

В. И. ПРОСВИРИН и И. Ф. ЗУДИН

993
71282

**ПОВЫШЕНИЕ ЖАРОУПОРНОСТИ
ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ
АЛИТИРОВАНИЕМ**

МАШГИЗ
1944

В. И. ПРОСВИРИН
Доктор технических наук

и

И. Ф. ЗУДИН
Кандидат технических наук

9 83
282

ОБЯЗАТЕЛЬНО
КОНТРОЛЬ

ПОВЫШЕНИЕ ЖАРОУПОРНОСТИ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ АЛИТИРОВАНИЕМ

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
30	Табл. 8 в графах „зона 1“ и „зона 3“	Al	Alb α = Fe	Издательст.
39	Табл. 16 в графе „%“ 5 стр. сверху	44	49	Автора
	8 „ „	30	49	„
39	Табл. 16 в графе „Стоимость алитирования...“ 3 стр. снизу	5440	2440	„
44	21 снизу	69%	89%	„

Просвирина и Зудина. Зах. 1016.

НКТП СССР
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва 1944 Ленинград

45-7996



ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
I. Способы алитирования	5
Калоризация стали	5
Алитирование стали	5
Алитирование по способу Мекера	6
Алитирование в расплавленном алюминии	6
Газовое алитирование по способу Мартина	6
Плакировка стали алюминием	7
Покрытие алюминием по способу Шоопа	7
Электролитическое покрытие в расплавленных солях	7
Цементация пастой или обмазка изделия алюминиевой пудрой, связанной органическим материалом	8
II. Краткая характеристика алитированного слоя	9
III. Процессы алитирования. Свойства диффузионных слоев	12
Исходный материал	12
Условия проведения опытов	13
Методика изучения диффузионного слоя	13
Схема исследования	14
Изучение свойств сплавов	14
Влияние температуры алитирования на характер распределения алюминия в диффузионном слое	19
Влияние продолжительности процесса алитирования	22
Металлографический анализ алитированного слоя	25
Рациональный выбор диффузионной смеси для практического алитирования	30
Скорость диффузии алюминия при алитировании в смесях оптимального состава	31
Скорость диффузии алюминия при отжиге алитированных образцов	31
Хрупкость алитированного слоя	33
Жароупорность алитированных образцов в различных средах	34
Сводная характеристика алитирующих смесей	36
Ослабление активности смеси при длительном алитировании	37
Алитирование чугуна	37
Стоимость процесса алитирования в различных твердых смесях	38
IV. Практические приемы алитирования	39
Подготовка и упаковка изделия для алитирования	39
Изготовление алитированных железных электронагревателей	41
Алитирование пароперегревательных и обдувочных труб	48
Алитирование чугунных колосников	51
Алитирование различных деталей	53
V. Комбинированное (газовое) алитирование	55
Общая часть	55
Поверхностная твердость алитированных образцов	57
Испытание алитированных образцов на жаростойкость	58
VI. Инструкция по алитированию стальных и чугунных изделий	59
Заключение	61
Литература	63

ПРЕДИСЛОВИЕ

Окисление металлов при их нагреве с давних пор приносит промышленности убытки, однако явление это в достаточной мере могло быть учтено лишь с развитием техники.

Потери металлов от окисления их при высоких температурах были особенно велики до освоения специальных жаростойких сталей и сплавов. С развитием техники применения высоких температур особо остро стал вопрос о предохранении от окисления деталей, механизмов и отдельных агрегатов; изготавливать их стали из хромистых, хромоникелевых и других жаростойких сплавов. Но сплавы эти весьма дороги, а поэтому в борьбе с окислением часто прибегают к созданию поверхностного жаростойкого слоя обыкновенной стали. Для этой цели используют алюминий, насыщая им поверхностный слой железных, стальных и чугунных изделий. В США этот способ называется „калоризацией“, в Европе и у нас в СССР — „алитированием“.

