке [121], Пирсон [122], Хашимото [123], Стюарт [124], Листман [125], Н. С. Горбунов, А. С. Акопджанян и Н. А. Изгарышев [30] отмечают высокие антикоррозионные и механические свойства деталей после диффузионного силицирования.

Диффузионное силицирование в газовой фазе, как показали наши исследования [31], необходимо проводить после заполнения хлором реакционного пространства печи при комнатной температуре, без пропускания тока газа через печь во время опыта.

## Толщина и структура диффузионных слоев кремния на железе

Силицирование железа и стали проводилось нами в атмосфере газообразного хлора. В качестве исходного материала применялся порошкообразный кремний. Следует подчеркнуть, однако, что диффузионные слои кремния наносили на поверхность железа и углеродистой стали в атмосфере газообразного хлора после заполнения хлором при комнатной температуре реакционного пространства печи, где осуществляли процесс диффузии без пропускания тока газа через печь в течение всего опыта, как рекомендуют все другие авторы. Более того, даже при этих условиях в случае заполнения реакционного пространства хлором следует избегать большого избытка хлора. Хорошие плотные покрытия образуются при концентрации хлора в реакционной трубе в пределах 1—2 мл  $\text{Cl}_2$  на 1  $\text{см}^2$  покрываемой поверхности. В случае больших концентраций хлора наблюдается разрушение покрываемого металла, а следовательно, и нарушение нормального хода процесса силицирования. При силицировании образцов, когда концентрация хлора составляла 1—2 мл на 1  $\text{см}^2$  покрываемой поверхности, наблюдается образование плотных осадков кремния, прочно сцепляющихся с поверхностью покрываемых предметов.

В процессе силицирования установлено, что после нагревания печи до 450—500° наблюдается бурное взаимодействие хлора с загрузкой и конденсация хлоридов металла на холодных частях установки, что приводит к значительному разрежению в печи, которое сохраняется до полного завершения процесса силицирования.

Оптимальная температура, при которой образуется диффузионный слой кремния достаточной толщины и плотности, лежит в интервале 950—1100°. Результаты определения толщины диффузионных кремниевых покрытий, образующихся при разных режимах насыщения, приведены в табл. 57 и на рис. 67.

В табл. 57 приведены также значения толщин диффузионных кремниевых покрытий, вычисленные по уравнению (16). Постоянные уравнения (16)  $A$  и  $B$  были найдены по экспериментальным данным, указанным в табл. 57 в скобках, и оказались равными:  $A = 4,06 \cdot 10^{-3}$ ,  $B = 16\,800$ .

Металлографическая структура диффузионных кремниевых покрытий приведена на рис. 68. Микрошлифы после травления 5%-ным спиртовым раствором азотной кислоты фотографировались при 240-кратном увеличении. На рис. 68 приведена структура диффузионного слоя, полученного при 1100° в течение двух часов. Светлая полоса представляет диффузионный слой с различным содержанием кремния.

Толщина диффузионных слоев кремния (в  $\mu\text{к}$ ) в зависимости от температуры и времени силицирования

Время, часы	Температура, $^{\circ}\text{C}$							
	950		1000		1050		1100	
	экспери- менталь- ная	расчетная	экспери- менталь- ная	расчетная	экспери- менталь- ная	расчетная	экспери- менталь- ная	расчетная
1	71,5	74,5	103,9	104,7	137,8	133,8	178,1	173,2
2	(115,7)	115,7	(150,9)	150,9	187,8	189,2	233,8	237,9
3	136,1	137,7	189,6	181,4	235,2	231,7	307,2	302,3
4	148,8	153,0	216,1	211,5	268,1	267,6	362,1	356,

Как видно из диаграммы состояния, железо и кремний образуют ряд твердых растворов. Из диаграммы состояния также видно, что повышение содержания кремния суживает  $\gamma$ -фазу. В интервале  $900\text{--}1400^{\circ}$  железо находится в  $\gamma$ -состоянии. Когда с наружной поверхности начинает диффундировать кремний, то, согласно диаграмме состояния, до тех пор, пока концентрация кремния не достигнет предельного содержания в  $\gamma$ -железе, образуется только  $\gamma$ -твердый раствор, диффундирующие атомы кремния будут замещать атомы железа в решетке  $\gamma$ -фазы, вызывая некоторое увеличение параметров кристаллической решетки покрываемого металла. Затем, когда концентрация кремния в результате диффузии достигнет предела растворимости в  $\gamma$ -фазе, дальнейшее повышение концентрации влечет за собой образование новой фазы, т. е. вызывает процесс перекристаллизации  $\gamma$ -фазы в  $\alpha$ -фазу.

Так как предельное содержание кремния в  $\gamma$ -фазе железа достигается прежде всего на поверхности образца, то перестрой-

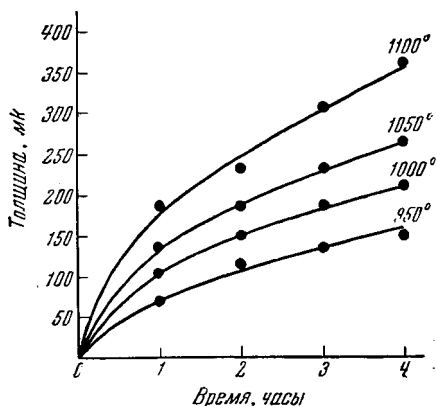


Рис. 67. Толщина диффузионных слоев кремния в зависимости от температуры и продолжительности силицирования.

ка решетки также начинается раньше с поверхности и от нее распространяется постепенно в глубь.

При диффузии кремния в железе происходит процесс перекристаллизации.

Насыщенный диффузионный слой имеет столбчатое кристаллическое строение. Это столбчатое строение простирается в глубь железа и отделяется от основной структуры металла линией раздела или, как ее обычно называют, диффузионной

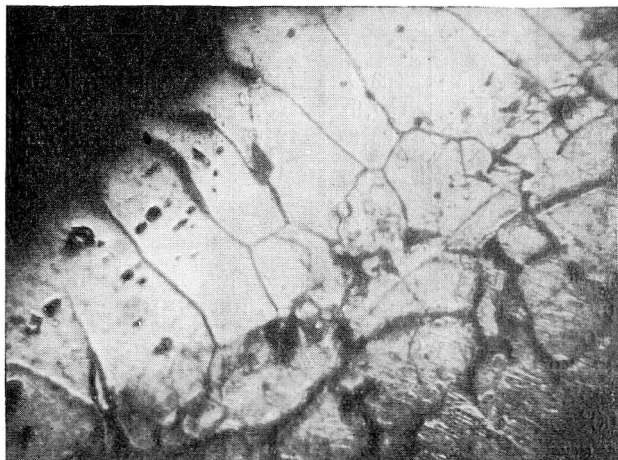


Рис. 68. Микроструктура покрытия, образующегося после диффузионного насыщения железа кремнием при  $1100^{\circ}$  в течение 2 час. Увел. 240.

линией раздела. При металлографическом определении толщины силицированного слоя определяют расстояние от поверхности покрываемого металла до этой линии раздела.

Примеси и легирующие добавки элементов в железе оказывают значительное влияние на скорость процесса диффузии кремния и, таким образом, на глубину образующегося кремниевого покрытия. Поэтому представляет значительный интерес изучение скорости диффузии кремния в зависимости от содержания углерода в покрываемом металле. Для этой цели были изготовлены образцы с разным содержанием углерода и подвергнуты диффузионному силицированию. В табл. 58 и на рис. 69 приведены данные о зависимости толщины кремниевого покрытия от содержания углерода в покрываемом металле. Диффузионные слои кремния наносили при  $1000^{\circ}$  в течение двух часов.



Толщина кремниевого покрытия возрастает с уменьшением содержания углерода в покрываемом металле. Уменьшение

Таблица 58

Толщина диффузионного слоя кремния в зависимости от содержания углерода в покрываемом металле

Марка стали	Толщина слоя, $\mu\text{к}$
Армо-железо	165,5
Ст. 25	125,4
Ст. 45	106,0
У-8	64,8
У-10	42,1

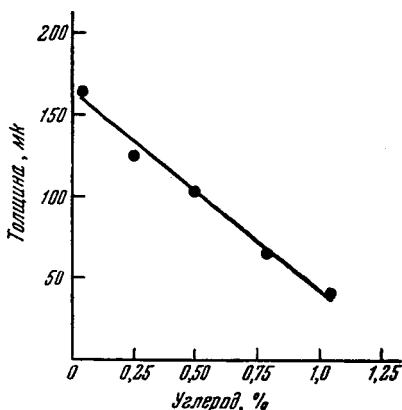


Рис. 69. Толщина диффузионных слоев кремния в зависимости от содержания углерода в покрываемом металле.

толщины диффузионного слоя кремния на сталях с большим содержанием углерода обусловлено образованием карбидов кремния, препятствующих дальнейшей диффузии кремния в железе.

### Изменение веса и размеров образцов после силицирования

Процесс диффузионного силицирования приводит к изменению веса и размеров образцов. Потери веса покрываемого металла обусловлены травлением его поверхности хлором и хлоридами металлов, образующимися в процессе силицирования. В табл. 59 и на рис. 70 показаны результаты уменьшения веса образцов в зависимости от режима диффузионного силицирования.

В процессе диффузионного насыщения железа и стали кремнием происходит внедрение атомов кремния в кристаллическую решетку покрываемого металла, причем параметры решетки увеличиваются. Данные, показывающие зависимость увеличения размеров образцов от режима диффузионного силицирования, приведены в табл. 60 и на рис. 71.

Изменением веса образцов можно воспользоваться для контроля диффузионного силицирования. Размеры же покры-

Таблица 59

Потери веса образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного силицирования

Время, часы	Температура, °C		
	900	1000	1100
1	3,36	5,64	8,52
2	6,13	7,20	9,90
3	10,10	11,08	15,48
4	13,50	20,56	25,10

Таблица 60

Увеличение диаметра образцов (в  $\text{мк}$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного силицирования

Время, часы	Температура, °C			
	950	1000	1050	1100
1	15	21	27	35
2	24	29	32	46
3	31	38	44	53
4	42	47	51	62

ваемых деталей следует учитывать, особенно в тех случаях, когда размеры имеют небольшие диапазоны допусков.

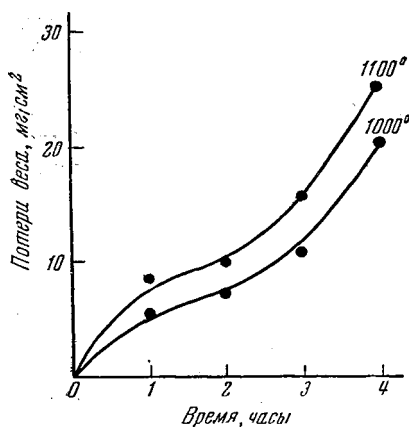


Рис. 70. Изменение веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного силицирования.

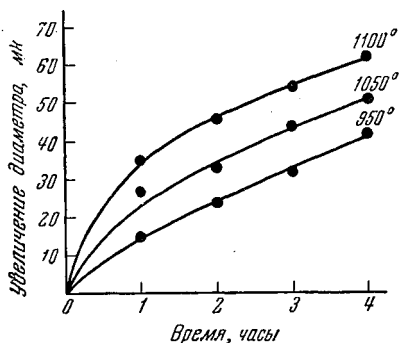


Рис. 71. Изменение диаметра образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного силицирования.

### Коррозия силицированных образцов в некоторых электролитах

Сплавы железа с кремнием широко применяются в химической промышленности при изготовлении деталей и заводской аппаратуры. Заметное повышение устойчивости против коррозии в некоторых агрессивных средах наблюдается для сплавов

с малым содержанием кремния, около 3%. Однако наиболее эффективная защита от коррозии наблюдается для сплавов, содержащих 14—18% Si [126—128]. Существенный недостаток данных сплавов — большая трудность их механической обработки; поэтому чаще всего детали из таких сплавов изготавливаются в виде литых.

Наиболее целесообразно применять детали, изготавливаемые из обычной поделочной стали или железа с последующим насыщением их поверхности кремнием. Поскольку в заводской практике только поверхностному слою деталей часто достаточно иметь высокие защитные свойства от коррозионного воздействия, то диффузионные методы нанесения кремниевых покрытий могут найти широкое практическое применение.

Для изучения антикоррозионных свойств диффузионных слоев кремния в качестве агрессивных сред были взяты водные растворы минеральных и органических кислот, а также хлориды и сульфаты некоторых металлов. В табл. 61 приведены данные коррозионных испытаний исходного и силицированного железа армко в 10%-ных водных растворах соляной, серной, фосфорной, уксусной и щавелевой кислот.

Таблица 61

Коррозия исходного и силицированного железа армко в растворах кислот в зависимости от времени испытания

Время, сутки	Потери веса (в мг/см <sup>2</sup> ) в 10 %-ных растворах кислот									
	соляной		серной		фосфорной		уксусной		щавелевой	
	исходное же- лезо	силицирован- ное железо	исходное железо	силицирован- ное железо	исходное железо	силицирован- ное железо	исходное железо	силицирован- ное железо	исходное железо	силицирован- ное железо
1	4,7	Потеря нет	12,2	0,06	0,73	0,07	3,0	0,05	0,72	0,06
2	9,2	То же	26,4	0,11	1,51	0,15	4,3	0,07	1,00	0,11
3	13,6	»	34,8	0,16	2,22	0,21	5,2	0,11	1,40	0,12
6	26,8	»	67,3	0,32	4,08	0,35	8,5	0,22	3,25	0,27
8	34,4	0,03	85,2	0,35	5,57	0,40	10,3	0,22	3,80	0,27
10	61,37	0,08	103,1	0,36	7,02	0,41	12,1	0,22	5,27	0,27

На основании данных, приведенных в этой таблице, можно сделать вывод, что силицированное железо оказывается во много раз более стойким против коррозии соляной, серной, фосфорной, уксусной и щавелевой кислот, чем исходное, не защищенное кремниевыми покрытиями.

В табл. 62 приведены данные испытаний на коррозию исходного и силицированного железа в 3%-ном водном растворе хлористого натрия, в 5%-ном растворе хлористого кальция и в 5%-ном водном растворе сернокислого натрия.

Таблица 62

**Коррозия исходного и силицированного железа в солевых растворах  
в зависимости от времени испытания**

Время, сутки	Потери веса ( $mg/cm^2$ )					
	3%-ный раствор хлористого натрия		5%-ный раствор хлористого кальция		5%-ный раствор сернокислого натрия	
	исходное железо	силицированное железо	исходное железо	силицированное железо	исходное железо	силицированное железо
1	0,3	0,08	0,20	0,01	0,18	—
2	0,3	0,18	0,29	0,02	0,44	0,02
3	0,5	0,25	0,47	0,03	0,71	0,04
6	0,8	0,43	0,93	0,05	1,27	0,12
8	1,1	0,48	1,31	0,06	1,82	0,12
10	1,4	0,48	1,72	0,06	2,15	0,12

Данные табл. 62 показывают, что солевые растворы довольно слабо воздействуют на силицированную поверхность железа.

### **Жаростойкость диффузионных кремниевых покрытий**

Известно, что железохромовые сплавы с присадкой кремния применяются как жаростойкие материалы. Примесь кремния в сплаве обуславливает образование на его поверхности более плотной и прочной пленки окиси, защищающей сплав от дальнейшего окисления.

Поэтому значительный интерес представляет изучение жаростойкости диффузионных кремниевых покрытий.

В качестве объектов исследования применяли цилиндрические образцы армко-железа диаметром 10 мм и длиной 15 мм. Диффузионные слои кремния наносили на поверхность испытуемых образцов при 1000° в течение двух часов.

Жаростойкость изучали в трубчатых печах в воздушной атмосфере при 500, 600, 700, 800, 850 и 900°. Продолжительность испытания составляла 50 час.

В качестве критерия, характеризующего жаростойкость образцов, принимали привес образцов после воздействия кисло-

рода воздуха при повышенных температурах. Минимальная прибыль в весе, а в некоторых случаях ее отсутствие, было показателем высокого качества защитных свойств кремниевых покрытий. В табл. 63 приведены результаты испытания на жаростойкость кремниевых покрытий.

Данные табл. 63 показывают, что силицированные образцы довольно стойки при температурах, не превышающих 800°. В случае воздействия кислорода воздуха при более высоких температурах силицированные образцы значительно разрушаются и по своим свойствам существенно не отличаются от исходного не защищенного кремнием железа.

Следует указать, что при нагревании силицированных образцов, начиная с 800°, наблюдается заметная диффузия кремния в глубь образца за время испытания на жаростойкость, в результате чего уменьшается концентрация кремния в поверхностном слое.

Это обстоятельство и приводит к значительному снижению жаростойкости и к более сильному окислению при 800° и выше железокремниевых сплавов, образующегося в процессе диффузионного силицирования.

Таблица 63

**Жаростойкость диффузионных кремниевых покрытий в зависимости от температуры и времени испытания**

Время, часы	Привес образцов, мг/см <sup>2</sup>											
	500°		600°		700°		800°		850°		900°	
	исходное железо	силицирован- ное железо	исходное железо	силицирован- ное железо	исходное железо	силицирован- ное железо	исходное железо	силицирован- ное железо	исходное железо	силицирован- ное железо	исходное железо	силицирован- ное железо
10	2,31	—	3,09	0,31	5,3	0,63	24,3	5,1	32,8	6,5	52,1	—
20	3,90	0,04	4,52	0,49	9,09	1,31	33,7	9,2	52,8	10,8	85,1	15,9
30	4,10	0,12	5,63	0,63	11,94	2,09	50,8	13,1	73,1	12,2	114,02	40,6
40	4,42	0,19	6,66	0,63	15,28	2,90	60,8	17,7	87,6	18,4	134,3	67,3
50	4,77	0,27	8,01	0,77	21,11	4,19	69,3	23,8	108,6	33,5	183,3	97,3

Таким образом, диффузионное силицирование можно рекомендовать как метод защиты железных и стальных деталей от воздушной коррозии при температурах, не превышающих 700—750°. При более высоких температурах диффузионный слой кремния не защищает в достаточной мере покрываемый металл от разрушения.

## Микротвердость и износостойкость диффузионных кремниевых покрытий

Кремний широко применяется в практике как легирующая добавка в строительных, конструкционных и специальных сталях.

Таблица 64

**Микротвердость диффузионного слоя кремния в зависимости от содержания углерода в покрываемом металле**

Марка стали	Число твердости
У-12	765
У-8	210
Ст. 45	148

насыщением ее поверхности тем или иным легирующим элементом, в частности кремнием.

При нанесении диффузионного слоя кремния поверхность покрываемой детали приобретает высокую твердость и повышенную износостойкость.

Микротвердость диффузионных слоев кремния изучалась нами в зависимости от содержания углерода в покрываемом металле. Кремниевые покрытия для этой цели наносили при 1000° в течение двух часов на железо и сталь с разным содержанием углерода.

В табл. 64 приведены данные о микротвердости полученных диффузионных слоев кремния в зависимости от содержания углерода в исходном покрываемом металле.

Данные, приведенные в табл. 64, показывают, что чем выше содержание углерода в покрываемом металле, тем большим числом твердости характеризуется диффузионный слой кремния.

Далее производилось измерение твердости кремниевого покрытия, полученного на армко-железе, по глубине диффузионного слоя.

Присадка кремния в сталях улучшает их механические свойства, повышая твердость, предел прочности, текучести и упругости.

Следует подчеркнуть, однако, что высокие механические свойства часто требуются не от всего объема детали, а только от ее поверхностного слоя. Поэтому экономически выгодно изготавливать детали из обычной углеродистой или мало легированной стали с последующим

Таблица 65

**Твердость кремниевого покрытия по глубине диффузионного слоя**

Расстояние от поверхности, мм	Число твердости
40	232
80	210
120	175
160	160

Результаты этих измерений приведены в табл. 65 и на рис. 72.

Повышенная твердость диффузионного слоя кремния вблизи поверхности покрываемого металла обусловлена более высоким содержанием кремния в этом слое.

Износостойкость диффузионных кремниевых покрытий определялась на машине Шкода-Савина.

Нагрузка на диск составляла 15 кг при скорости вращения диска 500 об/мин. Результаты измерения износостойкости диффузионных слоев кремния приводятся в табл. 66.

Данные табл. 66 показывают, что износостойкость силицированного железа значительно превышает износостойкость железа, не покрытого кремнием.

Таким образом, диффузионное силицирование является не только надежным средством защиты железа и стали от разъедающего воздействия некоторых агрессивных сред,

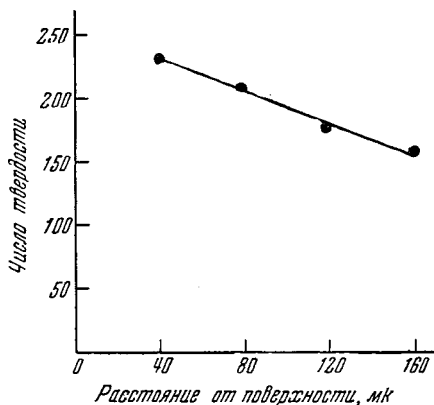


Рис. 72. Микротвердость кремниевого покрытия по глубине диффузионного слоя.

Таблица 66

Износостойкость исходных и силицированных образцов в зависимости от числа оборотов диска

Число оборотов	Объем углубления, $\text{мм}^3 \times 1000$	
	исходное железо	силицированное железо
1500	100	30
2000	132	44
2500	162	56
3000	193	67
3500	222	75

но и методом повышения износостойкости поверхностного слоя покрываемых деталей. Поэтому диффузионное силицирование находит практическое применение при защите деталей химической промышленности от коррозии и осуществляется в заводских условиях в атмосфере, содержащей хлориды кремния в малых концентрациях, образующиеся за счет газообразного хлора или хлористого водорода.