Особенный интерес представляет алитирование железа, стали и чугуна как материалов, чаще всего используемых для различных конструкций. Алитированное железо относительно дешево, так что на некоторых электростанциях даже обычные колосники подвергают процессу алитирования. Опыт показывает, что такие колосники при температуре до 800° служат значительно дольше обычных. Особенно эффективным оказалось применение алитирования для топливников газогенераторных автомашин, пиролизных и нитроцементационных реторт, коллекторов, труб для экономайзеров, труб для крекинг-процесса и обдувочных цементационных ящиков, разливочных ковшей и оболочек для электротиглей.

По нашим производственным данным и исследованиям стойкость алитированных изделий (ящики, чехлы для термопар,

*

печная арматура, тигли для ванн и т. п.) во время работы при высоких температурах превышает стойкость неалитированных изделий:

при работе до 800° в 20—15 раз,
" " " 900° в 10—
" " " 950° в 5 раз.

В последнее время у нас в СССР в результате работ ЦНИИТМАШ и Академии Наук получил распространение способ алитирования или хромоалитирования проволоки. Алитированная железная проволока применяется для бытовых нагревательных приборов и различных лабораторных и промышленных печей, где требуется температура порядка 600—800°.

1. СПОСОБЫ АЛИТИРОВАНИЯ

Калоризация стали

Процесс калоризации стали (I, 1—16¹) впервые разработан в США. Заключается он в следующем.

Изделия помещаются в жароупорную реторту с соответствующей смесью и в течение нескольких часов нагреваются в атмосфере азота или водорода или же какого-либо другого газа, предохраняющего смесь и изделия от окисления. Наиболее широко применяют следующий состав смеси для стали: 49% Al (порошок или пудра), 49% Al₂O₃ и 2% NH₄Cl.

Изделия обычно помещаются во вращающуюся реторту, в которую засыпается активная цементующая смесь.

Значение составных частей смеси следующее.

Алюминиевая пудра (или порошок) является основной частью смеси как источник питания стали алюминием. Глинозем предохраняет частицы алюминиевого порошка или пудры от спекания и сплавления. Хлористый аммоний вытесняет воздух из реторты и создает неокислительную атмосферу, а также обеспечивает образование AlCl₃, который, диссоциируя, способствует образованию обменных реакций с выделением активного алюминия.

Процесс ведется при температуре 900—950°. В зависимости от назначения алитированных изделий, глубину алитирования доводят от 0,1 до 1 мм.

Алитирование стали

В основном процесс алитирования стали (I, 1—16) совпадает со способом калоризации, но ведется он, согласно некоторым литературным данным, при более высокой температуре (1050—1080°); при этой же температуре изделия выдерживаются после прогрева их в стационарных шамотовых ретортных трубах от 6 до 15 час. При этом алюминий диффундирует в металл на глубину от 0,6 до 1,65 мм (соответственно выдержке) и концентрация его у поверхности достигает ~25% Al.

Смесь состоит из 35—50% Al в виде пудры и из 65—50% обожженной белой порошкообразной глины (хлористый аммоний

¹ Цифры в скобках указывают соответствующие номера списка использованной авторами литературы (помещен в конце брошюры).

в смесь не вводится). Для повторного использования смесь отсеивают, дробят и добавляют к ней 5—10% алюминиевой пудры. При этом процессе не требуется азота или водорода для поддержания неокислительной атмосферы.

Алитирование по способу Мекера

При этом способе (I, 1—16) не требуется водорода, а дорогостоящий алюминиевый порошок (пудра) заменяется порошком Fe—Al сплава (с содержанием 40—50% Fe) с добавкой 0,5% NH_4Cl

Очищенные стальные изделия плотно упаковываются с этой смесью в железный или жароупорный ящик и нагреваются в пламенной печи до 900—1000°. Алюминий диффундирует в металл и, кроме того, тонким слоем наплавляется на поверхности изделий. При дальнейшем отжиге изделий они теряют свой белый блеск, принимая матовосерый или кирпичный цвет.

Процесс алитирования изучался Вер и Агеевым (Институт металлов). В результате проведенных ими экспериментов авторы пришли к следующим выводам.

Наилучшие результаты по глубине алитирования дает следующий состав смеси: 49% порошка сплава Fe—Al + 49% Al_2O_3 + 2% NH_4Cl ; наилучшая температура алитирования — в пределах 900—1000°; выдержка при алитировании — в течение 4—25 час. (в зависимости от предъявляемых требований к жаростойкости стали).

Алитирование в расплавленном алюминии

При этом способе (II, 17, 18) цементация стальных изделий производится в ваннах с расплавленным сплавом Al—Fe („dip-process“ — процесс погружения).

Сущность процесса (введен в США Дентсайзенем) заключается в выдержке стальных изделий в ванне с расплавленным алюминием, насыщенным железом. На основе своих исследований Ф. Г. Никонов рекомендует для этого процесса применять следующий сплав: 92—94% Al и 6—8% Fe при рабочей температуре 750—800°; выдержка изделия в сплаве 45—60 мин., не считая времени, потребного на прогрев изделия, и последующий отжиг изделия 1,5 часа при 1100—1150°, после чего достигается глубина цементации в 1 мм. Сплав указанного состава рекомендуется с целью предупредить сильное разъедание изделий расплавленным алюминием.

По сравнению с калоризацией одним из недостатков процесса является невозможность предупредить образование на поверхности изделий хрупкого соединения FeAl_3 ; это соединение разлагается лишь при последующем длительном отжиге. Другой недостаток — малая устойчивость стальных тиглей, в которых расплавляют алюминий.

Газовое алитирование по способу Мартина

Этот способ (III, 19—24) заключается в цементации изделий летучей солью алюминия AlCl_3 . Устройство для цементации состоит из реторты, один конец которой нагревается до 600°, и

здесь помещается смесь следующего состава: 45% чистого алюминия в пудре или порошке, 45% Al_2O_3 и 10% NH_4Cl ; второй конец реторты нагревается на 900—1000°; в этом конце реторты помещаются цементуемые стальные изделия. Через реторту циркулирует водород вместе с парами AlCl_3 в направлении от смеси к изделиям.

При этом процессе протекает реакция $\text{Fe} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2$ с последующей диффузией алюминия в железо и удалением FeCl_2 в газообразном состоянии.

Плакировка стали алюминием

За последнее время в заграничной практике широко применяется алитированное железо из феррана (железо, покрытое алюминием по методу плакировки). Сущность процесса (IV, 25—28) состоит в том, что покрытые алюминием листы железа в виде пакетов прокатываются на стане, в результате чего обеспечивается приставание алюминия к железу. Последующий отжиг приводит к углубленной диффузии алюминия в железо.

Существуют два способа плакировки — горячий и холодный. Первый способ производится при температурах 420—450°, второй — при комнатной температуре. Горячий процесс более удобен; так как требует меньшего давления в прокатных валках. Алюминий при температуре от 500 до 600° образует хрупкое соединение FeAl_3 .

Процесс плакировки применяется при обработке полосовой и листовой малоуглеродистой стали.

Покрытие алюминием по способу Шоопа

Покрытие поверхности стальных изделий распыленным алюминием по способу Шоопа (V, 29—31) на толщину 0,25—0,5 мм, нанесение затем слоя жидкого стекла и последующий отжиг при 950—1000°, создающий диффузию алюминия в железо, в ряде случаев оказывается менее эффективным, чем калоризация и алитирование.

Частицы расплавленного алюминия при распылении успевают покрыться тонким слоем окиси алюминия, вследствие чего при отжиге затрудняется процесс диффузии алюминия. Кроме того, нанесенный слой алюминия оказывается достаточно пористым и кислород может проникать через него к внутренним частям изделия. В результате защищенные этим способом стальные изделия показывают достаточную жароупорность лишь до 800°.

В последнее время мы ввели в практику покрытие шоопированной поверхности до отжига изделий слоем жидкого стекла. Это в известной степени препятствует прониканию кислорода к поверхности изделий, в связи с чем и жароупорность их повышается до 850°.

Электролитическое покрытие в расплавленных солях

По этому способу (VI, 32) покрытие металлических изделий производится в расплавленной смеси, состоящей из трех частей по весу AlCl_3 и одной части NaCl или двух частей AlCl_3 и двух

частей NaCl при температуре 200—250°. Применяется постоянный ток до 1 а/дм²; анодом служит алюминиевая ванна, катодом — железное изделие.