## § 2. ДИФФУЗИОННОЕ ТИТАНИРОВАНИЕ

Металлический титан следует отнести к тугоплавким и наиболее распространенным элементам в природе. Долгое время

металлический титан считался весьма редким элементом и до последнего времени мало изучался. Однако в настоящее время интерес к этому металлу значительно возрос благодаря некоторым замечательным его свойствам.

Титан находится в четвертой группе периодической системы Д. И. Менделеева. Его ат. вес 47,90, уд. вес близок к 4,5. Коэффициент линейного расширения титана в пределах от 0 до 100° равен  $7,14 \cdot 10^{-6}$ . Температура плавления титана, установленная различными авторами, колеблется в пределах 1800—2000°.

Металлический титан, свободный от примесей, способен подвергаться прокатке, протяжке и волочению.

Бинарная система железо-титан изучена далеко не достаточно. Диаграмма состояния железо-титан, по данным Ламорта [129] и Гуйе [130], приводится на рис. 73.

Сплавы железа с титаном образуют эвтектику с содержанием 13,2% Ti. Температура плавления эвтектики составляет 1298°. При содержании в сплаве около 22,3% Ti образуется

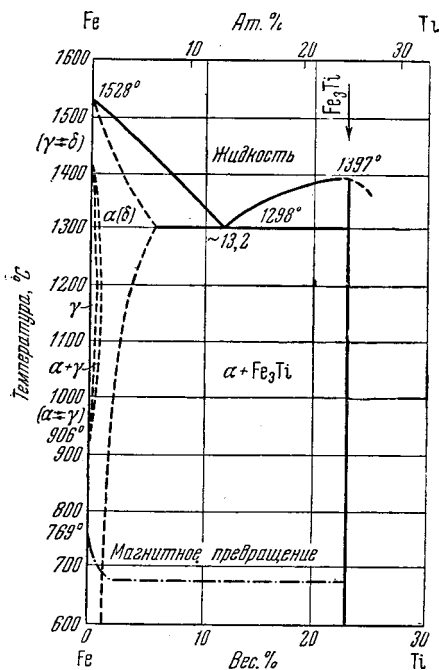


Рис. 73. Диаграмма состояния системы железо — титан.

химическое соединение  $\text{Fe}_3\text{Ti}$ . Титан — это элемент, суживающий область  $\gamma$ -превращений. Растворимость титана в железе при комнатной температуре составляет около 3% и возрастает до 6% с повышением температуры до 1295°. Введение титана в состав стали значительно замедляет рост зерна, улучшает структуру сталей. Присадка титана к сплавам повышает их жаростойкость, предел прочности и предел текучести. Присутствие титана в сплавах уменьшает их склонность к интеркристаллической коррозии. Стали, легированные титаном, обладают высокой стойкостью против истирания.

Титан применяется и для образования диффузионных покры-



тий на поверхности железных деталей с целью защиты последних от коррозии в различных агрессивных средах.

Диффузионное насыщение стали титаном изучено недостаточно. Поверхностное обогащение железа и углеродистой стали титаном проводилось И. С. Гаевым [131], Лессю [132] и другими авторами. В качестве источника титана при диффузионном титанировании авторы применяли порошок титана или ферротитана.

И. С. Гаев рекомендует насыщать стали титаном в металлических стаканчиках с добавкой в реакционную смесь хлористого аммония. Г. Лессю диффузионное титанирование проводил в смеси титана с окисью алюминия в водородной восстановительной атмосфере или же в железных стаканчиках с добавкой в активную смесь хлористого аммония.

Диффузия титана в сталь зависит от содержания в стали углерода. Повышенное содержание углерода в покрываемом металле обуславливает уменьшение толщины образующегося диффузионного слоя титана.

### Толщина и структура титановых покрытий

Диффузионное насыщение стали титаном производилось нами в обычных электрических печах сопротивления в водородной восстановительной атмосфере. Покрываемые предметы и

Таблица 67

Толщина диффузионных слоев титана (в *мк*) в зависимости от температуры и времени титанирования

Время, часы	Температура, °C		
	1000	1100	1150
2	72	104	144
4	160	186	207
6	296	360	448

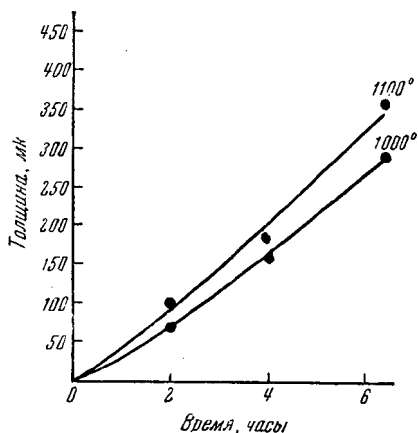


Рис. 74. Толщина диффузионных слоев титана в зависимости от температуры и продолжительности титанирования.

титан загружали в металлические патрончики и помещали в реакционное пространство печи. Нагрев загрузки, выдержка при той или иной температуре, а также охлаждение образцов

после нанесения титановых покрытий производили в токе водорода.

Для анализа толщины и структуры диффузионного слоя титана изготавливали микрошлифы, поверхность которых травили 5%-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте.

Диффузионные титановые покрытия наносили на железо и сталь при разных температурах и длительностях процесса обработки.

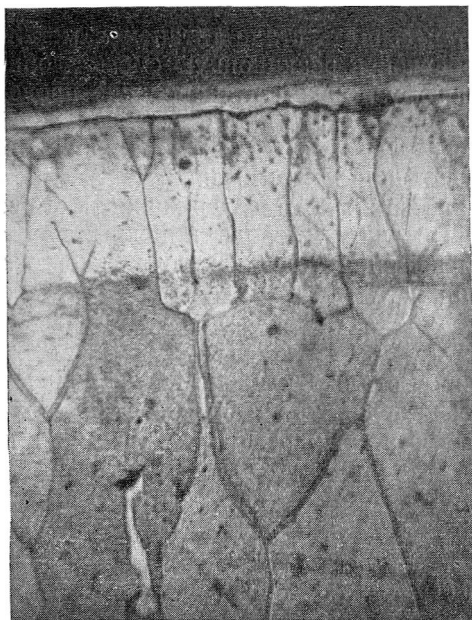


Рис. 75. Микроструктура покрытия образующегося после диффузионного насыщения железа титаном при  $1000^{\circ}$  в течение 2 час. Увел. 350.

В табл. 67 и на рис. 74 приведены результаты измерения толщины титановых покрытий, образующихся при разных режимах нанесения.

На рис. 75 показан диффузионный слой, полученный при  $1000^{\circ}$  в течение двух часов.

В согласии с диаграммой состояния системы железо — титан титан суживает  $\gamma$ -фазу. При температуре выше  $906^{\circ}$  железо находится в  $\gamma$ -состоянии, поэтому при диффузии титана в начальный период наблюдается образование  $\gamma$ -твердого раствора. Дальнейшая диффузия титана приводит к насыщению титаном  $\gamma$ -фа-

зы с дальнейшей перекристаллизацией и образованием в поверхностном диффузионном слое  $\alpha$ -твердого раствора.

Перестройка решетки, естественно, совершается раньше всего в слоях, близких к поверхности покрываемого металла. По мере дальнейшей диффузии титана его концентрация становится столь высокой, что наблюдается образование новой фазы, которая, как видно по микрофотографиям, отделяется дополнительной границей от диффузионного слоя. Новая фаза в слоях, близких к поверхности покрываемого металла, по всей вероятности, принадлежит к  $\alpha$ -твердому раствору в смеси с химическим соединением  $\text{Fe}_3\text{Ti}$ .

## Изменение веса и размеров образцов после диффузионного титанирования

Вес и размеры образцов при диффузионном титанировании увеличиваются и тем в большей мере, чем выше температура и более продолжительным является процесс диффузии.

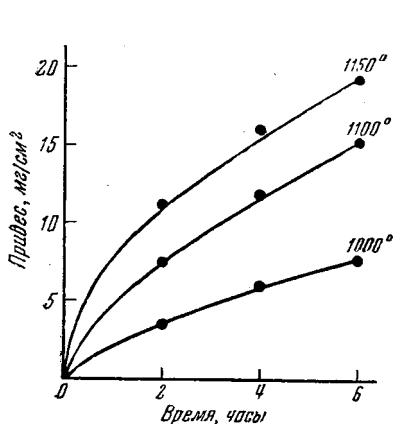


Рис. 76. Изменение веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного титанирования.

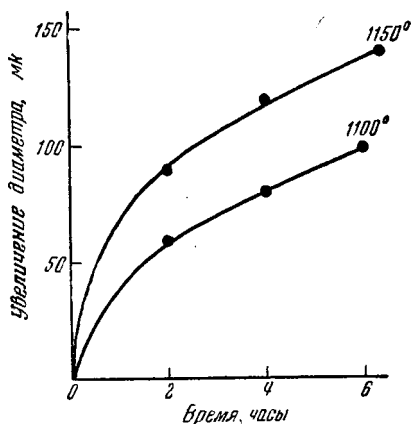


Рис. 77. Изменение диаметра образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного титанирования.

В табл. 68 и на рис. 76 приведены данные об увеличении веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности процесса диффузионного титанирования.

Таблица 68

Привес образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного титанирования

Время, часы	Температура, °C			
	1000	1050	1100	1150
2	3,6	5,8	7,6	11,3
4	6,0	8,6	12,0	16,0
6	7,7	11,8	15,1	19,0

Таблица 69

Увеличение диаметра образцов (в  $\text{мк}$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного титанирования

Время, часы	Температура, °C			
	1000	1050	1100	1150
2	10	30	60	90
4	35	50	80	120
6	60	80	100	140

Увеличение веса образцов в результате диффузионного титанирования является величиной весьма характерной для

каждого режима образования титанового покрытия. Поэтому и в данном процессе увеличение веса может быть использовано для контроля нанесения диффузионных покрытий в заводских условиях.

В табл. 69 и на рис. 77 приведены результаты наблюдений за изменением размеров образцов после диффузионного титанирования.

При образовании на поверхности стали оптимального диффузионного слоя титана толщиной 150—400 мк увеличение диаметра образцов достигает 100—150 мк.

### Коррозия титановых покрытий

Титан и его сплавы довольно стойки против разрушающего воздействия некоторых агрессивных сред. Поэтому представляет значительный интерес изучение антикоррозионной стойкости

Таблица 70

Коррозия исходного и покрытого титаном железа в 15%-ном растворе азотной кислоты с добавкой 5% двуххромовокислого калия

Температура испытания, °C	Потери веса, г/м <sup>2</sup> ·час	
	исходное железо	железо, покрытое титаном
20	Полное и быстрое растворение образцов	0,038
60	То же	0,057
100	" "	0,231

диффузионных титановых покрытий. В качестве электролита для испытания устойчивости титановых покрытий применяли 15%-ный водный раствор азотной кислоты с добавкой 5% двуххромовокислого калия. Коррозионную стойкость диффузионных слоев в названном электролите изучали при комнатной и повышенной температурах.

Диффузионные титановые покрытия наносили на поверхность испытуемых образцов при 1000° в течение двух часов.

Коррозионную стойкость изучали в течение 50 час. при 20, 60 и 100°. В табл. 70 приводятся данные коррозионных испытаний

исходного и титанированного железа. Критерием коррозионной стойкости была величина потери в весе, отнесенная к единице поверхности и времени.

Результаты коррозионных испытаний исходного и покрытого титаном железа показывают, что в данной окислительной среде диффузионный слой титана является неизмеримо более стойким по сравнению с исходным, не защищенным железом.

Поэтому диффузионные титановые покрытия можно рекомендовать для защиты железа и углеродистой стали против разъедающего воздействия окислительных агрессивных электролитов, в среде которых диффузионные слои титана являются весьма стойкими.

## Глава IX

### ДИФфуЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ ЭЛЕМЕНТАМИ ПЯТОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В пятой группе периодической системы расположены азот, фосфор, мышьяк, висмут, ванадий, ниобий и тантал.

В табл. 71 и на рис. 78 приведены некоторые данные, характеризующие элементы пятой группы с точки зрения возможности образования этими элементами диффузионных покрытий на поверхности железа и его сплавов.

Металлы подгруппы А — ванадий, ниобий и тантал — имеют такую же, как и у железа объемно-центрированную кубическую решетку, небольшие различия в размерах атомных диаметров и заметную растворимость в железе как при комнатной, так и повышенной температурах.

Из элементов пятой группы подгруппы В азот и мышьяк образуют диффузионные покрытия, сурьма и висмут не дают таких покрытий. Фосфор в этом отношении еще не изучен.

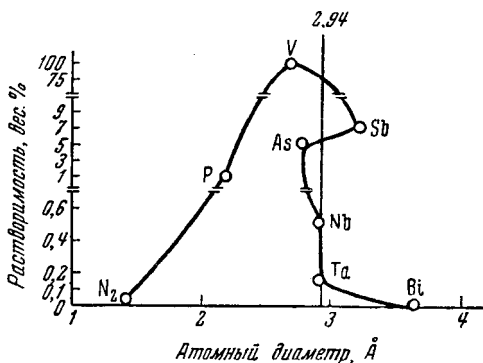


Рис. 78. Растворимость в железе элементов пятой группы периодической системы.

Основные характеристики элементов пятой группы, определяющие возможность образования диффузионных покрытий на железе

## Подгруппа А

Элемент	Атомный диаметр, Å	Различие атомных диаметров, %	Растворимость элемента в железе, вес. %		Образует ли элемент диффузионное покрытие
			при комнатной температуре	при высокой температуре	
Ванадий . . .	2,69	6	100	100	Образует
Ниобий . . .	2,94	15	0,5	12,0 (1350°)	„
Тантал . . . .	2,94	15	0,17	3,0 (1200°)	„

## Подгруппа В

Элемент	Атомный диаметр, Å	Различие атомных диаметров, %	Растворимость элемента в железе, вес. %		Образует ли элемент диффузионное покрытие
			при комнатной температуре	при высокой температуре	
Азот . . . . .	1,42	—44	0,015	Не известна	Образует [133, 135]
Фосфор . . . .	2,20	—13	1,0	2,8 (1050°)	Не известно
Мышьяк . . . .	2,80	10	5,0	7,0 (830°)	Образует
Сурьма . . . .	3,23	27	7,0	8,0 (998°)	Нет
Висмут . . . .	3,64	34	0	0	„

Процесс диффузионного азотирования широко используется в промышленности и подробно описан в литературе [133—135]. Поэтому мы не сочли нужным на нем останавливаться и отсылаем читателя по вопросам азотирования к специальной литературе.

Благоприятным условием для образования диффузионных покрытий металлами пятой группы подгруппы А является близость типа кристаллической решетки этих металлов к решетке железа; поэтому, несмотря на почти предельную разницу в размерах атомных диаметров ниобия и тантала, они так же, как и ванадий, дают соответствующие покрытия.

## § 1. ДИФфуЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ВАНАДИЕМ

Ванадий имеет ат. вес 50,95, уд. вес 6,0, темп. пл. близка к  $1700^{\circ}$ ; коэффициент линейного расширения в интервале температур от  $0$  до  $100^{\circ}$  равен  $8,4 \cdot 10^{-6}$ .

В химическом отношении ванадий — мало деятельный металл. Соляная и серная кислоты не действуют на ванадий, но в азотной кислоте, царской водке и плавиковой кислоте он растворяется. При комнатной температуре на воздухе ванадий не окисляется. Азот и водород при высокой температуре вступают в реакцию с ванадием, образуя нитриды и гидриды ванадия. При нагревании ванадий легко взаимодействует с кислородом, образуя окислы ванадия. Высшим окислом ванадия является его пятиокись с темп. пл.  $690^{\circ}$ . Пятиокись ванадия в жидком виде легко взаимодействует с металлами. Ванадий с углеродом дает карбиды ванадия, имеющие высокую твердость.

Большое применение в металлургии находит ванадий в качестве легирующей присадки. Введение небольших добавок ванадия в состав инструментальных и конструкционных сталей улучшает структуру сталей, снижает чувствительность сталей к перегреву, что позволяет повышать механические свойства сталей путем использования более высоких температур при их закалке. Легирование сталей ванадием повышает их устойчивость по отношению к коррозии.

Диаграмма состояния системы железо — ванадий приведена на рис. 79.

Система ванадий — железо изучена Фогелем, Тамманом [136], Вефером, Елингаузом [137] и другими авторами.

Ванадий с железом образует непрерывные твердые растворы. В сплавах системы ванадий — железо в твердом состоянии наблюдается превращение с образованием из  $\alpha$ -твердого раствора при  $1234^{\circ}$  химического соединения типа  $\text{FeV}$ . Соединения железа с ванадием изучены далеко не достаточно. И. И. Корнилов [13] предполагает, что в системе железо — ванадий имеет место образование не одного, а нескольких соединений.

При  $906\text{—}1400^{\circ}$  в системе ванадий — железо существует  $\gamma$ -область в виде так называемой узкой  $\gamma$ -петли.

Ванадий при высоких температурах в твердом состоянии диффундирует в железо, образуя диффузионные слои на его поверхности.

Диффузионное насыщение стали ванадием проводилось Лессю [138], А. Н. Минкевичем [16] и другими авторами при помощи порошкообразного ванадия или феррованадия. С целью устранения спекания исходного порошка ванадия и прилипания его к поверхности покрываемого металла ванадий применялся

в смеси с окисью алюминия, измельченного шамота или другого инертного материала.

А. Н. Минкевич [16] для ускорения процесса диффузионного насыщения стали ванадием проводит данный процесс в токе водорода в смеси с хлористым водородом.

Диффузионные слои ванадия можно с успехом наносить на поверхность железа и углеродистую сталь, содержащую более 1% С. Диффузионные слои, образующиеся на поверхности вы-

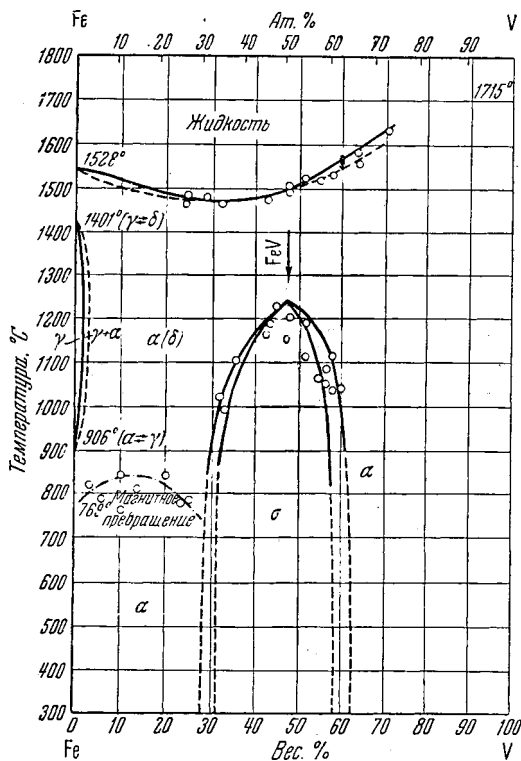


Рис. 79. Диаграмма состояния системы железованадий.

сокоуглеродистой стали, повышают ее поверхностную твердость и износостойкость. Свойства диффузионных ванадиевых покрытий пока изучены слабо.

### Толщина и структура диффузионных слоев ванадия

Процесс диффузионного насыщения железа и стали ванадием довольно заметно протекает при температуре, превышаю-



шей 1000°. В качестве исходного материала для образования диффузионных слоев ванадия использовали порошок чистого ванадия или феррованадия. Наши опыты по насыщению железа ванадием проводились в порошке феррованадия. Покрываваемые образцы загружали в металлические патрончики и засыпали измельченным феррованадием. К феррованадию добавляли порошкообразный хлористый аммоний в количестве 5% от общего веса сплава. Исходную массу перед загрузкой тщательно перемешивали. Процесс диффузионного насыщения железа ванадием осуществляли в водородной восстановительной атмосфере. Нагрев и охлаждение образцов после образования покрытий также проводили в токе водорода.

В табл. 72 и на рис. 80 приведены результаты определения толщин диффузионных слоев ванадия, полученных при раз-

Таблица 72

Толщина диффузионных слоев ванадия (в *мк*) в зависимости от температуры и времени насыщения

Время, часы	Температура, °C	
	1100	1150
1	56,0	67,0
2	78,3	86,4
3	82,4	100,5
4	99,3	115,2
6	118,2	138,6

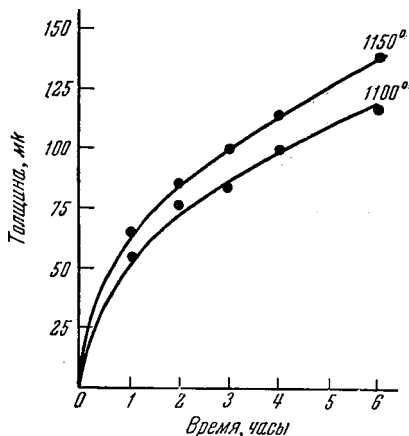


Рис. 80. Толщина диффузионных слоев в зависимости от температуры и продолжительности насыщения железа ванадием.

ных температурах и продолжительности процесса насыщения.

На рис. 81 показана структура ванадиевого покрытия, образующегося при 1100° в течение трех часов.

Неограниченная растворимость ванадия в железе позволяет довольно быстро достигнуть насыщенного по концентрации  $\gamma$ -твердый раствор, который претерпевает дальнейшее превращение в  $\alpha$ -твердый раствор, распространяющийся от поверхности покрываемого металла в глубь диффузионного покрытия.

Микроструктура поверхностного слоя железа, насыщенного ванадием, представляет слабо травящиеся крупные зерна  $\alpha$ -твердого раствора, располагающиеся перпендикулярно

к поверхности покрываемого железа. Между поверхностным диффузионным слоем ванадия и покрываемым железом наблюдается образование промежуточного слоя с малым содержанием ванадия, который четко отделяется от покрываемого металла



Рис. 81. Микроструктура покрытия, образующегося после диффузионного насыщения железа ванадием при  $1000^{\circ}$  в течение 3 час. Увел. 240.

так же, как все образующиеся на железе диффузионные ванадиевые покрытия.

#### **Изменение веса и размеров образцов после диффузионного насыщения железа ванадием**

Диффузионный процесс насыщения железа и стали ванадием сопровождается изменением веса и размеров образцов, которые зависят от режима диффузионного насыщения.

В табл. 73 и на рис. 82 приведены результаты определения изменения веса образцов после их насыщения ванадием.

В табл. 74 и на рис. 83 приведены данные об изменении размеров образцов в зависимости от режима насыщения железа ванадием.

Увеличение веса и размеров покрываемых образцов после

Таблица 73

Привес образцов (в  $\text{мг/см}^2$ )  
в зависимости от температуры и  
времени диффузионного насыщения  
ванадием

Время, часы	Температура, °C	
	1100	1150
1	2,0	2,2
2	2,8	3,0
3	3,4	3,7
4	3,6	4,0
6	4,2	4,9

Таблица 74

Увеличение диаметра образцов  
(в  $\text{мк}$ ) в зависимости от температу-  
ры и времени диффузионного  
насыщения ванадием

Время, часы	Температура, °C	
	1100	1150
1	10	20
2	20	35
3	30	45
4	40	55
6	60	70

диффузионного насыщения ванадием возрастает с повышением температуры и продолжительности процесса. Эти изменения

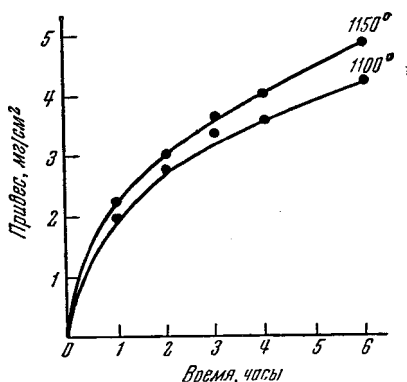


Рис. 82. Изменение веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного насыщения железа ванадием.

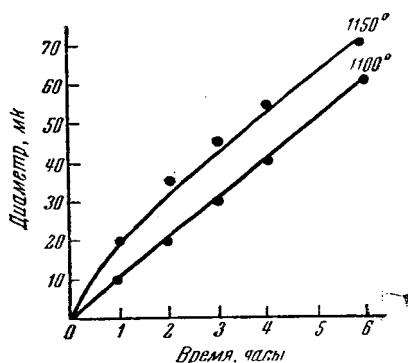


Рис. 83. Изменение диаметра образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного насыщения железа ванадием.

характерны и хорошо воспроизводимы для каждого режима образования диффузионного ванадиевого покрытия.

## § 2. ДИФФУЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ ЖЕЛЕЗА НИОБИЕМ

Металлический ниобий принадлежит к числу тугоплавких металлов, его темп. пл.  $2500^{\circ}$ , однако ниобий по сравнению с другими тугоплавкими металлами, такими, как молибден и вольфрам, имеет значительно меньшую плотность. Удельный вес его составляет 8,5.

Атомный вес ниобия равен 92,91; коэффициент линейного расширения в интервале температур от 0 до 100° близок к  $7,2 \cdot 10^{-6}$ . Ниобий при комнатной температуре является мало деятельным в химическом отношении металлом. Он устойчив против воздействия соляной, серной, азотной кислот, а также царской водки при нагревании.

При высоких температурах ниобий легко соединяется с азотом, водородом и углеродом, образуя, соответственно, нитриды,

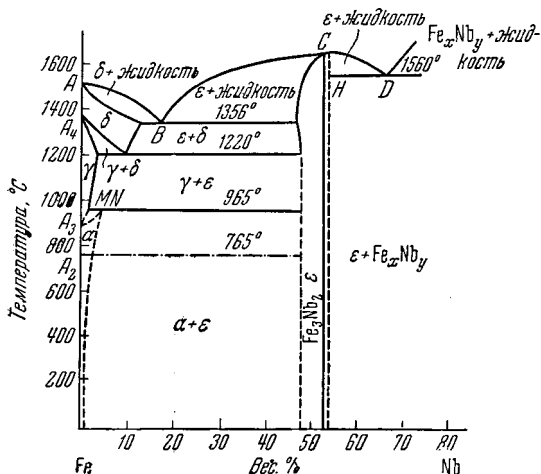


Рис. 84. Диаграмма состояния системы железо — ниобий.

гидриды и карбиды ниобия. Ниобий применяется в химической промышленности, в вакуумной технике и металлургии.

Высокая коррозионная стойкость ниобия позволяет использовать его в качестве заменителя платины при изготовлении химической посуды.

Добавки ниобия в состав сталей повышают их жаростойкость, улучшают свариваемость, а также уменьшают склонность сталей к межкристаллитной коррозии. Металлический ниобий высокой степени чистоты при обыкновенной температуре подвергается прокатке в ленту и протяжке в проволоку.

Диаграмма состояния системы железо — ниобий, по данным Н. М. Воронова [139], Эггерса, Петерса [140] и других авторов, приведена на рис. 84.

Ниобий с железом образуют эвтектику с темп. пл. 1356° при содержании 18% Nb. В твердом состоянии при содержании 10% по весу ниобия и 1220° имеет место перитектическая точка. Гендерс и Харрисон [141] полагают, что концентрация ниобия

в перитектической точке должна быть равной 2,1%. В сплавах железо — ниобий наблюдается образование химического соединения  $\text{Fe}_3\text{Nb}_2$ , а также  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\sigma$ -,  $\epsilon$ -фаз.

Растворимость ниобия в железе при комнатной температуре составляет 0,5% и значительно возрастает с повышением температуры, достигая 12,0% при 1356°. Столь значительная растворимость ниобия при высоких температурах, а также допустимые различия в размерах атомных диаметров и одинаковая с железом объемноцентрированная кристаллическая решетка ниобия позволяют довольно легко создавать на поверхности железа диффузионные слои ниобия.

### Толщина и структура диффузионных слоев ниобия

Диффузионное насыщение железа ниобием производилось нами при помощи измельченного порошкообразного ниобия в смеси с окисью алюминия. Применение в качестве исходной массы одного ниобия приводило к сильному его спеканию и прилипанию к поверхности покрываемых образцов. Наиболее удовлетворительные результаты были получены в случае применения реакционной смеси, содержащей на 2 вес. части ниобия одну часть окиси алюминия. Процесс диффузионного насыщения железа ниобием производился при 1100 и 1200° с разным временем выдержки. Нагревание, выдержка и охлаждение загрузки после насыщения покрываемых предметов ниобием осуществляли в токе водорода. В табл. 75 и на рис. 85 приведены данные, характеризующие толщину диффузионного слоя ниобия в зависимости от режима диффузионного насыщения.

Толщина диффузионного слоя ниобия на железе заметно возрастает с ростом температуры и продолжительности процесса насыщения.

Металлографическая структура диффузионных слоев ниобия показана на рис. 86. На рис. 86 изображена микроструктура покрытия, образующегося при 1200° в течение одного часа.

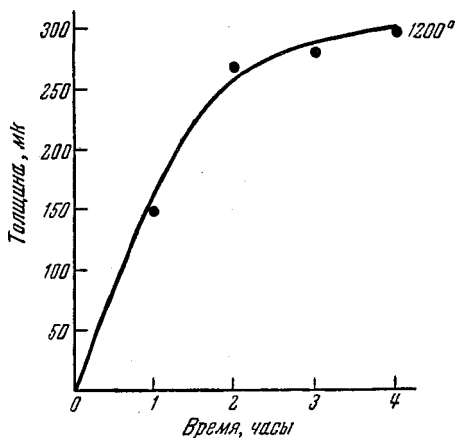


Рис. 85. Толщина диффузионных слоев в зависимости от температуры и времени насыщения железа ниобием.

Таблица 75

Толщина диффузионных слоев ниобия (в  $\mu\text{м}$ ) в зависимости от температуры и времени насыщения

Время, часы	Температура, °C	
	1100	1200
1	—	150
2	15	270
3	40	280
4	60	300

Таблица 76

Уменьшение веса образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного насыщения ниобием

Время, часы	Температура, °C	
	1100	1200
1	0,46	1,55
2	—	3,00
3	0,64	3,44
4	0,82	3,74



Рис. 86. Микроструктура покрытия, обр. азую. щегося после диффузионного насыщения железа ниобием при  $1200^\circ$  в течение 1 часа. Увел. 350.

терпевает дальнейшее превращение в твердом состоянии с образованием  $\alpha$ - и  $\epsilon$ -фаз.  $\epsilon$ -фаза наблюдается в виде темных включений на фоне  $\alpha$ -твердого раствора.

Шлифы фотографировали при 350-кратном увеличении. Структуру диффузионного слоя выявляли путем травления поверхности 5%-ным спиртовым раствором азотной кислоты. Согласно диаграмме состояния железо — ниобий в интервале температур  $900\text{—}1400^\circ$  наблюдается существование  $\gamma$ -области, поэтому при диффузии ниобия в железо имеет место образование  $\gamma$ -твердого раствора. Когда концентрация ниобия в  $\gamma$ -растворе достигает предельной, происходит перекристаллизация  $\gamma$ -твердого раствора с образованием смеси  $\gamma$ - и  $\epsilon$ -твердых растворов. При охлаждении образцов после насыщения ниобием  $\gamma$ -фаза пре-

В табл. 76 и на рис. 87 приведены результаты, полученные при изучении изменения веса образцов после насыщения их ниобием. Уменьшение веса образцов после диффузионного насыщения ниобием заметно увеличивается с ростом температуры и продолжительности процесса диффузии.

Железо после образования диффузионного слоя ниобия обладает повышенной стойкостью против коррозии в растворах соляной кислоты, тогда как в растворах серной кислоты существенного увеличения устойчивости не достигается.

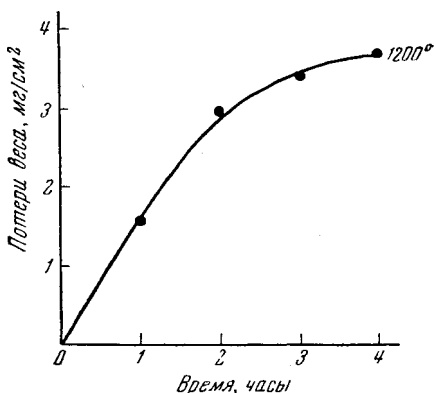


Рис. 87. Изменение веса образцов в зависимости от диффузионного насыщения железа ниобием при 1200°.

### § 3. ДИФФУЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ТАНТАЛОМ

Тантал так же, как и ниобий, тугоплавкий металл. Температура плавления его достигает 2850°; ат. вес 180,95, уд. вес 16,6; коэффициент линейного расширения в интервале температур от 0 до 100° составляет  $6,57 \cdot 10^{-6}$ .

Тантал по химическим свойствам принадлежит к малореактивным металлам и является одним из самых устойчивых элементов. Минеральные кислоты, включая и царскую водку, слабо воздействуют на тантал. Он не разрушается и при воздействии на него сухих и влажных галогенов.

Тантал взаимодействует при высоких температурах с водородом, азотом и углеродом, образуя, соответственно, гидриды, нитриды и карбиды тантала.

В чистом виде тантал получают металлокерамическим путем — прессованием порошка с последующим спеканием его в вакууме. Металлический тантал, несмотря на высокую твердость, хорошо механически обрабатывается. Из него изготовляют трубы, различную химическую аппаратуру и другие изделия.

Сплавы меди, легированные танталом, благодаря высокой химической стойкости и цвету используются в качестве заменителей золота. Присадка тантала к железу повышает его коррозионную стойкость в ряде агрессивных сред.

Диаграмма состояния системы железо — тантал изучена слабо. По своему характеру она в некоторой степени напоминает систему железо — ниобий. На рис. 88 приведена, по данным Елингхауза [142], Гендерса и Харрисона [143], В. А. Немилова и Н. М. Воронова [44], диаграмма состояния системы железо — тантал.

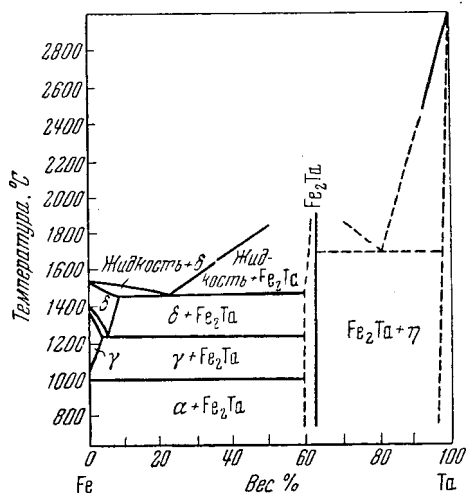


Рис. 88. Диаграмма состояния системы железо — тантал.

В системе железо — тантал при содержании тантала, равном 20 %, имеет место образование эвтектики с темп. пл. 1450°. Дальнейшее повышение содержания тантала повышает температуру плавления сплавов и приводит к образованию химического соединения Fe<sub>2</sub>Ta. В сплавах железа с танталом наблюдаются превращения в твердом состоянии; при 1200° и концентрации тантала, равной 4,3 %, образуется эвтектоидная точка.

Растворимость тантала при комнатной температуре составляет 0,17 % и возрастает с повышением температуры, достигая при 1200° 3 %.

### Толщина и металлографическая структура диффузионных слоев тантала

Процесс диффузионного насыщения железа танталом проводился в водородной восстановительной атмосфере. В качестве источника тантала применяли реакционную смесь, содержащую на каждые четыре весовые части порошкообразного тантала одну весовую часть окиси алюминия. Введение окиси алюминия в состав исходной реакционной массы было вызвано необходимостью устранения спекания порошка тантала и прилипания его к поверхности железа.

Покрываемые образцы так же, как и при насыщении ниобием, загружали вместе с реакционной смесью в металлические патрончики и помещали в электрическую печь.

Диффузионные танталовые покрытия наносили на поверх-



ность железа при разных температурах и длительности процесса диффузии.

В табл. 77 и на рис. 89 приведены данные о зависимости толщины диффузионного слоя от температуры и продолжительности насыщения железа танталом.

Металлографическая структура диффузионных танталовых покрытий приведена на рис. 90. Диффузионные слои тантала были нанесены при  $1100^{\circ}$  в течение двух часов. Шлифы травили 5%-ным спиртовым раствором азотной кислоты и фотографировали при 240-кратном увеличении.

В процессе диффузионного насыщения железа танталом происходит образование  $\gamma$ -твердого раствора тантала в железе, поскольку в интервале температур от  $900$  до  $1400^{\circ}$  железо находится в  $\gamma$ -состоянии. До тех пор, пока концентрация тантала не достигает предельной концентрации в  $\gamma$ -фазе, образуется только  $\gamma$ -твердый раствор. Затем, когда концентрация тантала в результате

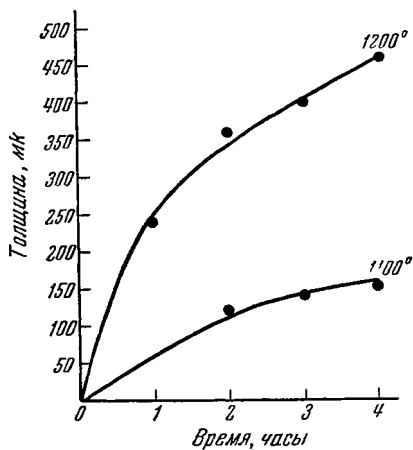


Рис. 89. Толщина диффузионных слоев тантала в зависимости от температуры и продолжительности насыщения железа танталом.

Таблица 77

Толщина диффузионных слоев тантала (в  $\mu\text{м}$ ) в зависимости от температуры и времени насыщения

Время, часы	Температура, $^{\circ}\text{C}$	
	1100	1200
1	60	240
2	125	360
3	140	400
4	150	460

Таблица 78

Привес образцов (в  $\text{мг}/\text{см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного насыщения железа танталом

Время, часы	Температура, $^{\circ}\text{C}$	
	1100	1200
1	9,6	33,1
2	14,4	—
3	19,2	36,6
4	23,9	40,6

диффузии достигает предельной растворимости в  $\gamma$ -фазе, дальнейшее повышение концентрации тантала вызывает образование новой фазы и влечет за собой частичную перекристаллиза-

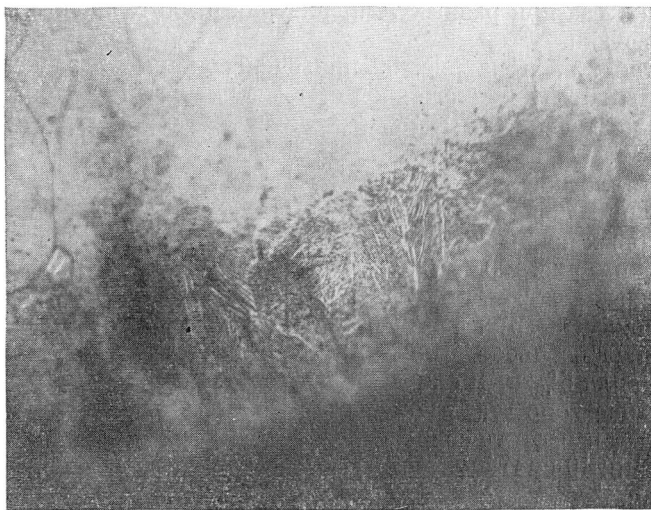


Рис. 90. Микроструктура покрытия, образующегося после диффузионного насыщения железа танталом при 1100° в течение 2 час. Увел. 240.

цию  $\gamma$ -фазы в  $\epsilon$ -фазу. При охлаждении образцов после окончания диффузионного насыщения железа танталом наблюдается дальнейший процесс превращения в твердом состоянии с

Таблица 79

Увеличение диаметра образцов (в мм) в зависимости от температуры и времени диффузионного насыщения железа танталом

Время, часы	Температура, °C	
	1100	1200
1	30	80
2	70	—
3	—	100
4	90	110

образованием  $\alpha$ -фазы. На микрофотографиях видно, как образующийся диффузионный слой тантала в железе отделяется от основного покрываемого металла и представляет светлую полосу, состоящую из  $\alpha$ -твердого раствора с темными тонкими включениями  $\epsilon$ -фазы.

Вес образцов после образования диффузионного танталового покрытия увеличивается. В табл. 78 и на рис. 91 приведены данные, характеризующие увеличение веса образцов в зависимости от режима насыщения железа танталом.

Данные, показывающие изменение размеров покрываемых предметов после диффузионного насыщения танталом, приведены в табл. 79 и на рис. 92.

Вес и размеры покрываемых образцов после диффузионного насыщения танталом значительно увеличиваются с ростом температуры и времени диффузии.

Испытание покрытых диффузионным слоем тантала железных образцов на коррозию показывает, что они обладают по-

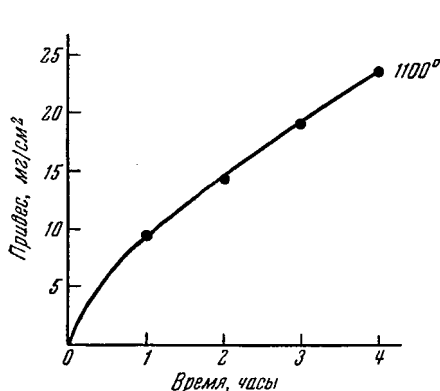


Рис. 91. Изменение веса образцов в зависимости от продолжительности диффузионного насыщения железа танталом при 1100°.

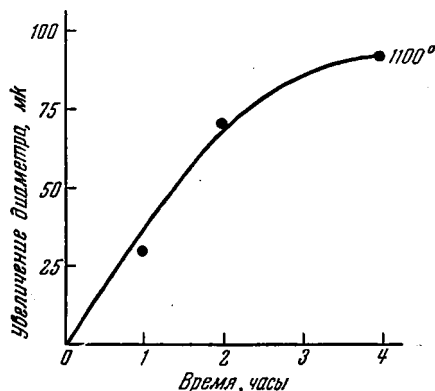


Рис. 92. Изменение диаметра образцов в зависимости от продолжительности диффузионного насыщения железа танталом при 1100°.

вышенной устойчивостью против коррозии в растворах соляной и серной кислот по сравнению с исходным, не покрытым танталом железом.

#### § 4. ДИФУЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ ЖЕЛЕЗА МЫШЬЯКОМ

Металлический мышьяк существует в трех модификациях: в форме желтого мышьяка, кристаллизующегося в кубической системе, серебристо-серого или черного мышьяка, кристаллизующегося в ромбоэдрической форме и аморфного мышьяка черно-коричневого или серого цвета.

Мышьяк находится в природе главным образом в виде соединений с металлами или серой, иногда встречается и в самородном состоянии.

Атомный вес мышьяка равен 74,91, уд. вес его в зависимости от модификации составляет: металлического 5,73, аморфного коричневого 4,7 и желтой кристаллической модификации 2,0. Температура плавления металлического мышьяка под давле-

нием 36 атмосфер составляет  $820^{\circ}$ . Коэффициент линейного расширения металлического мышьяка в интервале температур от 0 до  $100^{\circ}$  равен  $4,7 \cdot 10^{-6}$ . Металлический мышьяк обладает невысокой химической активностью. Соляная кислота действует на него слабо, азотная кислота и царская водка окисляют его до мышьяковой кислоты. Мышьяк легко взаимодействует с галогенами.