Цементация пастой или обмазка изделия алюминиевой пудрой, связанной органическим материалом

Защитное действие таких покрытий начинает ослабевать уже с 600°.

Этот способ (VII, 34) мало разработан и требует экспериментальной проверки.

Существующие литературные данные о приведенных выше различных способах алитирования не достаточны для применения этих способов в производственных условиях. Кроме того, осуществление их встречает целый ряд трудностей, не говоря уже о том, что в литературе нет подробного описания технологии процесса алитирования.

Способ калоризации (США) имеет тот недостаток, что используемая при этом способе активная смесь состоит из чистого алюминиевого порошка (или пудры) NH₄Cl с применением водорода. Необходимость расходования дорогостоящего чистого алюминия и водорода несколько ограничивает широкое распространение процесса калоризации.

При алитировании из смеси исключаются NH₄Cl и водород, чем достигается некоторое упрощение в технологии по сравнению со способом калоризации. Однако и процесс алитирования из-за применения алюминия в порошке или в пудре тоже является дорогостоящим.

По способу Мекера применяется FeAl, выплавляемый на чистом алюминии с добавкой NH₄Cl; технология упаковки более упрощена, чем та, которая имеет место при калоризации. Однако имеющиеся в литературе практические данные по этому процессу крайне недостаточны.

Газообразное и электролитическое алитирование и обмазка пастой требуют дополнительных исследований и в практике еще не применяются.

Процесс алитирования в расплавленном чистом алюминии, разработанный Деятсайзенем в 1913 г. и значительно доработанный и углубленный исследователем Ф. Г. Никоновым (ЦНИИТМАШ), позволяет применять более дешевый сплав Al—Fe (с содержанием 92—94% Al, 6—8% Fe). Этот способ более прост и экономичен, однако, он не получил широкого производственного распространения по целому ряду следующих причин: а) наличие хрупкой составляющей диффузионного слоя; б) местное налипание алюминия на поверхности обрабатываемых изделий; в) неравномерность насыщения по глубине слоя; г) небольшая стойкость рабочих ванн, что приводит к производственным авариям.

Анализируя и экспериментально проверяя все существующие способы алитирования, мы убедились, что наиболее жизненным и практически приемлемым в производствен-

ных условиях каждого завода является способ твердого алитирования с применением порошков сплавов Fe—Al.

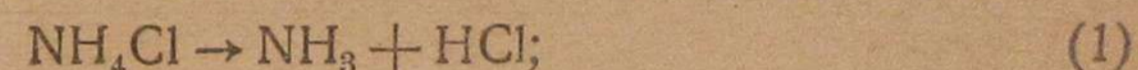
Когда в ЦНИИТМАШ были поставлены первые опыты в этом направлении, то оказалось, что для практической реализации нового способа необходимо провести предварительные исследования. Наряду с широким исследованием процесса алитирования мы поставили перед собой следующие задачи:

- 1) заменить дорогостоящий чистый алюминий;
- 2) сократить до минимума содержание нашатыря (NH₄Cl);
- 3) не применять в качестве инертных газов водород, аргон и т. п.

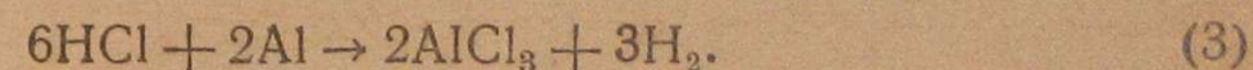
II. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛИТИРОВАННОГО СЛОЯ (VIII, 35—50)

Широкое распространение нашел способ алитирования смесью порошков Al, FeAl и NH₄Cl с какими-либо инертными добавками (например с окисью алюминия, с шамотом, с песком). Химизм этого процесса можно представить в следующем виде.