Металлический мышьяк широко используется в металлургии свинцовых сплавов. Добавка мышьяка в состав свинцовых сплавов измельчает их структуру и способствует повышению твердости. Сплавы мышьяка, свинца и сурьмы применяются вместо оловянных баббитов. Сплавы мышьяка с медью являются заменителями серебра.

Металлический мышьяк в связи с хорошей его сплавляемостью с цветными металлами и приданием этим сплавам специфических свойств находит большое применение в цветной металлургии.

Диаграмма состояния железа — мышьяк, по данным Фридриха [145], Обергоффера и Галашика [146], Хэгга [147] и других авторов, приведена на рис. 93. Как видно из диаграммы состояния, сплавы

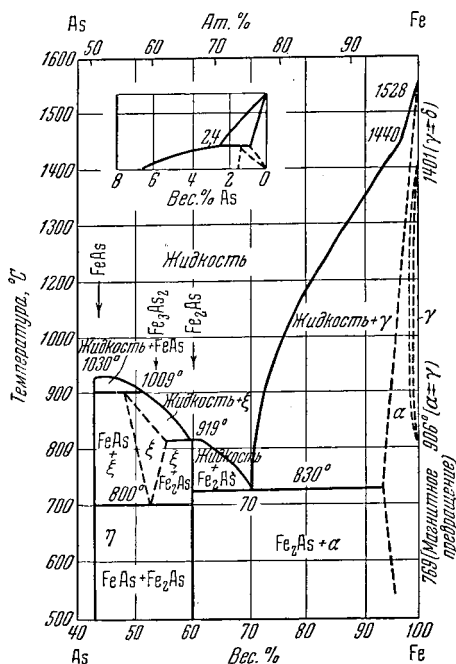


Рис. 93. Диаграмма состояния системы мышьяк — железо.

железо — мышьяк при 30%-ном содержании мышьяка образуют эвтектику с темп. пл.  $835^{\circ}$ .

По данным Фридриха, насыщенный  $\alpha$ -твердый раствор мышьяка в железе содержит 93,2% Fe при  $827^{\circ}$ . В сплавах железо — мышьяк, по данным различных авторов, образуются  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\varepsilon$ -,  $\zeta$ - и  $\eta$ -фазы.

Растворимость мышьяка в железе при комнатной температуре составляет около 5% и незначительно возрастает с повышением температуры, достигая 7% при  $830^{\circ}$ .

Диаграмма состояния железо — мышьяк изучена далеко не достаточно и требует дальнейшего более подробного исследования.

### Толщина и структура диффузионных мышьяковых покрытий

Образование диффузионных мышьяковых покрытий на поверхности железа и стали осуществлялось нами в вакууме. В качестве исходного материала для насыщения стали мышьяком применяли реакционную смесь, которая содержала на каждые две весовые части измельченного мышьяка одну часть окиси алюминия. В процессе диффузионного насыщения железа мышьяком содержание мышьяка в составе исходной смеси уменьшалось, поэтому для повторного использования реакцион-

Таблица 80

Толщина диффузионных слоев мышьяка (в  $\mu\text{к}$ ) в зависимости от температуры и времени насыщения

Время, часы	Температура, °C	
	750	800
2	62,4	140,2
3	110,3	182,4
4	156,0	210,9
6	208,1	240,6

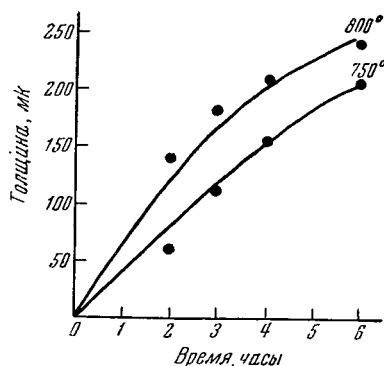


Рис. 94. Толщина диффузионных слоев в зависимости от температуры и продолжительности насыщения железа мышьяком.

ной смеси ее подвергали перед каждым последующим опытом дополнительной корректировке путем введения в состав смеси от 5 до 10% новой порции измельченного мышьяка. Покрываемые предметы помещали в металлические стаканчики, засыпали реакционной смесью и нагревали в вакууме.

Разрежение в установке создавали при помощи ротационного масляного насоса; оно составляло  $10^{-2}$  —  $10^{-3}$  мм рт. ст. Следует подчеркнуть, что перед нагреванием загрузки в вакуумной камере создавали соответствующее разрежение, которое удерживалось непрерывной работой насоса при нагревании, выдержке и охлаждении.

Толщина образующихся диффузионных мышьяковых покрытий зависит от температуры и продолжительности процесса диффузии.

В табл. 80 и на рис. 94 приведены данные о толщине мышьяковых покрытий, образующихся в вакууме при разных температурах и длительности процесса нанесения.



Рис. 95. Микроструктура покрытия, образующегося после диффузионного насыщения железа мышьяком при  $800^{\circ}$  в течение 4 час.  
Увел. 240.

Толщина диффузионного мышьякового слоя на железе довольно заметно увеличивается с повышением температуры и времени выдержки.

На рис. 95 приведена структура мышьякового покрытия, нанесенного при  $800^{\circ}$  в течение четырех часов. Шлифы травили 5%-ным спиртовым раствором азотной кислоты и фотографировали при 240-кратном увеличении.

На микрофотографиях четко выявляется слабо травящийся светлый слой твердого раствора мышьяка в железе, отделяющийся линией раздела от основ-

ного материала. Диффузионный слой мышьяка является плотным, прочно сцепляющимся с поверхностью покрываемого железа.

#### **Изменение веса и размеров образцов после насыщения мышьяком. Коррозия мышьяковых покрытий**

В табл. 81 и на рис. 96 приведены результаты, показывающие изменения размеров образцов после их насыщения мышьяком.

После нанесения диффузионных мышьяковых покрытий наблюдается увеличение веса исходных образцов, которое зависит от условий образования диффузионных слоев мышьяка. Данные, характеризующие эту зависимость от температуры и продолжительности нанесения мышьяковых покрытий, приведены в табл. 82 и на рис. 97.

Как видно, с ростом температуры и продолжительности

Таблица 81

Увеличение диаметра образцов (в  $\mu\text{к}$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного насыщения железа мышьяком

Время, часы	Температура, °C	
	750	800
2	20	40
3	30	60
4	50	70
6	60	80

Таблица 82

Привес образцов (в  $\text{мг}/\text{см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного насыщения железа мышьяком

Время, часы	Температура, °C	
	750	800
2	8,8	10,3
3	9,4	12,5
4	11,5	15,2
6	14,8	17,4

процесса диффузии мышьяка возрастает вес и размеры покрываемых образцов.

Антикоррозионные свойства мышьяка и его сплавов с железом слабо изучены. В нашей работе изучалась стойкость диф-

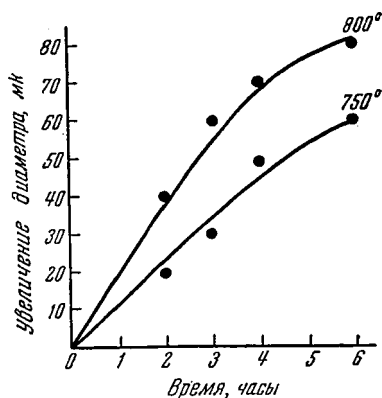


Рис. 96. Изменение диаметра образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного насыщения железа мышьяком.

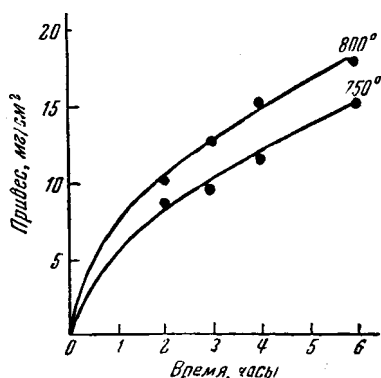


Рис. 97. Изменение веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного насыщения железа мышьяком.

фузионных мышьяковых покрытий в минеральных кислотах. В качестве растворов были использованы 10%-ные водные растворы соляной и серной кислот. Объектами для изучения антикоррозионной стойкости мышьяковых покрытий служили образцы после нанесения диффузионных покрытий при 800° в течение четырех часов.

В табл. 83 приведены результаты испытания на коррозию контрольных и железных образцов после нанесения на их поверхность диффузионных мышьяковых покрытий.

Таблица 83

Коррозия исходного железа и железа, покрытого мышьяком, в 10%-ных водных растворах соляной и серной кислот

Время, сутки	Потери веса, мг/см <sup>2</sup>			
	10%-ный раствор соляной кислоты		10%-ный раствор серной кислоты	
	исходное железо	железо, покрытое мышьяком	исходное железо	железо, покрытое мышьяком
1	4,7	0,4	12,2	0,6
2	9,2	0,7	26,4	0,9
3	13,6	1,15	34,8	1,45
4	17,1	1,65	45,9	2,20
5	22,4	2,25	57,8	2,95
10	61,4	4,5	103,1	6,95

Результаты испытания коррозионной стойкости покрытых мышьяком железных образцов показывают, что диффузионные слои мышьяка повышают устойчивость железа против разъедающего воздействия водных растворов соляной и серной кислот.





## Глава X

### ДИФфуЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ МЕТАЛЛАМИ ШЕСТОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Подгруппа А шестой группы периодической системы включает тугоплавкие металлы: хром, молибден и вольфрам; в подгруппе В расположены кислород, сера, селен, теллур и полоний.

Все металлы подгруппы А, имеющие близкие к железу размеры атомных диаметров и достаточно высокую растворимость в железе, дают диффузионные покрытия. Из элементов подгруппы В кислород и сера образуют на поверхности железа химически фиксированные соединения. В настоящее время широко разрабатываются методы сульфидирования поверхностей стальных и чугуновых изделий для повышения их износостойкости.

Сульфидированные детали, применяемые в качестве трущихся частей в машиностроении, улучшают условия работы отдельных узлов, повышая срок службы трущихся агрегатов.

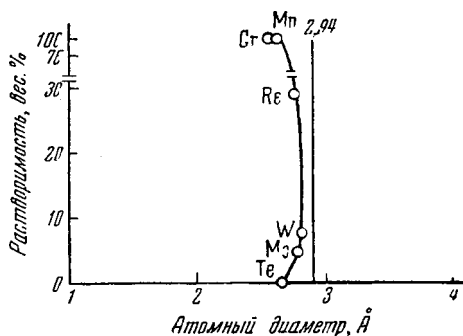


Рис. 98. Растворимость в железе металлов шестой и седьмой групп периодической системы.

По вопросам сульфидирования деталей читатели могут ознакомиться с обширно представленной периодической литературой.

Из других элементов шестой группы селен и теллур не дают диффузионных покрытий, в отношении полония такие данные отсутствуют.

В табл. 84 и на рис. 98 приведены данные, характеризующие металлы шестой группы периодической системы с точки зрения возможности образования диффузионных покрытий.

Таблица 84

**Диффузионные покрытия, образуемые металлами шестой группы (подгруппы А) периодической системы элементов**

Элемент	Атомный диаметр, Å	Различие атомных диаметров, %	Растворимость элемента в железе, вес. %		Образует ли элемент диффузионное покрытие
			при комнатной температуре	при высокой температуре	
Хром . . . . .	2,57	1,5	100	100,0	Образует
Молибден . . .	2,80	10	5,0	34,0 (1440°)	"
Вольфрам . . .	2,82	11	8,0	33,0 (1525°)	"

## § 1. ДИФФУЗИОННОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

Металлический хром принадлежит к числу наиболее недеятельных в химическом отношении металлов.

Атомный вес хрома 52,01, уд. вес 7,1, коэффициент линейного расширения в интервале температур от 0 до 100° равен  $8,4 \cdot 10^{-6}$ . Температура плавления хрома, по данным различных авторов, колеблется в пределах от 1800 до 1950°. Наиболее вероятной температурой плавления хрома надо полагать 1800°.

При комнатной и повышенной температурах на хром не действуют многие электролиты, к числу которых следует отнести азотную кислоту, воду и другие агрессивные среды. Соляная и серная кислоты растворяют хром с выделением водорода. При высоких температурах хром взаимодействует с азотом, углеродом, кремнием и другими элементами.

Металлический хром находит большое применение в промышленности. Железные сплавы, легированные хромом, по своим свойствам занимают выдающееся положение в технике. Производство кислотоупорных, нержавеющих, жароупорных, теплоустойчивых и высокопрочных сталей оказалось возможным только

благодаря хрому. Хром — одна из главных легирующих добавок в составе этих сталей.

Небольшие присадки хрома в составе цветных металлов способствуют улучшению структуры сплавов, повышают их коррозионную стойкость и механическую прочность.

На рис. 99 приведена диаграмма состояния системы железо — хром по данным Вефера и Елингхауса [148]. Диаграмма состояния железо — хром довольно подробно изучена рядом авторов, в числе которых следует отметить Бейна и Гриффитса [149], Н. Н. Курнакова и Н. И. Коренева [150], И. И. Корнилова [13] и др. Большинство исследователей установило, что в сплавах железо — хром имеет место образование непрерывного ряда твердых растворов. Железо и хром имеют неограниченную растворимость в твердом и жидком состоянии, не зависящую от температуры. Сплавы образуют в твердом состоянии  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы, кроме того, сплавы  $\alpha$ -фазы претерпевают превращения в твердом состоянии с образованием химического соединения типа  $\text{FeCr}$ . Подробные исследования сплавов железо — хром, проведенные И. И. Корниловым, позволили впервые установить образование двух новых фаз, названных автором  $\beta$ - и  $\theta$ -фазами. Следует иметь в виду, что образующиеся новые фазы и различные сплавы на их основе имеют особые специфические свойства.

Металлический хром — один из основных металлов, используемых для нанесения покрытий. Хромовые покрытия применяются для защиты черных металлов от коррозии, для повышения механических свойств поверхностей различных деталей в машиностроении. Хромовые покрытия наносятся как путем электролиза, так и методом диффузии. Диффузионные хромовые покрытия образуются на поверхности покрываемого металла различными методами.

Наиболее удобно и просто диффузионное хромирование осуществляется в среде расплавленных электролитов. Бергман

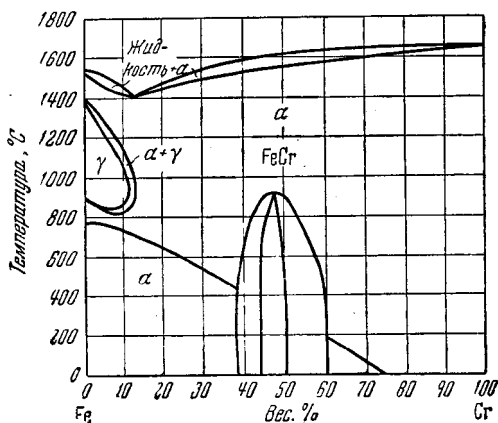


Рис. 99. Диаграмма состояния системы железо — хром.

[151] рекомендует диффузионное хромирование производить в расплавах щелочей. Н. С. Горбунов и Г. Г. Эдельман [17] для этого процесса применяли солевую смесь, содержащую хлористый натрий и хлористый кальций. Е. М. Морозова и Э. Д. Спивак [14], А. Н. Минкевич [16], Х. Беннек, В. Кох и В. Т. Тофаут [15] осуществляли процесс хромирования в солевой смеси, состоящей из хлористого натрия и хлористого бария. В солевую смесь добавляли 10—15% хлористого брома.

Лессю [152], В. Н. Николаев [153], Маршалл [154], Н. С. Горбунов [155], А. Н. Минкевич и А. М. Борздыка [120] и другие авторы проводили диффузионное хромирование при помощи порошкообразной смеси, содержащей на одну часть хрома или феррохрома одну весовую часть окиси алюминия или другого инертного материала с добавкой 2—5% хлористого аммония от общего веса смеси. Процесс диффузионного хромирования производился в специальных ящиках с крышками, замазывающимися огнеупорной глиной. В наших работах рекомендуется применять ящики с двойными крышками, пространство между ними засыпать железными или чугунными опилками или же слоем активированного угля для предохранения от окисления хрома или феррохрома и поверхности покрываемых предметов.

Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов [19], Келли [156], Беккер, Хертель и Кастер [22] рекомендуют проводить диффузионное хромирование при помощи порошкообразных смесей в водородной восстановительной атмосфере.

Н. С. Горбунов и И. Д. Юдин [17] проводили хромирование железа и стали в атмосфере газообразного хлора. Авторы рекомендуют процесс хромирования выполнять без непрерывного пропускания тока газа в процессе диффузии хрома, а лишь при заполнении хлором реакционного пространства печи при комнатной температуре. Такой метод образования диффузионных покрытий дает хорошо воспроизводимые результаты при осуществлении его в больших заводских условиях.

Диффузионные слои хрома можно наносить на поверхность покрываемого металла в атмосфере карбонила хрома [157]. Карбонил хрома перед впуском в реакционную камеру печи смешивают с индифферентными газами, затем эта смесь поступает в печь при небольших парциальных давлениях.

Толщина хромового покрытия в этом методе зависит от температуры, продолжительности обработки и парциального давления паров карбонила хрома. Однако широкое использование этого метода в заводских условиях затруднено из-за необходимости создания высокой герметичности, так как в противном случае возможно отравление обслуживающего персонала окисью углерода.

В. И. Архаров [158], Г. Н. Дубинин [21], А. Н. Минкевич [16] и другие исследователи отмечают высокую эффективность образования хромовых покрытий в атмосфере газообразного хлористого водорода, причем Г. Н. Дубинин и А. Н. Минкевич установили, что увеличение расхода хлористого водорода увеличивает и толщину диффузионного хромового покрытия.

Н. С. Горбунов [159], Келли [156] и другие авторы проводили диффузионное хромирование в вакууме. В качестве исходного материала для хромирования применялся хром или же хром с добавкой окиси алюминия. Вакуумный метод образования хромовых покрытий по сравнению с другими методами весьма эффективен и во многих случаях экономически выгоден. При вакуумном методе хромирования расход металлического хрома минимален. В случае окисления хрома, последний перед опытом легко восстанавливается в той же вакуумной аппаратуре.

А. Н. Минкевич [16], В. И. Архаров [158], Н. С. Горбунов [160] и другие отмечают значительное повышение твердости поверхностного слоя при образовании диффузионных хромовых покрытий. Многие авторы подчеркивают определенную зависимость глубины диффузионного слоя от содержания углерода в покрываемом металле.

Диффузионные слои хрома, образующиеся на поверхности железа и стали, значительно повышают стойкость против коррозии во многих агрессивных средах.

### Толщина и структура хромовых покрытий

Как мы уже указывали, наиболее удобно процесс диффузионного хромирования осуществлять в среде расплавленных солей. В наших опытах для хромирования применялась солевая смесь, содержащая 20% хлористого кальция и 80% хлористого натрия. В эту расплавленную смесь помещали измельченный хром и покрываемые предметы.

В табл. 85 приведены результаты определения привеса образцов после их хромирования в расплавленной смеси при 800° в зависимости от времени диффузии.

Диффузионное хромирование в токе водорода, азота или в атмосфере газообразного хлора может осуществляться в из-

Таблица 85  
Увеличение веса образцов в зависимости от времени хромирования

Время, часы	Привес, мг/см <sup>2</sup>
3	1,5
6	2,4
12	4,2

мельченном хроме без введения инертных добавок. Данные о толщинах диффузионных слоев хрома, образующихся в токе водорода в зависимости от режима их нанесения, приведены в табл. 86.

Таблица 86

Толщина диффузионных слоев хрома (в  $\mu\text{к}$ ) в зависимости от температуры и времени хромирования в токе водорода

Время, часы	Температура, °C		
	800	900	1000
2	4,3	9,3	19,1
4	8,2	17,6	34,4
6	14,2	24,3	47,2

В табл. 87 приведены результаты измерения толщин диффузионных слоев, образующихся при хромировании образцов в атмосфере газообразного хлора. Опыты диффузионного хромирования в атмосфере газообразного хлора проводили в трубчатых печах, при заполнении реакцион-

ного пространства печи хлором, без непрерывного пропуска газа в течение всего процесса образования хромовых покрытий.

Независимо от условий нанесения хромовых покрытий среда расплавленных солей, вакуум, атмосфера водорода, хлора и др. при более высоких температурах и большей длительности процесса диффузионной обработки образуются и большие по толщине покрытия.

Таблица 87

Толщина диффузионных слоев хрома (в  $\mu\text{к}$ ) в зависимости от температуры и времени хромирования в атмосфере хлора

Время, часы	Температура, °C		
	800	900	1000
2	16,8	86,6	129,8
4	23,9	122,0	188,8
6	92,0	150,0	225,0

Диффузионные хромовые покрытия, как уже указывалось, могут быть нанесены и в вакууме. Получаемые при этом диффузионные

слои хрома почти не имеют пор и по внешнему виду, в зависимости от покрываемого металла и условий образования, имеют блестящую или серебристо-матовую поверхность.

В табл. 88 и на рис. 100 приведены результаты измерения толщин диффузионных слоев, образующихся при хромировании железных образцов в вакууме, в зависимости от режима образования хромовых покрытий. Разрежение в камере состав-

ляло  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст.; оно создавалось ротационным масляным насосом.