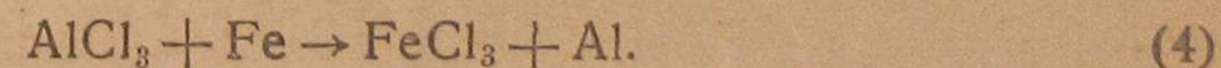
Нашатырь (NH₄Cl), находящийся в смеси, разлагается при высоких температурах на NH₃ и HCl:



Хлористый водород хлорирует Al (или FeAl):



В дальнейшем процесс насыщения алюминием протекает так же, как и в среде паров летучей соли AlCl₃. Реакция взаимодействия железа и AlCl₃ происходит следующим образом:

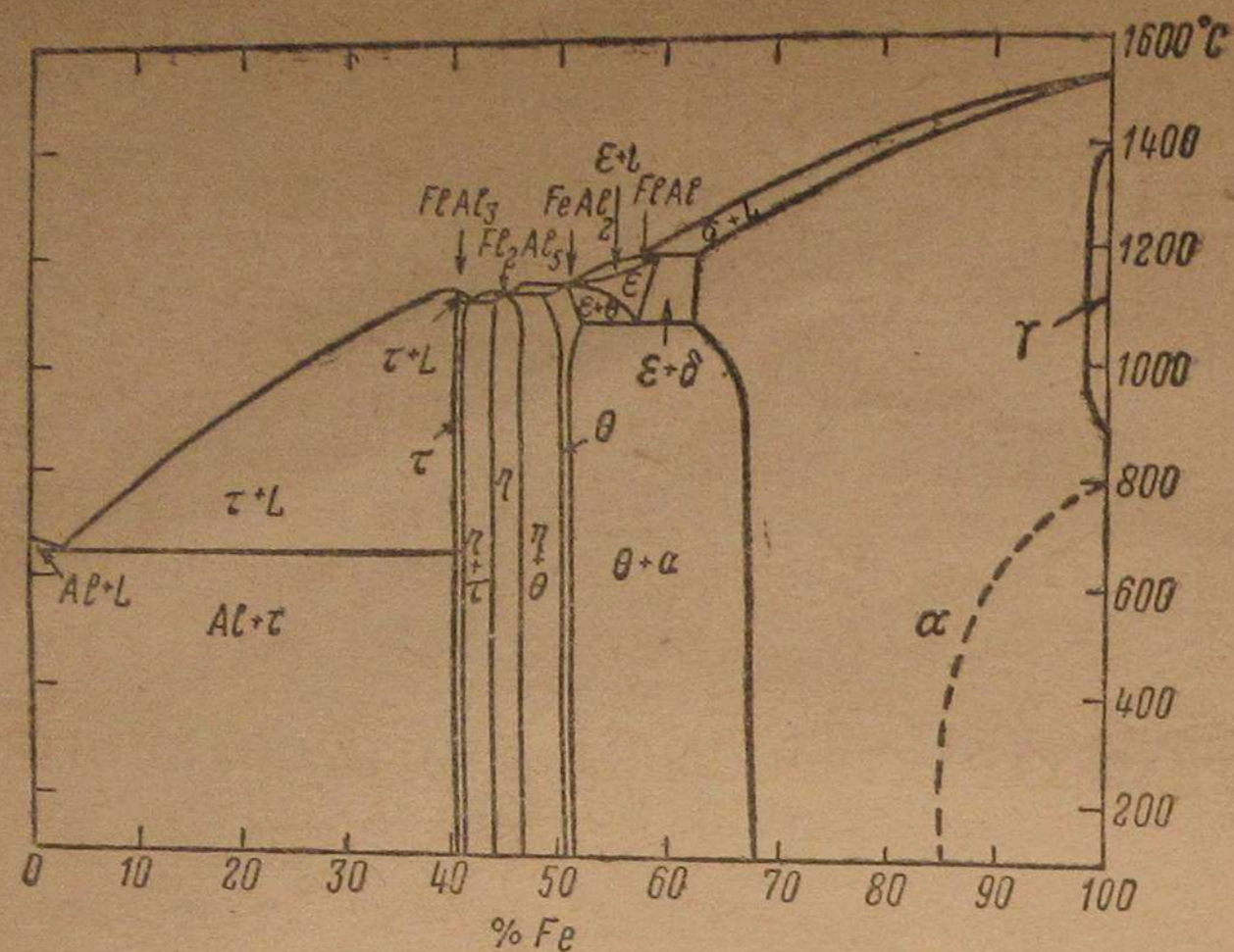


Вытесненный из этого летучего хлорида алюминий, соединяясь на поверхности с железом, диффундирует внутрь при наличии достаточно высокой температуры.