Таблица 88

Толщина диффузионных слоев хрома (в мк) в зависимости от температуры и времени хромирования в вакууме

Время, часы	Температура, °C			
	850	900	950	1050
1	31,5	85,2	115,5	200,0
2	44,5	109,2	213,5	273,0
4	76,5	137,7	—	369,0
6	90,0	163,5	307,0	486,0
8	123,0	206,0	361,0	764,0

На рис. 101 показаны кривые зависимости толщины хромовых покрытий от времени хромирования в разных условиях: в

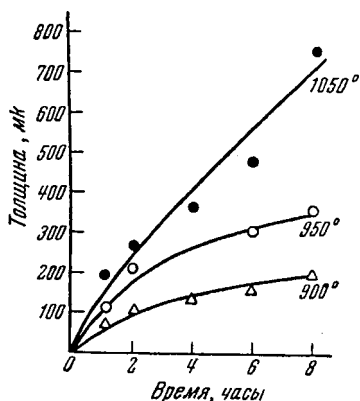


Рис. 100. Толщина диффузионных слоев хрома в зависимости от температуры и продолжительности хромирования в вакууме.

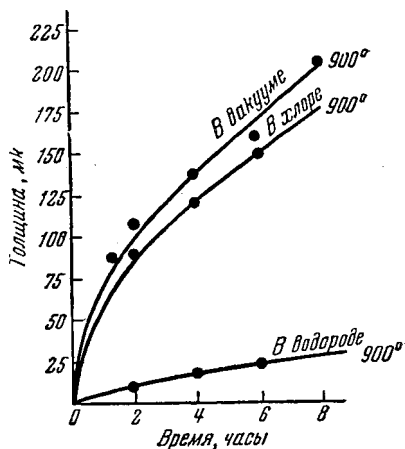


Рис. 101. Толщина хромовых покрытий при хромировании в токе водорода, в атмосфере хлора и в вакууме в зависимости от продолжительности насыщения железа при 900°.

токе водорода, атмосфере хлора и вакууме. Из сравнения кривых следует, что процесс диффузионного насыщения железа хромом в вакууме протекает более интенсивно, чем хромирование в атмосфере хлора, и тем более в токе водорода.

Весьма малая толщина хромовых покрытий, образующихся в токе водорода, объясняется, по-видимому, диффузионным проникновением водорода в кристаллическую решетку железа. Возникающие в результате этого повышенные концентрации водорода в поверхностных слоях железа затрудняют проникновение атомов хрома и тем самым препятствуют образованию хромовых покрытий. По данным Смителлса [161], при  $1000^{\circ}$  и 625 мм рт. ст. в 100 г Fe растворяется более 20 мл водорода.

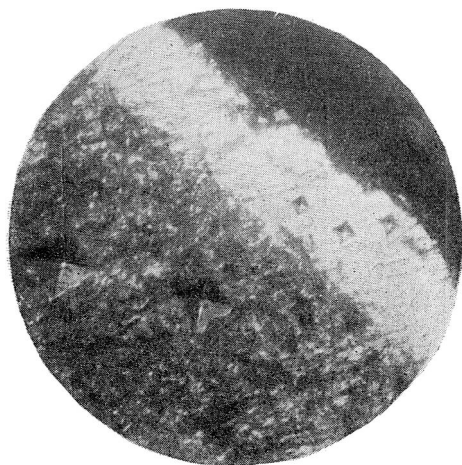


Рис. 102. Вид и величина отпечатков на стали 45. Увел. 300.

Металлографическая структура диффузионного хромового покрытия на стали 45 приведена на рис. 102. На

этом же рисунке видны отпечатки, полученные в диффузионном хромовом покрытии и в основном металле при измерении микротвердости на приборе М. М. Хрущова и Е. С. Беркович [84]. Микрошлифы фотографировали при 300-кратном увеличении.

Белый, не травящийся 5%-ным спиртовым раствором азотной кислоты слой представляет собой твердый раствор хрома в железе. Высокое содержание хрома в диффузионном слое обуславливает достаточную стойкость хромированных образцов в различных агрессивных средах.

Диффузионные хромовые покрытия могут быть нанесены на поверхность легированных хромом и другими металлами сплавов.

В табл. 89 и на рис. 103 приведены данные о зависимости толщины диффузионных хромовых покрытий от времени хромирования образцов, изготовленных

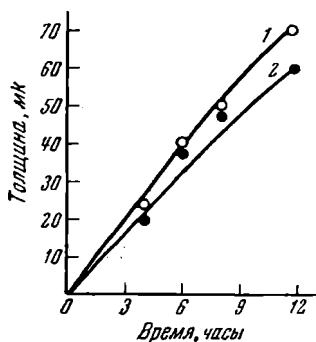


Рис. 103. Толщина диффузионных слоев хрома на сталях типа Ж-27(1) и 20—25(2) в зависимости от продолжительности при  $960^{\circ}$ .



из стали типа Ж-27, содержащей 27% Сг и стали типа 20—25, содержащей 19% Ni и 23% Сг. Хромовые покрытия наносили на поверхность этих сталей в атмосфере газообразного хлора при 950°.

В. И. Архаров [158] и Г. Н. Дубинин [21] получили данные о влиянии легирующих добавок в исходной стали на толщину образующегося хромового покрытия. Легирование стали хромом и никелем и образование в этом случае новых фаз твердых растворов уменьшает глубину проникновения хрома при диффузионном хромировании.

Таблица 89  
Толщина диффузионных слоев хрома (в *мк*) в зависимости от времени хромирования стали Ж-27 и стали 20-25

Время, часы	Сталь	
	Ж-27	20-25
4	24	20
6	40	38
8	50	42
12	70	60

### Изменение веса и размеров образцов после хромирования

Процесс диффузионного хромирования стали сопровождается изменением веса и размеров покрываемых предметов. Однако имеющиеся в литературе сведения о данном вопросе противоречивы.

По данным Маху-[162], Беккера, Хертеля и Кастера [22] и других авторов, диффузионное хромирование не сопровождается каким-либо заметным изменением веса или размеров покрываемых образцов.

Маху [162] подчеркивает, что размеры изделий после хромирования мало изменяются, вес же объектов остается неизменным, поскольку диффузионный процесс насыщения, по представлениям этого автора, сопровождается эквивалентным обменом уходящих атомов железа на атомы хрома.

Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов [105], В. И. Архаров [158], Г. Н. Дубинин [21] обнаружили вполне определенное изменение веса и размеров образцов после диффузионного хромирования.

Нами показано, что изменение веса и размеров покрываемых предметов не только имеет место при диффузионном хромировании, но эти изменения являются весьма характерными для каждого режима диффузионного хромирования.

В табл. 90 и на рис. 104 приведены данные об изменении веса образцов после насыщения их поверхности хромом в вакууме при разных температурах и длительности процесса диффузии.

В табл. 91 приводятся данные об изменении размеров образцов после диффузионного хромирования в токе водорода.

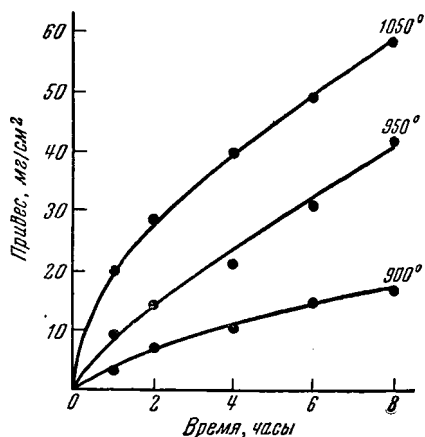


Рис. 104. Изменение веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного хромирования.

Размеры и вес образцов после диффузионного насыщения хромом увеличиваются вследствие внедрения хрома в кристаллическую решетку железа, причем этот процесс не сопровождается эквивалентным перемещением атомов железа в хром, как предполагал Маху. Химический анализ хромового порошка после его использования для хромирования обнаруживает в нем присутствие лишь следов железа. Растворение хрома в железе при высоких температурах вызывает перестройку кристаллической решетки основного металла с образованием в поверхностных слоях покрываемого ме-

талла твердого раствора хрома в железе. Наличие углерода и других примесей в покрываемом металле может вызвать обра-

Таблица 90

Привес образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного хромирования

Время, часы	Температура, °С			
	850	900	950	1050
1	1,1	3,5	9,8	20,1
2	1,3	7,6	14,1	28,2
4	3,8	10,8	21,8	39,9
6	5,1	14,7	31,8	49,5
8	6,8	17,5	42,1	53,7

зование новых фаз, например карбидов хрома в случае присутствия углерода, что также вызывает изменение параметров кристаллической решетки покрываемых объектов. Все образующиеся при этом новые фазы обладают большими удельны-

ми объемами, чем железо, что приводит к росту размеров покрываемых хромом образцов. Кроме того, образующиеся фазы, устойчивые в интервале высоких температур, при быстром охлаждении образцов после хромирования не успевают претерпевать соответствующие изменения в твердом состоянии, что вызывает также изменение параметров кристаллической решетки покрываемого металла.

Увеличение размеров деталей после хромирования следует учитывать, когда они должны укладываться по размерам в небольшой диапазон допусков. Увеличение же веса образцов, поскольку для каждого режима хромирования оно является характерным, можно использовать при контроле диффузионного хромирования в заводских условиях.

Таблица 91

**Увеличение диаметра образцов (в мм) в зависимости от температуры и времени диффузионного хромирования**

Время, часы	Температура, °C		
	800	900	1000
6	40	60	90
12	70	80	—
18	90	120	170

### Коррозия хромированных образцов

Хром является одной из главных легирующих добавок всех без исключения нержавеющей, кислотоупорных и жароупорных сталей.

Высокая антикоррозионная стойкость сталей, легированных хромом, обусловлена созданием на их поверхности устойчивых в коррозионном отношении оксидных пленок.

По данным Монипенни [163], Райт [164], уже небольшие (от 3 до 5%) присадки хрома к сталям значительно увеличивают их устойчивость против разрушающего воздействия некоторых растворов солей, нефтяных продуктов и других реагентов.

По данным Г. В. Акимова [165], В. О. Кренига [166], Монипенни и других авторов, присадка хрома к сталям значительно увеличивает их устойчивость против атмосферной коррозии.

Однако наиболее сильное повышение стойкости против коррозионного воздействия агрессивных сред наблюдается при содержании свыше 12% Cr. Такие стали относятся к классу нержавеющей.

Нержавеющие стали довольно устойчивы против коррозионного воздействия водных растворов азотной кислоты, хлористого натрия, морской воды и других агрессивных сред.

При диффузионном хромировании происходит образование в поверхностном слое покрываемого металла богатых по содер-

жанию хрома сплавов. Содержание хрома в этих поверхностных слоях превышает содержание хрома в самых лучших нержавеющих и жароупорных сплавах и достигает более 50%.

Важное преимущество диффузионного хромирования состоит в том, что независимо от сложности и рельефа поверхности покрываемых деталей и при наличии узких отверстий, они подвергаются хромированию с образованием равномерного плотного хромового покрытия по всей поверхности покрываемых предметов, что обусловлено высокой подвижностью атомов хрома.

Таблица 92

Коррозия исходного и хромированного железа в 3%-ном растворе хлористого натрия

Время, сутки	Потери веса, мг/см <sup>2</sup>	
	исходное железо	хромированное железо
1	0,3	Потеря нет
2	0,3	То же
3	0,5	" "
6	0,8	" "
8	1,1	" "
10	1,4	" "

Следовательно, можно ожидать, что изделия, изготовленные из обычных углеродистых сталей после диффузионного хромирования, будут весьма устойчивы во многих окислительных коррозионных средах.

Лессю [152] показал, что железные образцы после хромирования устойчивы против разрушающего воздействия водных растворов азотной кислоты и менее стойки в растворах соляной и серной кислот. На высокую стойкость хромированных образцов в растворах азотной кислоты указывает А. Н. Минкевич [16].

Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов [19] указывают, что хромированные образцы хорошо сопротивляются коррозии во влажной атмосфере в присутствии сернистого газа, углекислого газа и сероводорода.

В. И. Архаров [158], Г. Н. Дубинин [21] и другие авторы показали, что хромированная сталь является устойчивой в органических средах и в некоторых электролитах, используемых в химической промышленности.

При изучении антикоррозионной стойкости хромированных образцов нами были использованы растворы азотной и уксусной кислот, смесь хромпика с уксусной кислотой, 3%-ный водный раствор хлористого натрия и другие электролиты.

В табл. 92 приведены результаты коррозионных испытаний контрольных и покрытых хромом образцов в 3%-ном водном растворе хлористого натрия. Диффузионное хромирование испытуемых образцов было осуществлено при 900° в течение шести часов.

Установлено, что хромированные образцы являются устойчивыми в 35%-водном растворе азотной кислоты в течение

60 суток, в то время как не защищенное хромом железо полностью разрушается за несколько часов.

Высокая стойкость хромированных образцов в растворах азотной кислоты обуславливается образованием на их поверх-

Таблица 93

Коррозия исходного и хромированного железа в глицериновой воде и в смеси жирных кислот с льняным маслом

Время, часы	Потери веса, мг/см <sup>2</sup>			
	глицериновая вода		жирные кислоты с добавкой льняного масла	
	исходное железо	хромированное железо	исходное железо	хромированное железо
5	7,5	Потерь нет	0,20	Потерь нет
10	14,5	То же	0,25	То же
15	25,4	" "	0,50	" "
20	33,0	" "	0,51	" "
25	39,0	" "	0,52	" "

ности плотной оксидной пленки, защищающей железо от разъедающего воздействия азотной кислоты.

Хромированное железо оказалось весьма устойчивым против коррозионного воздействия некоторых электролитов, используемых в химической промышленности.

В табл. 93 и 94 приведены результаты коррозионного испытания исходного и хромированного железа в глицериновой воде, содержащей 26,5% глицерина и 1,2% серной кислоты, в жирных кислотах с добавкой льняного масла при 100°, а также в растворе хромпика, уксусной и серной кислот при содержании 45,5% хромпика, 19,1% уксусной кислоты и 35,4% серной кислоты при комнатной температуре. Испытуемые образцы подвергались хромированию при 1000° в течение шести часов.

Таблица 94

Коррозия исходного и хромированного железа в смеси хромпика, уксусной и серной кислот

Время, сутки	Потери веса, мг/см <sup>2</sup>	
	исходное железо	хромированное железо
1	30,4	Потерь нет
2	61,0	То же
3	88,6	" "

Данные табл. 92—94 показывают, что диффузионные слои хрома являются устойчивыми против коррозионного разрушения в указанных агрессивных средах.

Высокая стойкость хромированных деталей в 3%-ном водном растворе хлористого натрия, во влажной атмосфере при повышенных температурах позволяет рекомендовать метод диффузионного хромирования для защиты деталей паросилового оборудования, различной пароводяной арматуры и других деталей энергооборудования.

Детали, изготовленные из железа и малоуглеродистых сталей, после диффузионного хромирования могут быть использованы вместо деталей из высоколегированных сталей, применяемых в химической, нефтяной и других отраслях народного хозяйства.

### **Жаростойкость диффузионных хромовых покрытий**

Стали, легированные хромом, широко применяются в технике как жароупорные материалы. Жаростойкие материалы легируются главным образом хромом, алюминием, никелем, кремнием и другими металлами.

По данным Монипенни [163], хромистые стали достаточно стойки против окисления при 800—850°. Гатфильд [167] рекомендует в качестве жароупорных материалов применять сталь, легированную хромом и никелем. Шайль и Шульц [168], Шеперс [169], Рикетт и Вуд [170] подчеркивают, что стойкость стали против окисления повышается за счет плотной окалины, препятствующей дальнейшему проникновению кислорода воздуха к более глубоким слоям основного материала.

Поскольку все жаростойкие сплавы содержат в различных концентрациях хром, то представляется интересным изучить влияние поверхностного легирования сталей хромом на стойкость их против окисляющего воздействия кислорода воздуха при высоких температурах.

Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов [19], А. Н. Минкевич [16], В. И. Архаров [158], Бекер, Хертель, Кастер [22] и другие исследователи считают, что диффузионные слои хрома можно использовать для защиты железа и углеродистой стали от окисления при повышенных температурах. По данным Э. С. Саркисова [171], А. Н. Минкевича [16], Борздыка [120] и других, обычная сталь после диффузионного хромирования является довольно стойкой против окисления при температурах, не превышающих 800°.

Г. Н. Дубинин [172] приводит данные о процессе диффузии хрома в более глубокие слои покрываемого металла при испытании его на жаростойкость.

Исследование жаростойкости диффузионных слоев хрома проводилось нами на железных образцах длиной 20 мм, шириной 10 мм и толщиной 2 мм. Образцы после хромирования при 1000° в течение шести часов подвергали испытанию на жаростойкость.

Изучение жаростойкости проводилось при 700, 800 и 850° с общей продолжительностью испытания 100 час. Жаростойкость определяли по убыли веса образцов после воздействия кислорода воздуха при заданных температурах и удалении образующейся окалины путем растворения в кислотах с применением ингибиторов.

Результаты испытания исходных и хромированных образцов на жаростойкость приведены в табл. 95 и на рис. 105. На графике по оси ординат отложены логарифмы потерь веса, а по оси абсцисс — время испытания в часах.

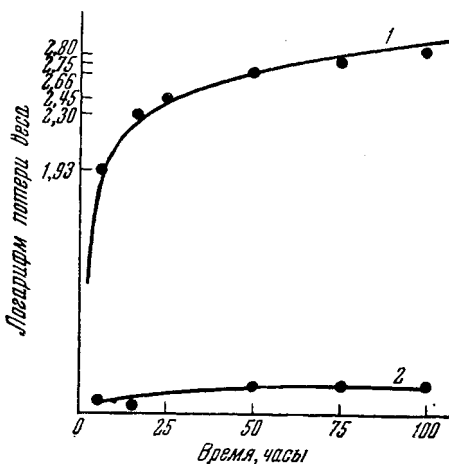


Рис. 105. Жаростойкость исходных и хромированных образцов стали.

1 — исходные образцы; 2 — хромированные.

Таблица 95

**Жаростойкость исходных и хромированных образцов при разных температурах испытания**

Время, часы	Потери веса, мг/см²					
	700°		800°		850°	
	исходная сталь	хромированная сталь	исходная сталь	хромированная сталь	исходная сталь	хромированная сталь
5	29,5	0,06	101,9	1,2	85,1	1,2
15	64,6	0,32	211,9	1,2	199,1	1,1
25	101,8	0,32	343,0	1,8	285,0	—
50	161,1	0,35	450,0	2,8	464,0	1,6
75	226,8	—	527,0	—	562,0	1,9
100	265,5	0,27	535,0	—	639,4	1,9

## Микротвердость и износостойкость диффузионных слоев хрома

В процессе диффузионного хромирования важное значение имеет состав исходного покрываемого металла. Наиболее оптимальные температуры процесса образования хромовых покрытий лежат в интервале 900—1100°.

При диффузии хрома в железо процесс замещения железа хромом сопровождается вначале образованием на внешней поверхности покрываемого металла насыщенного твердого раствора хрома в  $\gamma$ -железе. После того как образуется насыщенный раствор  $\gamma$ -фазы, наблюдается перекристаллизация  $\gamma$ -твердого раствора в  $\alpha$ -фазу, которая выявляется металлографически в виде белой нетравящейся 5%-ным раствором азотной кислоты полосы.

Диффузионные слои хрома на поверхности железа — плотные и эластичные. В случае изгибания хромированных образцов диффузионный слой хрома не растрескивается и сохраняет свои защитные свойства.

Однако присутствие углерода в составе покрываемого металла обуславливает образование карбидной фазы в диффузионном хромовом покрытии.

Образованию карбидов хрома в диффузионном слое способствует непосредственное химическое взаимодействие хрома с углеродом.

Повышенное содержание углерода в покрываемом металле создает лучшие условия для образования карбидных зон в диффузионном хромовом покрытии.

Таким образом, природа диффузионного хромового слоя зависит от того, происходит ли образование покрытий на поверхности высокоуглеродистой или малоуглеродистой стали. Поэтому и твердость образующихся хромовых покрытий на поверхности стали с разным содержанием углерода будет различной.

Исследование микротвердости хромовых покрытий, проведенное нами, полностью это подтвердило.

Микротвердость диффузионных слоев изучали на железе, стали с разным содержанием углерода и чугуна. Хромовые покрытия наносили на испытуемые объекты из железа и стали при 1000° в течение шести часов. Образцы из чугуна подвергали хромированию при 900° с той же продолжительностью процесса диффузии.

В табл. 96 приведены данные, полученные при определении микротвердости хромовых покрытий, нанесенных на железо, углеродистую сталь и чугун, а также на конструкционную сталь типа 30ХГСА (хромансиль).

Твердость диффузионных слоев хрома возрастает с увели-



чением содержания углерода в покрываемом металле. Более высокая микротвердость хромового покрытия на стали с большим содержанием углерода обусловлена образованием в этих покрытиях карбидов хрома.

Твердость хромового слоя на чугунах настолько возрастает, что хромированный чугун может резать стекло. Наличие карбидов хрома разного состава в диффузионных слоях отмечали в своих исследованиях В. И. Архаров [158], А. Н. Минкевич [16], Г. Н. Дубинин [172] и другие авторы.

Таблица 96

Микротвердость диффузионного слоя хрома и основного металла в зависимости от содержания углерода в основном металле

Марка стали	Место отпечатка	Число твердости
Железо	Диффузионный слой	257
	Основной металл	148
Ст. 10	То же	645
		161
Ст. 45	" "	925
		192
У-10	" "	1450
		175
Чугун	" "	1920
		137
30ХГСА	" "	1265
		118

Диффузионные слои хрома на поверхности железа обладают значительной пластичностью и могут быть изогнуты вместе с основным металлом без заметного повреждения; тогда как незначительные деформации хромированных стальных и чугунных изделий приводят к растрескиванию хромового покрытия, что связано с хрупкостью карбидов хрома. Такое поведение хромовых покрытий на сталях может оказаться вредным, особенно в тех случаях, когда детали предназначены для работы при значительных механических нагрузках.

Хотя диффузионный слой обладает достаточно высокой твердостью и прочностью, однако разупрочненные длительным отжигом, сопровождающим процесс диффузионного хромирования, глубинные слои металла представляют собой довольно непрочное основание, вследствие чего нельзя использовать высокие механические свойства хромовых покрытий без дополнительной термической обработки хромированных деталей.

В этих случаях необходимо применять закалку стальных образцов после хромирования. Такого рода термическая обработка хромированных деталей позволяет использовать диффузионные хромовые покрытия для увеличения срока службы режущего инструмента и других деталей, работающих с большими механическими нагрузками.

Термическая обработка деталей после хромирования возможна и при изготовлении их из конструкционных сталей. Последнее обстоятельство имеет значение в тех случаях, когда конструкционные стали применяются в сильно агрессивных окислительных средах. Так, например, конструкционная сталь типа хромансиль обладает достаточно высокими механическими свойствами. Однако стойкость этой стали в некоторых окислительных средах весьма незначительна. Улучшение свойств этой стали путем образования диффузионных хромовых покрытий при высоких температурах в значительной мере уменьшает прочность стали в результате длительного отжига, который имеет место при нанесении покрытий. Возникает необходимость восстановления прочностных свойств деталей, изготовленных из конструкционной стали, после образования на их поверхности хромовых покрытий. Выбор оптимальных режимов образования хромовых покрытий и условий термической обработки деталей после хромирования имеет большое значение с точки зрения защиты этих деталей от коррозии в некоторых агрессивных средах. Ниже приводятся результаты наших исследований по диффузионному хромированию стали хромансиль без существенного снижения ее механических свойств.

В табл. 97 приведен химический состав исследованной нами стали и указан химический состав данной стали согласно техническим условиям.

Таблица 97

**Химический состав стали хромансиль (30ХГСА)**

	Содержание компонентов, %				
	C	Mn	Si	Cr	S
Химический состав стали, подвергнутой исследованию . . . . .	0,35	1,21	1,27	1,17	0,03
Химический состав стали согласно техническим условиям . . . . .	0,27—0,35	0,80—1,10	0,90—1,20	0,80—1,10	0,03

В табл. 98 приведены технические условия на механические свойства и режимы термической обработки стали хромансиль; в этой же таблице приведены режимы термической обработки и механические свойства исходной стали, подвергнутой диффузионному хромированию.

Из табл. 98 видно, что исходная сталь удовлетворяет техническим условиям. Образцы из этой стали были подвергнуты диффузионному хромированию.

Таблица 98

**Механические свойства и режимы термической обработки исходной стали хромансиль**

Обработка	Температура обработки образцов, °С		Разрывное усилие, кг/мм <sup>2</sup>	
	по техническим условиям	проведенная нами	по техническим условиям	полученное нами
Нормализация . . . . .	870—890	880—890	70—90	78,3
Закалка в масло . . . . .	870—980	870—890		
Отпуск . . . . .	375—600	420—430	90—140	110

Таблица 98 (окончание)

Обработка	Относительное удлинение, %		Ударная вязкость, кг·м/см <sup>2</sup>	
	по техническим условиям	полученное нами	по техническим условиям	полученная нами
Нормализация . . . . .	12—6	11,3	—	6,1
Закалка в масло . . . . .				
Отпуск . . . . .	11—5	6	10—5	5,4

Оптимальным режимом диффузионного хромирования оказался режим нанесения хромовых покрытий при 900° в течение шести часов. Толщина хромового покрытия, нанесенного при этом режиме, была достаточной для защиты образцов от коррозии в сильно агрессивных средах.

После диффузионного хромирования образцы подвергали термической обработке и механическим испытаниям. В табл. 99 показаны результаты исследования механических свойств, а также выбранный режим термической обработки стали после хромирования.

На основании данных, приведенных в табл. 98 и 99, можно сделать вывод, что образцы, изготовленные из конструкционной стали типа хромансиль, после диффузионного хромирования и соответствующей термической обработки сохраняют удовлетворительные механические свойства наряду с высокой коррозион-

**Механические свойства и режимы термической обработки образцов из стали хромансиль после хромирования**

Образец хромансиля	Механические свойства		
	разрывное усилие, кг/мм <sup>2</sup>	относи- тельное удлинение, %	ударная вязкость, кг·м/см <sup>2</sup>
После хромирования и охлаж- дения реторты на воздухе . .	68,8	12,1	8,2
После хромирования и закал- ки образцов при 920—930° в масле, отпуск при 420—430°, с охлаждением на воздухе . .	113,8	5,5	5,8

ной устойчивостью в некоторых электролитах, благодаря нанесенным на их поверхность хромовым покрытиям.

Подобное улучшение механических свойств хромированных образцов, изготовленных из сталей разных марок, всегда может быть осуществлено путем выбора соответствующих режимов термической обработки. Это обстоятельство имеет важное значение для широкого применения метода диффузионного хромирования в инструментальном деле и в других случаях, когда по условиям эксплуатации деталей они оказываются носителями значительных напряжений.

Правильно выбранные режимы термической обработки хромированных деталей позволяют применять их в более жестких условиях механических нагрузок и коррозионного воздействия. Важное значение для практики имеет повышение износостойкости деталей. В практике изнашивание деталей происходит как при трении в среде смазывающих материалов, так и в некоторых случаях при сухом трении. Чем выше механические свойства поверхностных слоев трущихся деталей, тем более длительным будет время их работы.

Твердость поверхности деталей может быть увеличена диффузионным хромированием, поэтому изучение износостойкости диффузионных слоев хрома представляет определенный интерес.

Износостойкость диффузионных хромовых покрытий исследовалась на проволочном приборе типа ДЛ-3 и на приборе Шкода-Савина.

Износостойкость на проволочном приборе измеряли при

сухом трении закаленной проволоки о хромированную поверхность с нагрузкой, равной 2400 г.

Данные соответствующих испытаний приведены в табл. 100 и 101. В табл. 100 приведены результаты испытания износостойкости исходных и хромированных образцов на машине Шкода-Савина в зависимости от числа оборотов диска из твердого сплава при скорости вращения диска, равной 5000 об/мин [173].

В табл. 101 собраны данные испытаний износостойкости образцов на машине типа ДЛ-3 конструкции Б. В.

Дерягина и В. П. Лазарева [174]. Глубина борозды определялась на двойном микроскопе Линника по формуле:

$$h = C \cdot n,$$

где  $h$  — глубина борозды;

$C$  — цена одного деления окулярного микроскопа;

$n$  — цена делений окулярного микроскопа, отсчитываемое от горизонтальной неповрежденной поверхности до наиболее глубокой точки борозды, характеризующее относительную величину износа.

Таблица 101

Износостойкость исходных и хромированных образцов

Время испытания, мин.	Значение износостойкости	
	исходное железо	хромированное железо
1	16,5	Износа нет
3	26,0	То же
5	33,0	11,0
10	50,0	18,0

покрытиями. Повышенная износостойкость диффузионного хромового покрытия на железе обусловлена образованием в поверхностных слоях более стойкого на истирание твердого раствора хрома в железе.

Таблица 100

Износостойкость исходных и хромированных образцов в зависимости от числа оборотов диска

Число оборотов диска	Объем углубления, мм <sup>3</sup> ·1000	
	исходное железо	хромированное железо
1500	100	55
2000	132	85
2500	162	112
3000	193	139
3500	222	168

Таким образом, диффузионное хромирование можно с успехом использовать для защиты от коррозии различной аппаратуры химической промышленности, в паросиловом хозяйстве, в нефтяной перерабатывающей промышленности и других отраслях народного хозяйства.

Высокая стойкость диффузионных слоев хрома против окисляющего воздействия кислорода воздуха позволяет применить метод диффузионного хромирования для увеличения срока службы деталей, работающих при повышенных температурах.

Повышенная противокоррозионная устойчивость диффузионных слоев в сочетании с их высокой износостойкостью позволяет использовать хромовые покрытия для ряда трущихся деталей, работающих в некоторых агрессивных средах.

## § 2. ДИФФУЗИОННОЕ МОЛИБДЕНИРОВАНИЕ

Металлический молибден принадлежит к числу наиболее тугоплавких и малодеятельных в химическом отношении металлов.

Температура плавления молибдена  $2662^{\circ}$ , ат. вес. 95,95; уд. вес 10,2; коэффициент линейного расширения в интервале температур от  $0$  до  $100^{\circ}$  равен  $5,1 \cdot 10^{-6}$ .

Металлический молибден довольно широко применяется в промышленности. Проволока и лента из молибдена используются в качестве нагревательных элементов электрических печей сопротивления. Молибденовые печи позволяют создавать очень высокие температуры, однако, работают они в восстановительной атмосфере или же в вакууме. Стали, легированные молибденом, имеют повышенную стойкость против коррозионного воздействия некоторых агрессивных сред. Чистый молибден не взаимодействует с соляной, плавиковой и азотной кислотами. На воздухе при комнатной температуре молибден устойчив, однако уже при сравнительно невысоких температурах он сильно окисляется. При высоких температурах молибден взаимодействует с азотом и углеродом, образуя соответственно нитриды и карбиды молибдена.

Диаграмма состояния системы молибден — железо, по данным Таке и Мураками [175], Черткова и Сайкса [176], Магнели и Вестгина [177] и других авторов, приведена на рис. 106.

На диаграмме состояния видно, что железо и молибден образуют эвтектику при 36% Мо с темп. пл.  $1440^{\circ}$ . Область распространения  $\gamma$ -твердого раствора ограничивается содержанием около 1,5% Мо и образует узкую петлю в интервале  $906—1405^{\circ}$ . В системе железо — молибден образуются соединения  $\text{Fe}_2\text{Mo}_5$ ,  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  и  $\text{FeMo}$ , а также  $\alpha$ - $\gamma$ - $\epsilon$ - $\eta$ -твердые растворы.

Растворимость молибдена в  $\alpha$ -твердом растворе при комнат-

ной температуре составляет около 5,0% и резко возрастает при повышении температуры, достигая 34% при 1440°. Столь высокая растворимость молибдена в железе при высоких температурах, а также небольшое различие в размерах атомных диаметров железа и молибдена создают благоприятные условия для

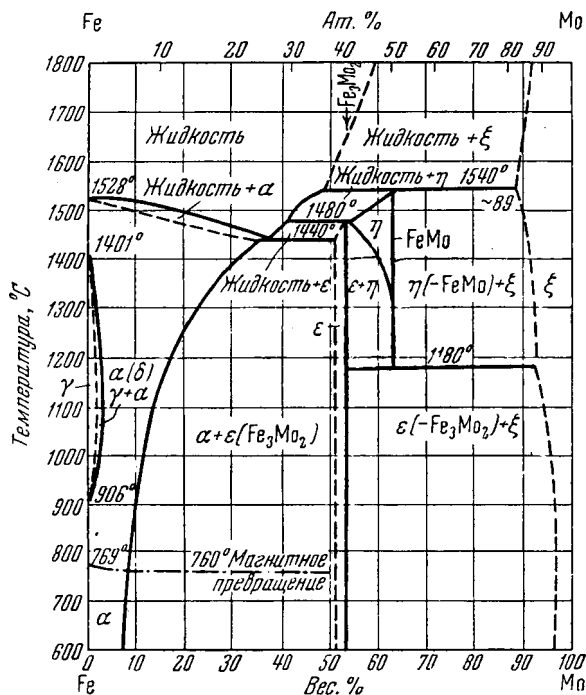


Рис. 106. Диаграмма состояния системы железо—молибден.

образования диффузионных молибденовых покрытий на поверхности железа.

Диффузионное насыщение стали молибденом проводили: Д. А. Прокошкин [177], А. Н. Минкевич [16], Н. А. Изгарышев [178] и другие исследователи.

Диффузионное молибденирование железа и стали большинство авторов осуществляли при помощи порошкообразного молибдена или ферромolibдена в водородной восстановительной атмосфере. Насыщение стали молибденом, как указывают отдельные авторы, можно осуществить и в газовой атмосфере, состоящей из смеси водорода с хлористым водородом. По данным А. Н. Минкевича [16], толщина молибденового покрытия, получаемая в газовой атмосфере, не отличается существенно от тол-

щины диффузионного молибденового слоя, образующегося в порошкообразной смеси молибдена, защищаемой от окисления, путем дополнительной упаковки загрузки в чугунную стружку.

Д. А. Прокошкин [117] указывает, что толщина диффузионного слоя молибдена уменьшается с повышением содержания углерода в покрываемом металле.

Микроструктура диффузионных молибденовых покрытий изучена недостаточно. Твердость диффузионных слоев молибдена на железе несколько увеличивается по сравнению с твердостью основного покрываемого металла.

По данным А. Н. Минкевича [16], диффузионные молибденовые покрытия повышают коррозионную стойкость покрываемого железа в некоторых агрессивных средах.

### **Толщина и структура диффузионных молибденовых покрытий**

Диффузионное насыщение поверхности железа молибденом производилось в наших исследованиях при помощи порошкообразного молибдена в водородной восстановительной атмосфере.

В состав реакционной смеси добавляли окись алюминия с целью устранения спекания молибдена и прилипания его к поверхности покрываемого металла. Реакционная смесь содержала на две весовые части молибдена одну часть окиси алюминия.

Покрываемые образцы помещали в металлические патрончики, засыпали реакционной смесью и загружали в трубчатую электрическую печь.

Нагревание загрузки, выдержка при заданной температуре и охлаждение образцов после молибденирования производились в токе водорода.

Следует указать, что после молибденирования образцов при помощи порошкообразной смеси, содержащей молибден и окись алюминия, в токе водорода наблюдались потери в весе образцов. Эти потери возрастали с повышением температуры и длительности процесса насыщения. После диффузионного молибденирования покрываемых предметов при  $1200^{\circ}$  и четырех часовой выдержке убыль в весе образцов составляла около  $3,5 \text{ мг/см}^2$ .

Измерение же размеров покрываемых образцов до и после молибденирования показывает, что заметного увеличения или уменьшения размеров в процессе образования диффузионных молибденовых покрытий не происходит. Объясняется это тем, что коэффициент диффузии железа в молибден выше, чем молибдена в железо, в результате чего порошок молибдена в большей мере насыщается железом, чем железо молибденом.



При насыщении стали молибденом структура диффузионного слоя выявляется в виде столбчатых зерен. Согласно диаграмме состояния железо и молибден образуют ряд твердых растворов. Повышенное содержание молибдена в сплавах суживает  $\gamma$ -область. Поскольку в интервале температур от 906 до 1400° железо находится в  $\gamma$ -состоянии, то, следовательно, при диффузии молибдена образуется  $\gamma$ -твердый раствор. После того как  $\gamma$ -твердый раствор насыщается молибденом, происходит перекристаллизация  $\gamma$ -фазы в  $\alpha$ -твердый раствор. Так как предель-

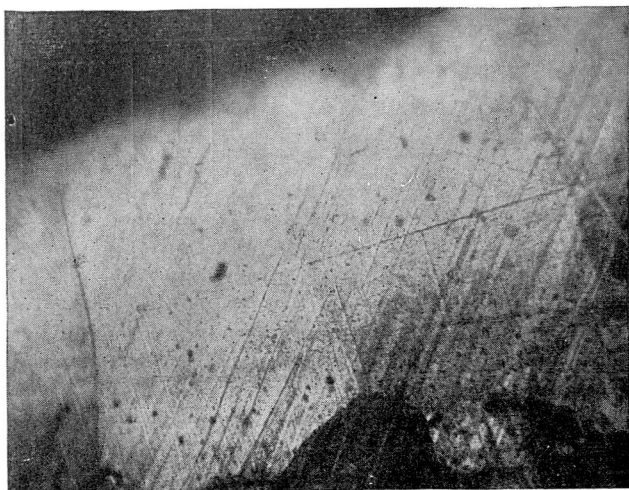


Рис. 107. Микроструктура покрытия, образующегося после диффузионного насыщения железа молибденом при 1200° в течение 2 час. Увел. 240.

ное содержание молибдена в  $\gamma$ -фазе достигается прежде всего в слоях, близких к поверхности покрываемого металла, то перестройка решетки также начинается в слоях, близких к поверхности, и постепенно распространяется в глубину диффузионного молибденового слоя с образованием столбчатой микроструктуры. Образующаяся столбчатая структура  $\alpha$ -твердого раствора молибдена в железе отделяется от основного металла линией раздела, которая хорошо выявляется при травлении металлографических шлифов концентрированным раствором соляной кислоты.

Металлографическая структура диффузионных молибденовых покрытий, образующихся при 1200° в течение двух часов, приведена на рис. 107. Травление микрошлифов производилось концентрированным раствором соляной кислоты. Шлифы фото-

графировали при 240-кратном увеличении. На photographиях отчетливо видна граница, отделяющая твердый раствор молибдена в железе от основного покрываемого металла.

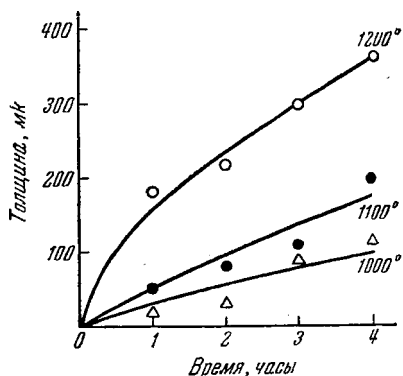


Рис. 108. Толщина диффузионных слоев в зависимости от температуры и продолжительности насыщения железа молибденом.

сения молибденового покрытия. В табл. 102 и на рис. 108 приведены данные, характеризующие эту зависимость.

Таблица 102  
Толщина диффузионных слоев молибдена (в мк) в зависимости от температуры и времени молибдирования

Время, часы	Температура, °C		
	1000	1100	1200
1	20	50	180
2	30	80	220
3	90	110	300
4	120	200	360

Толщина диффузионных слоев молибдена, образующихся на поверхности железа, зависит от температуры и продолжительности нанесения молибденового покрытия.

### Коррозия молибденовых покрытий

Молибден и сплавы на его основе обладают значительной коррозионной стойкостью в некоторых электролитах.

Таблица 103  
Коррозия молибденированных образцов в 10%-ном растворе соляной кислоты

Время, сутки	Потери веса, мг/см²	
	исходное железо	молибденированное железо
1	4,7	4,9
2	9,2	6,0
3	13,6	7,9
4	17,1	8,1
10	61,4	20,1

Д. А. Прокошкин [117], А. Н. Минкевич [16] отмечают значительную стойкость диффузионных молибденовых покрытий.

Коррозионная стойкость молибденовых покрытий изучалась нами в 10%-ном водном растворе соляной кислоты. Образцы молибденировались при 1100° в течение четырех часов. Данные соответствующих испытаний приведены в табл. 103.

Результаты коррозионных испытаний показывают, что молибденирование железных образцов несколько повышает их устойчивость против коррозии в 10%-ном водном растворе

соляной кислоты, особенно при длительной выдержке покрытых молибденом образцов в этой среде.

### 3. ДИФфуЗИОННОЕ ВОЛЬФРАМИРОВАНИЕ

Вольфрам — малодетальный в химическом отношении металл. После рения он имеет наиболее высокую температуру плавления, которая равна  $3370^{\circ}$ . Атомный вес вольфрама 183,92, уд. вес его 19,35; коэффициент линейного расширения в интервале температур от 0 до 100 составляет  $4,4 \cdot 10^{-6}$ .

Металлический вольфрам, химически стойкий при комнатной температуре, сильно окисляется при нагревании. При нагревании вольфрам легко вступает в реакцию с углеродом, образуя карбиды вольфрама, имеющие важное значение в технике. При высоких температурах вольфрам взаимодействует с азотом, кремнием и другими элементами.

Большое применение находит вольфрам в промышленности для изготовления специальных сплавов; уже небольшие добавки вольфрама значительно повышают механическую прочность конструкционных сталей. Механическая прочность вольфрама мало снижается при повышенных температурах.

Вольфрам является основной и главной легирующей добавкой быстрорежущих и самозакаливающихся сталей. Широкое применение находит вольфрам в виде карбидов вольфрама в производстве твердых сплавов.

Диаграмма состояния системы железо — вольфрам аналогична диаграмме состояния системы железо — молибден. На рис. 109 приведена диаграмма состояния железо — вольфрам по данным Арнфельдта [179], Сайкса [180] и других авторов. Железо образует с вольфрамом эвтектику с темп. пл.  $1525^{\circ}$  при содержании вольфрама в сплаве около 32%. Сплавы железо — вольфрам по сравнению со сплавами железо — молибден в интервале  $906-1400^{\circ}$  образуют  $\gamma$ -фазу. Однако растворимость вольфрама в  $\gamma$ -фазе значительно превышает растворимость молибдена. Растворимость молибдена в  $\gamma$ -железе составляет всего 1,5%, в то время как растворимость вольфрама достигает 2,5%.

Растворимость вольфрама в железе при комнатной температуре составляет около 8% и резко возрастает с температурой, достигая при  $1525^{\circ}$  33%. Достаточно высокая растворимость вольфрама в железе и небольшое различие в размерах атомных диаметров железа и вольфрама создают благоприятные условия для образования на поверхности железа диффузионных вольфрамовых покрытий.

Диффузионное вольфрамирование стали можно осуществить при помощи порошкообразного вольфрама или ферровольфрама.

Вольфрамирование стали при помощи порошка вольфрама производили И. С. Гаев [131], Д. А. Прокошкин [117], Г. Н. Дубинин [181], Грубе и Шнейдер [182] и другие авторы. При вольфрамировании в порошке вольфрама покрываемые образцы помещали в асбестовые стаканчики и засыпали измельченным вольфрамом.