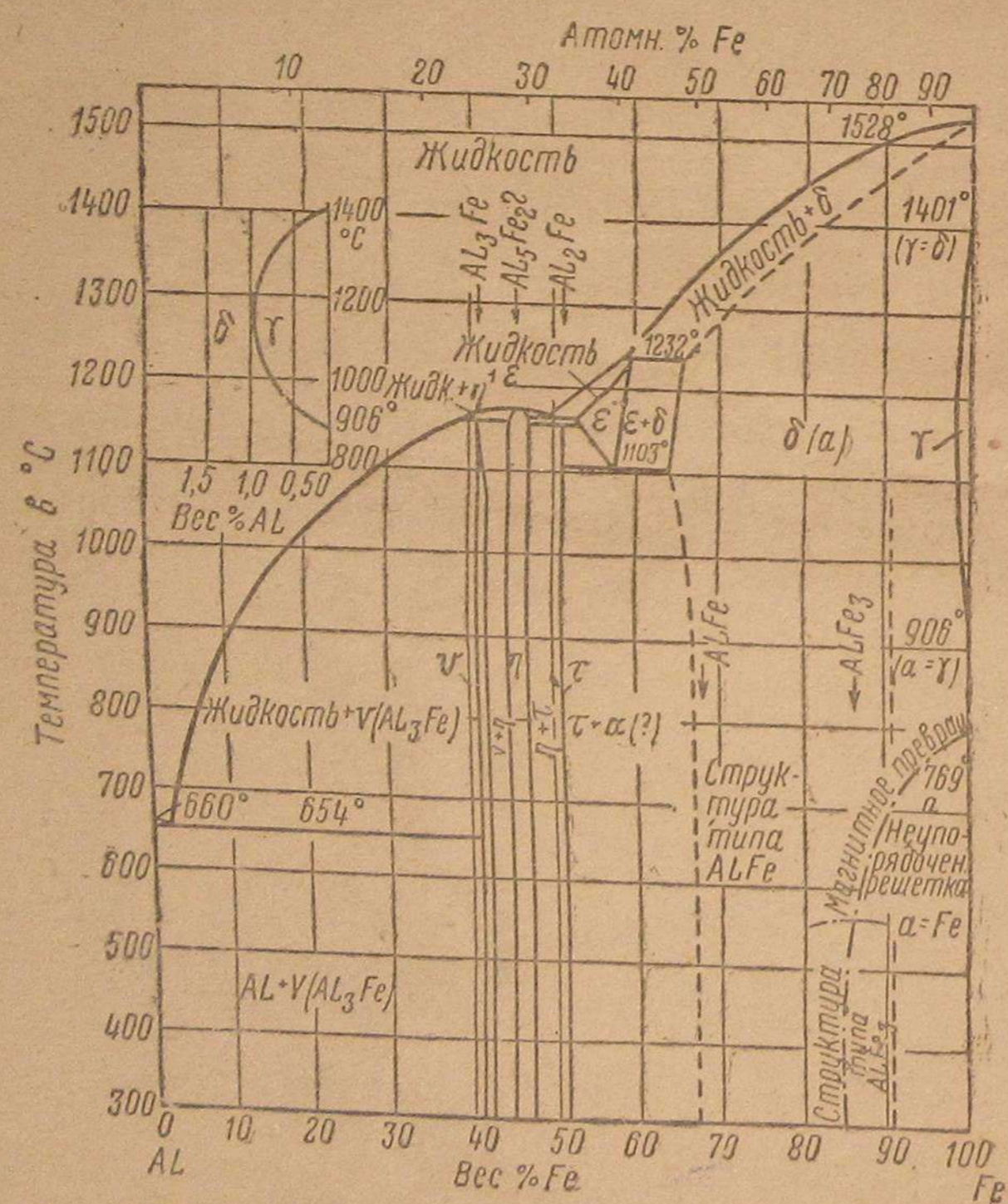
H₂ и N₂ реакций (2) и (3) создают защитную атмосферу, предохраняющую изделия от окисления.