Лессю [183] при вольфрамировании рекомендует помещать стаканчики с покрываемыми образцами и порошкообразным

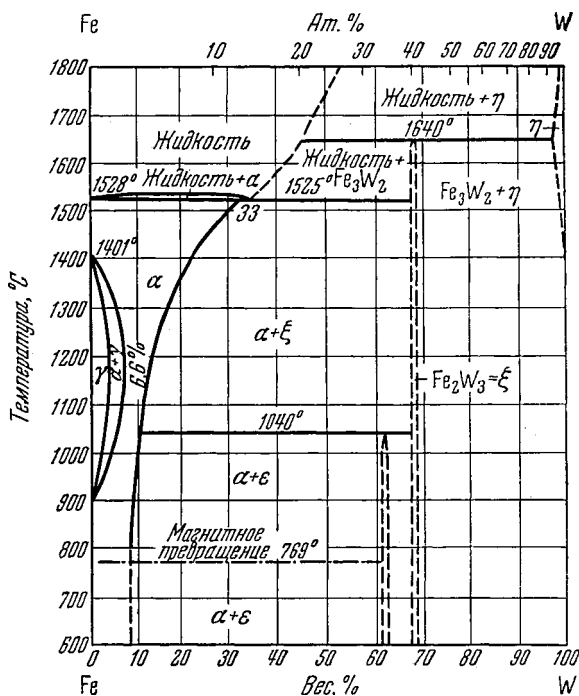


Рис. 109. Диаграмма состояния системы железо — вольфрам.

вольфрамом в другие стаканчики бóльших размеров и пространство между малым и большим стаканчиком заполнять железными или чугунными опилками. Слой железных или чугунных опилок, как подчеркивает автор, устраняет возможность окисления поверхности покрываемых образцов и наносимого вольфрама.

Г. Н. Дубинин [181] проводил вольфрамирование стали в атмосфере водорода в смеси с хлористым водородом и достигал значительного диффузионного проникновения вольфрама в глубину покрываемого железа.

Н. Н. Мокин [82] наносил вольфрамовые покрытия путем электролиза вольфрамата натрия при высоких температурах. Поскольку электролитическое осаждение вольфрама имело место при температурах выше 1000°, то осажденный на поверхности железа вольфрам диффундировал в зависимости от температуры и времени электролиза на большую или меньшую глубину внутрь покрываемого железа, образуя диффузионные вольфрамовые покрытия.

К. П. Ромадин [26] проводил диффузионное вольфрамирование в атмосфере газообразного хлора. Автор рекомендует непрерывное пропускание хлора в течение всего процесса нанесения вольфрамовых покрытий. Однако при вольфрамировании железа и стали в потоке газообразного хлора наблюдается сильное разъедание поверхности покрываемого металла и плохая воспроизводимость результатов вследствие разрушающего воздействия на основной металл газообразного хлора.

Наши опыты показали, что для нанесения диффузионных вольфрамовых покрытий в атмосфере газообразного хлора, хлором нужно лишь заполнить реакционное пространство печи. При таком методе вольфрамирования не происходит разрушения поверхности покрываемого металла и образующегося диффузионного покрытия, и наблюдается хорошая воспроизводимость результатов.

### Толщина и металлографическая структура вольфрамовых покрытий

Диффузионное вольфрамирование проводилось нами в водородной восстановительной атмосфере, а также в атмосфере хлора. Покрываемые образцы помещали в металлические патрончики, засыпали порошком вольфрама и загружали в трубчатую электрическую печь.

Таблица 104

Толщина диффузионного слоя вольфрама ( $\mu$  в  $mm$ ) в зависимости от температуры и времени вольфрамирования

Время, часы	Температура, °C							
	1000		1050		1100		1150	
	экспериментальная	расчетная	экспериментальная	расчетная	экспериментальная	расчетная	экспериментальная	расчетная
1	37	31	58	46	91	67	141	92
2	(44)	44	(65)	65	105	94	175	130
4	76	62	102	92	155	137	201	185
6	106	76	12	112	167	164	232	226

В табл. 104 и на рис. 110 приведены данные о толщине диффузионных слоев вольфрама, образующихся на поверхности железных образцов при вольфрамирании в водородной восстановительной атмосфере.

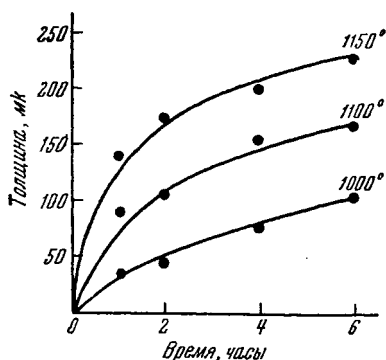


Рис. 110. Толщина диффузионных слоев вольфрама в зависимости от температуры и продолжительности вольфрамирания.

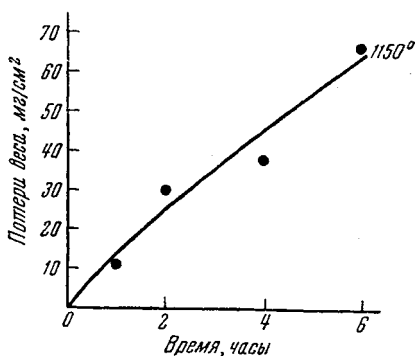


Рис. 111. Изменение веса образцов в зависимости от продолжительности диффузионного вольфрамирания при 1150°.

В табл. 104 приведены данные о толщине диффузионных вольфрамовых покрытий, полученные экспериментально и путем расчета по выведенному уравнению.

Таблица 105

Изменение веса образцов в зависимости от времени вольфрамирания при 1150°

Время, час	1	2	4	6
Потери веса, мг/см <sup>2</sup>	11,2	30,2	37,5	66,2

В табл. 104 приведены также значения толщин диффузионных вольфрамовых покрытий, вычисленных по уравнению (16). Постоянные уравнения (16) А и В были найдены по экспериментальным данным, взятым в табл. 104 в скобки.

Данные табл. 104 показывают, что между значениями толщин вольфрамовых покрытий, найденных экспериментально и путем расчета, имеет место удовлетворительное совпадение.

Процесс диффузионного вольфрамирания сопровождается уменьшением веса покрываемых образцов. В табл. 105 и на рис. 111 показаны результаты определений уменьшения веса образцов в случае их вольфрамирания при 1150° в зависимости от продолжительности процесса диффузии.

Уменьшение веса при вольфрамирании объясняется, по-

видимому, так же как и при молибденировании,— большей скоростью диффузии железа в вольфрам, чем вольфрама в железо.

Металлографическая структура диффузионных слоев вольфрама, образованных при  $1150^{\circ}$  в течение шести часов, приведена на рис. 112. Структуру вольфрамового слоя и основного



Рис. 112. Микроструктура покрытия, образующегося после диффузионного насыщения железа вольфрамом при  $1150^{\circ}$  в течение 6 час. Увел. 240.

покрываемого материала выявляли путем травления 5%-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте. Шлифы фотографировали при 240-кратном увеличении.

### **Износостойкость вольфрамовых покрытий**

Для характеристики механических свойств диффузионных слоев вольфрама изучали износостойкость вольфрамированных образцов на машине Шкода-Савина. Опытные образцы подвергали испытанию на истирание после диффузионного вольфрамирования, проведенного при  $1050^{\circ}$  в течение шести часов.

Испытание вольфрамированных образцов на износостойкость проводили при скорости вращения диска 500 об/мин и при давлении на диск нагрузки, равном 3 кг. Данные соответствующих испытаний вольфрамированных образцов на износостойкость приведены в табл. 106.

Таблица 106

Износостойкость вольфрамированных образцов в зависимости от числа оборотов диска

Число оборотов диска	Объем углубления, мм <sup>3</sup> x 1000	
	исходное железо	вольфрамированное железо
500	50	25
1000	37	27
1500	47	36
2000	58	45

Результаты испытания вольфрамированных образцов на износостойкость показывают, что вольфрамирование незначительно повышает износостойкость железа. Поверхностная микротвердость диффузионного вольфрамового покрытия на железе также

существенно не отличалась от твердости основного покрываемого металла.

Изучение коррозионных свойств вольфрамированных образцов в водных растворах соляной и серной кислот показывает, что диффузионные слои вольфрама значительно повышают стойкость железа против разъедающего воздействия водных растворов соляной и серной кислот.





## Глава XI

### ДИФФУЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ОБРАЗУЕМЫЕ МЕТАЛЛАМИ СЕДЬМОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Седьмая группа периодической системы элементов содержит в подгруппе А марганец, технеций, рений и в подгруппе В — галогены — фтор, хлор, бром и йод. С элементами подгруппы В, как известно, железо дает соединения ионного типа и они не представляют интереса с точки зрения возможности образования диффузионных покрытий. Поэтому следует рассматривать лишь элементы подгруппы А, обладающие явно металлическими свойствами.

Основные данные, характеризующие элементы подгруппы А, определяющие возможность образования диффузионных покрытий на железе, приведены в табл. 107 и на рис. 98 (стр. 161).

Таблица 107

**Основные характеристики элементов седьмой группы, определяющие  
возможность образования диффузионных покрытий на железе**

Элемент	Атомный диаметр, А	Различие атомных диаметров, %	Растворимость элемента в железе, вес. %		Образует ли элемент диффузионное покрытие
			при комнатной температуре	при высокой температуре	
Марганец . . .	2,60	2	100	100	Образует
Технеций . . .	—	—	—	—	Не известно
Рений . . . .	2,75	8,2	29,0	Не известна	„ „

Из металлов седьмой группы только марганец исследован в отношении образования диффузионных покрытий на железе, тогда как о технеции и рении экспериментальные данные отсутствуют.

Рений и технеций — мало изученные элементы. В литературе нет данных о растворимости технеция в железе, а о рении известны атомный радиус и растворимость его в железе при комнатной и повышенной температурах. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что рений может давать диффузионные покрытия.

Наибольший интерес для процесса образования диффузионных покрытий на железе представляет металлический марганец; его ат. вес 54,93; уд. вес 7,4; темп. пл. 1244°; коэффициент линейного расширения в интервале температур от 0 до 100° составляет  $22,1 \cdot 10^{-6}$ .

Металлический марганец легко растворяется в соляной и азотной кислотах, серная кислота при комнатной темпера-

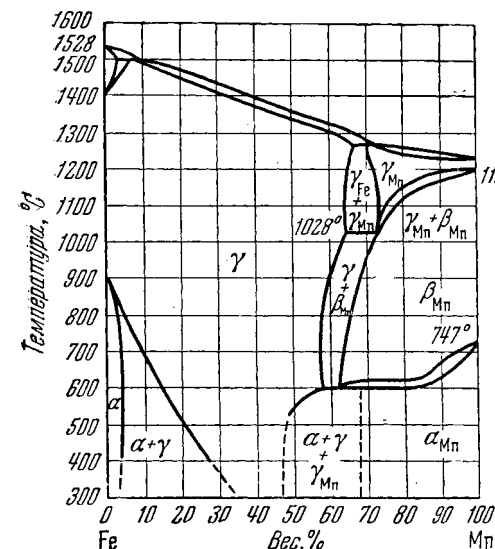


Рис. 113. Диаграмма состояния системы железо — марганец.

туре на него не действует. При высоких температурах марганец взаимодействует с азотом и углеродом, образуя, соответственно, нитриды и карбиды марганца.

С водородом марганец не вступает в реакцию. Однако он хорошо растворяет водород при повышенных температурах (при 500° в 100 г марганца растворяется 11,4 мл водорода).

Марганец широко применяется в металлургии как легирующая присадка, сообщающая сталям высокую коррозионную устойчивость и повышающая сопротивляемость стали истиранию. По данным К. М. Горбуновой [184], марганец может быть использован в качестве электролитического защитного покрытия.

Диаграмма состояния системы железо — марганец (рис. 113) довольно подробно изучалась Эйманом [185], Гейлером

[186], В. А. Немиловым и М. М. Пуцкиной [187], В. Г. Кузнецовым и Н. Н. Евсеевой [188], Тройано и Гир [189], А. Т. Григорьевым и Д. Л. Кудрявцевым [190] и другими авторами.

Сплавы системы железо — марганец образуют  $\alpha$ -твердый раствор, содержащий до 3% Мп. За областью ферритного твердого раствора (до 32% Мп) находится область  $\alpha + \gamma$ -твердого раствора, уменьшающаяся с повышением температуры и переходящая в область  $\gamma$ -твердого раствора. Содержание марганца в  $\gamma$ -твердом растворе незначительно увеличивается с ростом температуры, достигая 65% при 1250°.

В системе железо — марганец, как видно из диаграммы, не образуется каких-либо соединений. Диаграмму состояния системы железо — марганец можно разбить на несколько частей: ферритную, аустенитную область  $\alpha$ -марганца и две двухфазные области  $\alpha + \gamma$ - и  $\gamma + \alpha$ -марганец, расположенные между ними.

### § 1. ДИФфуЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ ЖЕЛЕЗА МАРГАНЦЕМ

Диффузионное насыщение поверхности железа и стали марганцем в атмосфере хлористого водорода проводил Г. Н. Дубинин [181]. Послойный анализ диффузионного слоя марганца, проведенный Г. Н. Дубининым, показал высокую концентрацию марганца в слоях, близких к поверхности покрываемого металла, и резкое падение по глубине покрытия. Автор подчеркивает, что диффузионный слой марганца не дает заметного улучшения стойкости поверхности против окисляющего воздействия кислорода воздуха при повышенных температурах. Однако испытуемые образцы после диффузионного насыщения марганцем оказались более стойкими против разъедающего воздействия водных растворов хлористого натрия и перекиси водорода.

Износостойкость стальных деталей после насыщения марганцем также повышается.

В наших работах диффузионное насыщение поверхности железа марганцем проводилось в вакууме. В качестве исходного

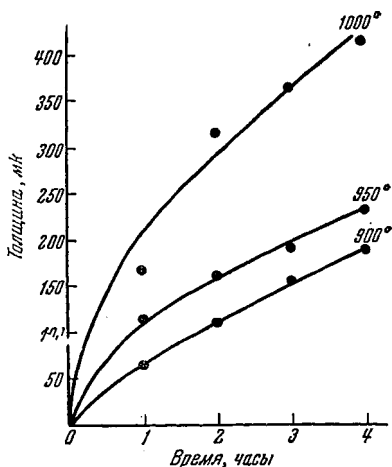


Рис. 114. Толщина диффузионных слоев марганца в зависимости от температуры и продолжительности насыщения железа марганцем.

наносимого материала был использован порошок металлического марганца. Покрываемые образцы и марганец загружали в металлические патрончики и помещали в электрическую вакуумную печь сопротивления. Разрежение в вакуумной камере создавали ротационным вакуумным насосом; оно достигало  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст.

Таблица 108

Толщина диффузионного слоя марганца (в  $\mu\text{м}$ ) в зависимости от температуры и времени насыщения

Время, часы	Температура, °C			
	800	900	950	1000
1	29,3	71,4	117,2	172,8
2	41,5	112,1	158,3	316,3
3	62,4	161,3	194,7	360,4
4	83,7	190,6	232,1	410,7

Диффузионные слои марганца наносили на поверхность образцов при разных температурах и длительности процесса.

В табл. 108 и на рис. 114 приведены данные о толщинах диффузионных слоев марганца, образующихся на поверхности железа в зависимости от режима их нанесения.

### Изменение веса и размеров образцов после насыщения их марганцем

Процесс диффузионного насыщения железа марганцем, как и многие другие процессы образования диффузионных покрытий, сопровождается изменением веса и размеров покрываемых образцов. Эти изменения зависят от режима диффузионного насыщения марганцем.

Таблица 109

Привес образцов (в  $\text{мг/см}^2$ ) в зависимости от температуры и времени диффузионного насыщения марганцем

Время, часы	Температура, °C			
	800	900	950	1000
1	2,6	6,8	10,6	15,6
2	3,7	10,1	14,3	28,7
3	5,6	14,2	17,3	32,8
4	7,3	16,6	21,8	40,5

В табл. 109 и на рис. 115 приведены данные об увеличении веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности образования диффузионных марганцевых покрытий.

В табл. 110 и на рис. 116 собраны результаты, полученные при изучении изменения размеров образцов после диффузионного насыщения их поверхности марганцем.

Эти данные показывают, что толщина образующихся диффузионных марганцевых покрытий, а также вес и размеры покры-

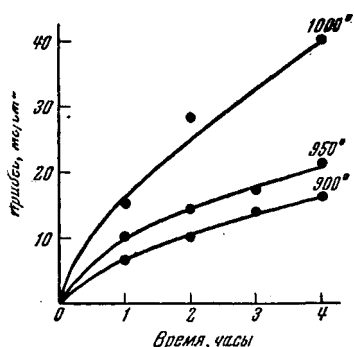


Рис. 115. Изменение веса образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного насыщения железа марганцем.

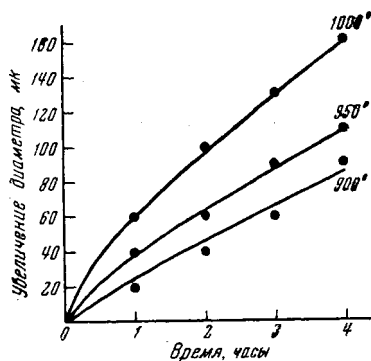


Рис. 116. Изменение диаметра образцов в зависимости от температуры и продолжительности диффузионного насыщения железа марганцем.

ваемых образцов значительно увеличиваются с ростом температуры и продолжительности процесса диффузии.

Железо после насыщения его поверхности марганцем обладает повышенной антикоррозионной стойкостью в атмосферных условиях и в водных растворах серной кислоты и хлористого натрия.

Таким образом, диффузионные марганцевые покрытия могут применяться для защиты деталей от коррозии в атмосферных условиях, а также в качестве декоративных защитных покрытий.

Таблица 110

Увеличение диаметра образцов (в мм) в зависимости от температуры и времени диффузионного насыщения марганцем

Время, часы	Температура, °C			
	800	900	950	1000
1	10	20	40	60
2	20	40	60	100
3	30	60	90	130
4	50	90	110	160

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в этой книге основы физико-химической теории образования диффузионных покрытий и экспериментальные данные о их защитных свойствах и методах нанесения на железо и сталь относятся к наиболее разработанным в настоящее время однокомпонентным покрытиям.

Установленные здесь общие закономерности процессов образования диффузионных покрытий на железе и его сплавах, по-видимому, могут быть распространены и на другие важные для техники металлы и сплавы, требующие по условиям их эксплуатации дополнительных защитных покрытий.

Наиболее широкое практическое применение находит диффузионное насыщение поверхности стали углеродом, азотом, алюминием и хромом. Следует указать, что хромирование железа и стали может быть с успехом осуществлено также и электрохимическим методом. Однако диффузионное хромирование имеет то неоспоримое и важное преимущество, что прочность сцепления покрытия, образующегося в этом процессе, с основой определяется прочностью на отрыв более мягкого металла (в данном случае железа), тогда как электрохимическое хромирование обнаруживает значительно более низкую прочность связи с основой.

Диффузионные слои хрома повышают коррозионную стойкость сталей в различных окислительных средах, в атмосферных условиях, во влажной атмосфере, в присутствии сернистого газа, углекислого газа и сероводорода. В связи с этим хромирование используется для защиты от коррозии деталей машин паросилового хозяйства, нефтяной, химической и других отраслей промышленности, особенно в тех случаях, когда высокую коррозионную устойчивость необходимо сочетать со значительной сопротивляемостью износу.

Диффузионные слои меди могут быть использованы для защиты электротехнической арматуры от коррозии, особенно

в тех случаях, когда необходимо сохранить высокую электропроводность в поверхностном слое. Диффузионные цинковые покрытия применяются при защите от коррозии деталей электротехнической арматуры, в химической и нефтедобывающей промышленности. Алюминиевые покрытия защищают железо и сталь в окислительных средах при повышенных температурах. Диффузионное силицирование и титанирование — надежное средство защиты деталей машин химической, нефтяной, судостроительной и других отраслей промышленности.

В последние годы, в связи со все возрастающими требованиями новой техники, такие однокомпонентные покрытия в некоторых случаях оказываются недостаточными для успешного решения задачи надежной защиты покрываемого металла. Возникло новое направление исследований, связанное с нанесением многокомпонентных покрытий, совмещающих в себе различные свойства, присущие каждому компоненту в отдельности [178, 191]. Так, например, известно, что хромовые покрытия на сталях значительно повышают их стойкость. Однако совмещение на поверхности хромового диффузионного покрытия с алюминиевым более надежно защищает железо и сталь в условиях повышенных температур в результате образования на поверхности металла плотного и прочного окисла  $Al_2O_3$ , который в сочетании с окислами хрома ( $Cr_2O_3$ ) оказывается весьма эффективным.

Перспективны также многокомпонентные диффузионные покрытия, содержащие в своем составе кремний, хром и некоторые другие элементы. Такого рода покрытия применяются в условиях высоких температур и сильно агрессивных сред.

Образование сплавов более сложного состава на поверхности металла можно осуществить двояким образом: либо при одновременной обработке, т. е. применяя в качестве исходного материала смесь, содержащую все наносимые металлы, либо последовательно, нанося диффузионные слои разных металлов. Метод последовательного нанесения сложных покрытий наиболее рационален и дает наилучшие по воспроизводимости результаты.

Изучение структуры и свойств таких многокомпонентных покрытий в настоящее время только начинается и сопряжено со значительными трудностями, так как в поверхностном слое защищаемого металла образуются новые фазы сложного состава и строения. Однако такое направление в решении задачи надежной защиты металла, находящегося в агрессивной среде, следует признать весьма перспективным.

---

# ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hevesy. Z. Phys., **79**, 197, 1932.
2. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1945; Введение в теорию металлов. Гостехиздат, 1948.
3. П. А. Ребиндер. Юбилейный сборник АН СССР к XXX-летию Октябрьской революции, т. 1. Изд. АН СССР, 1947, стр. 123.
4. П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман. ДАН СССР, **56**, № 7, 1947.
5. В. И. Лихтман. Усп. физ. наук, **54**, № 4, 587, 1954.
6. Б. А. Никитин. Успехи химии, **13**, № 6, 417, 1944.
7. Н. В. Агеев. Химия металлических сплавов. Изд. АН СССР, 1941; Изв. СФХА, № 8, 175, 1938; Природа химической связи в металлических сплавах. Изд. АН СССР, 1947.
8. И. И. Корнилов. Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 104, 1945; № 4, 337, 1947; № 4, 370, 1948; № 5, 449, 1949.
9. N. G. Grimm. Handb. d. Phys., **24**, 5, 446, 1927.
10. В. Юм-Розери. Структура металлов и сплавов. ОНТИ, 1938.
11. В. Г. Кузнецов. Изв. СФХА, **16**, № 4, 68, 1948.
12. Н. С. Горбунов. Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 1955.
13. И. И. Корнилов. Железные сплавы, т. 1 и 2. Изд. АН СССР, 1945 и 1951.
14. Е. М. Морозова, Э. Д. Спивак. Термическая обработка в станкостроении. Машгиз, 1949.
15. X. Bennek, В. Кох, В. Тофaute. Stahl u. Eisen, **17**, 1944.
16. А. Н. Минкевич. Химико-термическая обработка стали. Машгиз, 1950.
17. Н. С. Горбунов, И. Д. Юдин. Диффузионные хромовые покрытия. Изд. АН СССР, 1946.
18. F. C. Kelley. Trans. Am. Electrochem. Soc., **43**, 351, 1923.
19. Н. А. Изгарышев, Э. С. Саркисов. Журн. общ. химии, **22**, 321, 1939.
20. В. И. Архаров. Сталь, № 11—12, 1943.
21. Г. Н. Дубинин. Хромирование стали. Металлургиздат, 1950.
22. G. Becker, Hertel, Kaster. Z. phys. Chem., **177**, 213, 1936.
23. G. Becker, K. Dacves, F. Steinberg. Stahl u. Eisen, **61**, 289, 1941.
24. G. Laissus. Rev. de Met., **7**, 8, 9, 1935.
25. И. Е. Конторович. Металлург, № 6, 1937.
26. К. П. Ромадин. Труды Военно-Воздушной академии им. Жуковского, № 138, 1945; № 187, 1948.
27. H. Ihrig. The Iron Age, **14**, 4, 1946.
28. А. В. Рыкова. Сб. трудов ЦНИИМАШ, **11**. Машгиз, 1948.
29. М. И. Зильберфарб, Д. Б. Коган. Сб. трудов НИИХИММАШ, **11**, 1951.
30. Н. С. Горбунов, А. С. Акопджанян, Н. А. Изгарышев. ДАН СССР, **91**, 2, 1953.
31. Н. С. Горбунов, А. С. Акопджанян. Журн. прикл. химии, **28**, 655, 1956.
32. Н. Д. Томашов. Металлург, № 11, 1936.
33. С. Дешман. Научные основы вакуумной техники. ИЛ, 1950.
34. Э. С. Саркисов. Изв. АН ГрузССР, **5**, 433, 1942.
35. В. И. Прокофьев. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, т. 1. Гостехиздат, 1951.
36. А. К. Русанов. Изв. АН СССР, ОФН, № 11, 303, 1917.
37. Я. Д. Райхбаум. Заводская лаборатория, № 8, 1102, 1939; № 9, 601, 1939.
38. В. В. Недлер. Заводская лаборатория, № 7, 791, 1938.



39. R. Bauer. Aluminium, 22, 9, 1940.
40. J. Cholak. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 26, 1937.
41. Н. С. Горбунов, Ф. С. Барышанская. ДАН СССР, 37, № 9, 1942.
42. F. Malomand. Comp. Rend., 232, 3, 236, 1951.
43. А. К. Митропольский. Статистическое исчисление. Изд. Мин. высш. образования, 1952.
44. Н. С. Горбунов, И. И. Арямова, О. Г. Сельская. Труды совещания по порошковой металлургии. Киев, 1956.
45. А. И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелко-кристаллических и аморфных тел. Гостехиздат, 1952.
46. Н. А. Шишаков. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 683, 1941.
47. A. Alten. J. of Met., 6, 8, 1954.
48. R. Ruer, R. Klesper. Ferrum, 11, 259, 1914.
49. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев. Основы гальваностегии. Металлургиздат, 1953.
50. Ф. Н. Цитрин. Вестник автопромышленности, № 9, 1944.
51. E. Isaacs, G. Tammann. Z. anorg. Chem., 53, 291, 1907.
52. S. Wologdine. Rev. de Met., 3, 701, 1906.
53. A. Vegesack. Z. anorg. Chem., 52, 34, 1907.
54. U. Raydt, G. Tammann. Z. anorg. Chem., 83, 257, 1913.
55. A. Sand. Rev. de Met., 9, 78, 160, 1912.
56. A. R. Johnson, W. R. Woolrich. Trans. Am. Electrochem. Soc., 21, 561, 1912.
57. J. L. Jones. Proc. Am. Soc. Testing Materials, 15, 2, 90, 1915.
58. А. В. Смирнов. Горячее цинкование. Металлургиздат, 1953.
59. J. D. Hannah, E. L. Rhead. Inst. of Met., 30, 79, 1923.
60. W. P. Bean. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 69, 895, 1923.
61. N. B. Rutherford. Met. Ind., 30, 316, 1953.
62. O. W. Storey. Met. Chem. Eng., 14, 683, 1916.
63. М. Н. Зильберфарб, М. П. Гаретовская, Б. В. Лещенко. Сб. трудов НИИХИММАШ, 15. Машгиз, 1954.
64. R. McCulloch. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 68, 757, 1922.
65. F. Halla. Z. Electrochem., 19, 221, 1913.
66. A. Sang. Iron. Age, 79, 1552, 1907; 23, 546, 1907.
67. S. Cowper-Coles. J. Chem. Ind. Soc., 29, 399, 1909.
68. C. H. Proctor. Met. Ind., 12, 459, 1914.
69. H. Hess. Met. Chem. Eng., 16, 13, 1917; 16, 403, 1917.
70. A. S. Argulles. Chem. Abs., 11, 2147, 1916.
71. G. Osterheld. Z. anorg. Chem., 97, 32, 1916.
72. И. С. Гаев, Р. С. Соколов. Металлург, № 4, 42, 1937.
73. Д. А. Прокошкин, А. Ф. Усов. Сб. трудов Моск. ин-та стали, т. XIII. Металлургиздат, 1939.
74. В. А. Парфенов. Металловедение и обработка металлов, № 3, 17, 1956.
75. Н. Т. Гудцов, Г. Н. Дубинин. Изв. АН СССР, ОТН, 4, 1951.
76. F. Wever, A. Müller. Mitt. Kais-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, 11, 193, 1930.
77. Н. П. Чижевский. Журн. Русск. металлург. общ-ва, № 1, 533, 1915.
78. G. Hannesen. Z. anorg. Chem., 88, 257, 1914.
79. Н. П. Чижевский, А. Герт. Журн. Русск. металлург. общ-ва, № 4—6, 1915.
80. Фещенко-Чоповский. Журн. Русск. металлург. общ-ва, № 2, 1928.
81. G. Laissus. Rev. de Met., № 10, 1927.
82. Н. Н. Мокин. Изв. Сибирского ин-та металлов, № 1, 4, 1934.
83. А. А. Говоров. Вестн. машиностроения, № 7—8, 1944.

84. М. М. Хрущов, Е. С. Беркович. Микротвердость, определяемая методом вдавливания. Изд. АН СССР, 1943.
85. Н. С. Курнаков, Г. Г. Уразов, А. Т. Григорьев. *Z. anorg. Chem.*, 125, 207, 1922.
86. A. G. C. Gwyer, H. W. Phillips. *J. Inst. Met.*, 38, 35, 1927.
87. N. W. Ageew, O. J. Vher. *J. Inst. Met.*, 44, 84, 1930.
88. Ф. Г. Никонов. Сб. трудов НИИМАШ, 4, 1932.
89. В. Н. Хорохонов. Алитирование литейного инструмента. Оборонгиз, 1940.
90. М. С. Григоренко, Д. М. Волошко. Бюллетень ЦНИИЧЕРМЕТ, № 13, 1946.
91. В. А. Плотников, Н. Н. Грацианский, К. П. Маковец. Вестн. металлопромышленности, № 3, 1934.
92. Д. О. Славин, Н. И. Москвин. Сб. трудов НИИХИММАШ, № 6, 1950.
93. Н. И. Ларин. Алитирование. Гизместпром, 1947.
94. С. В. Греков. Алитирование как средство предохранения стали от окисления при высоких температурах. ИТЭИН, 1940.
95. Н. А. Минкевич. Вестн. металлопромышленности, № 1, 2, 1927.
96. О. И. Вер, Н. В. Агеев. Труды Ин-та металлов, № 7, 1930.
97. И. Ф. Зудин. Вестн. машиностроения, № 2—4, 1942; № 4—5, 1945.
98. В. И. Просвирин, И. Ф. Зудин. Твердое алитирование. ИТЭИН, 1940.
99. Н. А. Минкевич, И. Ф. Зудин. Вестн. металлопромышленности, № 8, 1939.
100. П. А. Рождественский. Сталинец-65, № 9—10, 1939.
101. А. И. Баранов, В. В. Пропастина. Производство алитированных коллекторов. Оборонгиз, 1942.
102. Ю. М. Лахтин. Диффузионная металлизация. Машгиз, 1949.
103. В. И. Просвирин, И. Ф. Зудин. Повышение жароупорности железуглеродистых сплавов алитированием. Машгиз, 1944.
104. А. М. Борздыка. Сталь, № 7—8, 1943.
105. Н. А. Изгарышев, Э. С. Саркисов. ДАН СССР 27, № 5, 1940.
106. R. Grahm. Ам. патент 2664873, 1954.
107. Н. А. Минкевич. Курс термической обработки стали. Машгиз, 1935.
108. И. Е. Конторович. Термическая обработка стали и чугуна. Металлургиздат, 1950.
109. А. П. Гуляев. Металловедение. Оборонгиз, 1956.
110. Т. Микаками. Rep. Tôhoku Univ., 10, 79, 1921.
111. Н. С. Курнаков, Г. Г. Уразов. *Z. anorg. Chem.*, 123, 92, 1922.
112. J. L. Naughton, M. L. Becker. *J. Iron Steel Inst.*, 121, 315, 1930.
113. М. К. Циглер. Изв. Варшавского политехнического ин-та, № 1—2, 39, 1908.
114. A. Fry. *Stahl u. Eisen*, 43, 27, 1039, 1923.
115. С. А. Погодин, Е. А. Лившиц. Труды Ин-та металлов, 14, 187, 1931.
116. Т. Я. Дуева. Сб. трудов ЦНИИМАШ, 16—17. Машгиз, 1937.
117. Д. А. Прокошкин. Химическая и термическая обработка стали. Сб. Трудов ин-та стали. Metallurgizdat, 1938.
118. М. Г. Буцник. Сталь, № 7—8, 1941.
119. Н. С. Горбунов, А. С. Акопджанян. Журн. прикл. химии, 28, 658, 1956.
120. А. Н. Минкевич, А. М. Борздыка. Химико-термические методы повышения жаростойкости и кислотоупорности стали. ИТЭИН, 1944.
121. O. Kowalke. *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 31, 205, 1917.

122. M. Phirson. Machinery, 65, 571, 1944.
123. W. Hashimoto. Stahl u. Eisen, 30, 127, 1918.
124. J. Stuart. Mechanical World, 110, 274, 1941.
125. S. Listman. Stahl u. Eisen, 43, 1560, 1929.
126. Г. В. Акимов. Металлы и сплавы в химическом аппаратостроении. Госиздат, 1931.
127. Ф. Ф. Химушин. Нержавеющие, кислотоупорные и жароупорные стали. Metallurgizdat, 1945.
128. И. Я. Клинов. Коррозия химической аппаратуры и коррозионно-стойкие материалы. Госхимиздат, 1950.
129. J. Lamort. Ferrum, 11, 225, 1913.
130. L. Guillet. Rev. de Met., 1, 506, 1900.
131. И. С. Гаев. Metallurg, № 10, 19, 1934.
132. G. Laissus. Rev. de Met., 24, 764, 1927.
133. С. Ф. Юрьев. Азотирование стали и ее применение в автотракторостроении. ОНТИ, 1938.
134. И. Е. Конторович. Азотирование стали и свойства азотированного слоя. ОНТИ, 1938.
135. Ю. М. Лахтин. Физические основы процесса азотирования. Машгиз, 1948.
136. R. Fogel, G. Tammann. Z. anorg. Chem., 58, 79, 1908.
137. F. Wever, W. Jellinghaus. Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, 12, 317, 1930.
138. G. Laissus. Rev. de Met., 24, 474, 1927.
139. Н. М. Воронов. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1369, 1937.
140. H. Eggers, W. Peters. Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, 20, № 15, 199, 1938.
141. K. Genders, R. Harrison. J. Iron Steel Inst., 140, № 11, 29, 1939.
142. W. Jellinghaus. Z. anorg. Chem., 228, 362, 1935.
143. R. Genders, R. Harrison. J. Iron Steel Inst., 134, 173, 1936.
144. В. А. Нemiлов, Н. М. Воронов. Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 905, 1938.
145. K. Friedrich. Metallurgie, 4, 129, 1907.
146. P. Oberhoffer, A. Gallaschik. Stahl u. Eisen. 43, 398, 1923.
147. G. Hägg. Z. Kristallogr., 68, 470, 1928.
148. F. Wever, W. Jellinghaus. Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, 13, 107, 1931.
149. E. C. Bein, W. Griffiths. Trans. Am. Inst. Min. Metallurg. Eng., 75, 166, 1928.
150. Н. Н. Курнаков, Н. И. Коренев. Изв. СФХА, 9, 85, 1936.
151. Bergmann. DRP, 67113, 9/II 1945.
152. G. Laissus. Rev. de Met., 23, 155, 1926.
153. В. Н. Николаев. Коррозия металлов. Сб. трудов под ред. Н. А. Изгарышева. Машгиз, 1932.
154. Marshall. Ам. патент 18533669, 1932.
155. Н. С. Горбунов. Термохромирование стальных и чугуновых изделий. ИТЭИН, 1944.
156. F. C. Keley. Trans. Am. Electrochem. Soc., 43, 351, 1923.
157. Trenzen. Швейцарский патент 182968, 1936.
158. В. И. Архаров. Газовое хромирование. Изд. УФАН СССР, 1945.
159. Н. С. Горбунов. Вакуумный метод термохромирования. Изд. АН СССР, 1955.
160. Н. С. Горбунов. Труды совещания по микротвердости. Изд. АН СССР, 1950.
161. К. Смителлс. Газы и металлы. Metallurgizdat, 1940.
162. W. Machy. Korrg u. Met., № 11—12, 377, 1936.
163. Монипенни. Нержавеющее железо и сталь. Машгиз, 1932.

164. Wright. The book of the stainless stell. 1936.
  165. Г. В. Акимов. Основы учения о коррозии и защите металлов. Металлургиздат, 1946.
  166. В. О. Крениг. Коррозия металлов. ОНТИ, 1936.
  167. R. A. Hatfield. J. Iron. Steel. Inst., **115**, 483, 1927.
  168. E. Scheil, E. H. Schulz. Archiv Eisenhüttenwesen, **6**, 115, 1931.
  169. A. Schepers. Stahl u. Eisen, **52**, 511, 1932.
  170. R. L. Pickett, W. P. Wood. Trans. Am. Soc. Met., **22**, 347, 1934.
  171. Э. С. Саркисов. Сталь, № 3—4, 1943.
  172. Г. Н. Дубинин. Газовое хромирование, ИТЭИН, 1946.
  173. Н. С. Горбунов, В. П. Лазарев. ДАН СССР, **86**, 345, 1952.
  174. Б. В. Дерягин, В. П. Лазарев. Труды 2-й конференции по трению и износу в машинах. Изд. АН СССР, **1**, 77, 1947.
  175. F. Takei, T. Murakami. Trans. Am. Soc. Stl. Treat, **16**, 339, 1929.
  176. E. P. Chartkoff, W. P. Sykes. Stahl u. Eisen, **50**, 1004, 1930.
  177. A. Magneli, A. Westgren. Z. anorg. Chem., **238**, 268, 1938.
  178. Н. А. Изгарышев. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1941.
  179. H. Arnfelt. Iron Steel Inst., **17**, 1, 1928.
  180. W. P. Sykes. Trans. Am. Inst. Min. Eng., **73**, 968, 1926.
  181. Г. Н. Дубинин. Повышение долговечности машин. Сб. статей под ред. М. М. Хрушова. Изд. АН СССР, 1956.
  182. G. Grube, K. Schneider. Z. anorg Chem., **168**, 17, 1927.
  183. G. Laissus. Rev. de Met., **35**, 27, 1938.
  184. К. М. Горбунова. Журн. прикл. химии, **17**, № 11—12, 581, 1944.
  185. E. Ehma. Z. phys. Chem., **8**, 81, 1930.
  186. M. L. Gayler. J. Iron Steel Inst., **128**, 293, 1933.
  187. В. А. Немилов, М. М. Пуцкина. Журн. прикл. химии, **12**, № 12, 398, 1939.
  188. В. Г. Кузнецов, Н. Н. Евсеева. Журн. прикл. химии, **12**, № 12, 406, 1939.
  189. A. R. Froiano, P. McGnire. Trans. Am. Soc. Met., **31**, № 2, 340, 1943.
  190. А. Т. Григорьев, Д. Л. Кудрявцев. Изв. СФХА, **19**, 476, 1949.
  191. Н. А. Изгарышев, Э. С. Саркисов. Журн. общ. химии, **8**, № 9, 830, 1938.
  192. Н. С. Горбунов, А. Г. Латухова. Журн. прикл. химии, **30**, 81, 1957.
-

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5
Глава I. Физико-химические условия образования диффузионных покрытий . . . . .	11
Глава II. Методы образования диффузионных покрытий . . . . .	18
§ 1. Образование диффузионных покрытий в расплавленных средах . . . . .	18
§ 2. Образование диффузионных покрытий в газообразной восстановительной атмосфере . . . . .	19
§ 3. Образование диффузионных покрытий при применении шихты с добавкой хлористого аммония . . . . .	24
§ 4. Образование диффузионных покрытий в атмосфере газообразного хлора . . . . .	26
§ 5. Образование диффузионных покрытий в вакууме . . . . .	30
§ 6. Водородно-вакуумный метод образования диффузионных покрытий . . . . .	41
Глава III. Определение коэффициентов диффузии хрома в железе спектральным методом и методом меченых атомов . . . . .	43
Глава IV. Рентгенографический и электронографический анализ диффузионных покрытий . . . . .	54
§ 1. Введение . . . . .	54
§ 2. Результаты рентгенографического исследования хромовых покрытий на железе . . . . .	59
§ 3. Результаты электронографического исследования хромовых покрытий на железе . . . . .	63
§ 4. Результаты исследования других покрытий на железе . . . . .	70
Глава V. Диффузионные покрытия, образуемые металлами первой группы периодической системы . . . . .	<u>75</u>
§ 1. Диффузионное меднение . . . . .	77
§ 2. Диффузионное золочение . . . . .	83
Глава VI. Диффузионные покрытия, образуемые металлами второй группы периодической системы элементов . . . . .	88
§ 1. Диффузионное цинкование . . . . .	89
§ 2. Диффузионное насыщение железа бериллием . . . . .	101

Глава VII. Диффузионные покрытия, образуемые элементами третьей группы периодической системы . . . . .	107
§ 1. Диффузионное борирование . . . . .	108
§ 2. Диффузионное насыщение стали алюминием . . . . .	117
Глава VIII. Диффузионные покрытия, образуемые элементами четвертой группы периодической системы . . . . .	124
§ 1. Диффузионное силицирование . . . . .	125
§ 2. Диффузионное титанирование . . . . .	137
Глава IX. Диффузионные покрытия, образуемые элементами пятой группы периодической системы . . . . .	143
§ 1. Диффузионное насыщение железа ванадием . . . . .	145
§ 2. Диффузионное насыщение железа ниобием . . . . .	149
§ 3. Диффузионное насыщение железа танталом . . . . .	153
§ 4. Диффузионное насыщение железа мышьяком . . . . .	157
Глава X. Диффузионные покрытия, образуемые металлами шестой группы периодической системы . . . . .	163
§ 1. Диффузионное хромирование . . . . .	164
§ 2. Диффузионное молибденирование . . . . .	184
§ 3. Диффузионное вольфрамирование . . . . .	189
Глава XI. Диффузионные покрытия, образуемые металлами седьмой группы периодической системы . . . . .	195
§ 1. Диффузионное насыщение железа марганцем . . . . .	197
Заключение . . . . .	200
Литература . . . . .	202

Николай Степанович Горбунов  
Диффузионные покрытия на железе и стали

\*  
Утверждено к печати Институтом физической химии  
Академии наук СССР

\*  
Редактор издательства Н. Г. Егоров  
Технический редактор Т. П. Поленова

\*  
РИСО АН СССР 21—22В. Сдано в набор 1/III 1958 г. Подписано к печати 9/VII 1958 г.  
Формат бум. 60×92<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 13. Уч.-изд. л. 11,9. Тираж 4000. Т-06367. Изд. № 2582.  
Тип. зак. 233  
Цена 9 р. 30 к.

Издательство Академии наук СССР Москва, Б-64, Подсосенский пер., 21

2-я тип. изд. АН СССР Москва, Г-99, Шубинский пер., д. 10



9 руб. 30 коп.

Д1  
10033