Исследованию системы Fe—Al посвящен ряд работ, в том числе работы русских ученых — акад. Курнакова, Григорьева и Уразова, Агеева и Вер и др. В последнее время появились исследования Осава и Гансена, уточнивших отдельные моменты этой диаграммы Fe—Al.

На фиг. 1 и 2 приводятся диаграммы системы Fe—Al, построенные Осава (фиг. 1) и Гансеном (фиг. 2). Диаграмма состояния Fe—Al построена Гансеном с учетом данных ранних исследований этой системы и последних данных рентгенографического анализа Бредли и Джей. Мы используем эти данные как наиболее



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы Fe—Al (по Осава)



Фиг. 2. Диаграмма состояния сплавов Fe—Al (по Гансену)

подробные при расшифровке структурных составляющих алитированного слоя и при изучении Fe—Al сплавов.

Новая диаграмма построена А. Осава (фиг. 1) на основе исследований и критического разбора результатов, полученных различными авторами (Гвейер и Филлипс, Осава и Мураками, Агеев и Вер) без учета работы Бредли и Джея. Осава произвел микроскопическое и рентгеновское исследование системы Fe—Al. При комнатной температуре установлено наличие следующих фаз: фаза α , представляющая твердый раствор алюминия в железе, FeAl_2 , Fe_2Al_5 , FeAl_3 . Фаза (FeAl) получена была при закалке с 1140° сплава с 57,5% Fe.

Результаты рентгенографического исследования промежуточных фаз (на монокристаллах), тип решеток и их размеры приводятся в табл. 1 (по данным Осава).

Бредли и Джей провели тщательное исследование рентгеновским методом сплавов железа с алюминием, богатых железом (от 0 до 33 вес. % Al), после отжига и закалки при разных температурах (1000, 700 и 600°).

Таблица 1

Фаза	Тип решетки	Размеры решеток					Число атомов в элементарной ячейке
		$a \text{ \AA}$	$b \text{ \AA}$	$c \text{ \AA}$	α° или β°	$a : b : c$	
$(\text{FeAl})_n$	Пространственно-центрированная кубическая	5,780			90°	1 : 1 : 1	16
FeAl_2	Ромбоэдрическая	6,314			$\alpha = 74^\circ 9'$	1 : 1 : 1	18
Fe_2Al_5	Моноклинная	9,910	10,811	8,824	$\beta = 124^\circ 59' 93''$	0,91 665 : 1 : 0,81 619	56
FeAl_3	Орторомбическая	11,870	8,088	15,804	90°	1,468 : 1 : 1,954	104

Сплав с содержанием от 0 до 10% Al в отожженном или закаленном состоянии имеет статическое распределение атомов, а параметр решетки изменяется линейно в связи с изменением состава. Отожженные сплавы в пределах 10—17% Al отличаются постоянством параметра решетки. В этой области наблюдается тип структуры, отвечающий FeAl_2 . В сплавах, содержащих свыше 20% Al, после отжига и закалки наблюдается иной тип структуры, отвечающий FeAl .

А. Т. Григорьев и Н. М. Груздева исследовали сплавы Fe—Al в области от 0 до 31% Al (атомных). Построенные диаграммы твердости, электросопротивления и температурного коэффициента подтверждают образование Fe_3Al из твердого раствора Al в Fe. Температура разложения соединения Fe_3Al при нагревании опре-

делена по данным электросопротивления в 520°; избыток Al или Fe против теоретического состава понижает температуру превращения.

Согласно диаграммам плавкости в сплаве Al—Fe образуется эвтектика при содержании 1,89% Fe с температурой плавления 658°. В сплавах до 1,89% Fe и от 1,89 до 40,72% Fe выше 658° до температур, лежащих на линии ликвидус, одновременно существует две фазы; в первом случае — жидкий раствор и кристаллы чистого алюминия, во втором случае — жидкий раствор и кристаллы химического соединения FeAl₃. Предельная растворимость Al в Fe достигает 34,5% при 1232°. В интервале 41—65% Fe имеет место образование двух химических соединений FeAl₃ и Fe₂Al₅; первое — с содержанием 40,72% Fe, а второе с содержанием 45,19% Fe, отвечающим открытым максимумам на кривой плавления. Сплав с содержанием 50,5% Fe образует эвтектику состава FeAl₂ с температурой плавления в 1165°. Диаграмма указывает на наличие в этом интервале целой серии твердых растворов и их сочетаний, обозначаемых ξ , $\eta + \xi$, η , $\mu + \theta$, θ .

В интервале от 52 до 60% Fe образуется фаза ϵ , распадающаяся при 1080° на эвтектоидную смесь $\theta + \alpha$, состоящую из твердого раствора железа в FeAl₃ и твердого раствора Al в Fe.

Представление о строении алитированного слоя в случае насыщения алюминием чистого железа может быть составлено на основании приведенных кратких характеристик системы Fe—Al, если иметь данные о характере распределения алюминия по глубине слоя.

III. ПРОЦЕССЫ АЛИТИРОВАНИЯ. СВОЙСТВА ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ

Авторами исследован механизм диффузии алюминия, свойства диффузионного слоя и разработана методика изучения алитированного слоя и самого процесса алитирования. В дальнейшем кратко излагаются основные этапы проведенных работ.

Исходный материал

В качестве исходного материала для алитирования были взяты два сорта малоуглеродистой стали, химический анализ которых приведен в табл. 2.

Таблица 2
Химический состав стали (в %)

Марка стали	C	Mn	Si
1010	0,13	0,46	0,31
Железо Армко	0,04	0,03	0,05

Твердость образцов была измерена в поперечном и продольном направлениях при нагрузке в 1 кг на видоизмененном приборе Виккерса (система инж. Видмана) алмазным конусом (120°) и при нагрузке в 100 г. Среднее значение твердости стали 1010 было 113 ($p=1\text{ кг}$) и 98 ($p=100\text{ г}$). Микротвердость этой же стали по Бирбауму — 133.

Микроструктура стали 1010 в исходном состоянии представляет смесь феррита и перлита. Зерна феррита не совсем равномерной величины, перлит — пластинчатый.

Условия проведения опытов

Алитирование проводилось в лабораторных условиях, в камерной газовой печи. Размеры рабочего пространства печи: 360 × 220 × 170 мм.

Для упаковки образцов были использованы железные алитированные цилиндры с двойной крышкой; их внутренние размеры: диаметр 80 мм, высота 130 мм. В цилиндр загружалось одновременно по четыре образца: 1 образец — цилиндрической формы длиной 50 мм и диаметром 10 мм, рассчитанный на снятие стружки слоями через 0,05—0,1 мм; размеры остальных трех образцов — 32 × 20 × 10 мм, предназначались они для изучения микроструктуры и твердости диффузионного слоя и сердцевин в нормальном поперечном разрезе и на косых шлифах.

Образцы подвергались алитированию в порошке сплава Fe—Al—Si следующего состава: 52,3% Al, 45,8% Fe и 1,9% Si. В цементационном цилиндре образцы располагались с таким расчетом, чтобы расстояние между образцами и стенкой цилиндра было не менее 10—15 мм. Во избежание окисления и для создания в рабочем пространстве нейтральной атмосферы цилиндр с образцами упаковывался во второй цилиндр, который наполнялся затем толченой чугушной стружкой и промазывался линитом (белая глина и тальк — 3:1).

Время выдержки во всех случаях считалось с момента достижения в печи температуры алитирования до момента выключения печи. Охлаждение упаковки производилось в печи.

Методика изучения диффузионного слоя

Диффузионный слой изучался следующими тремя способами:

1) химическим — определялось содержание алюминия, последовательно в слоях толщиной 0,05—0,1 мм;

2) металлографическим — изучалась микроструктура отдельных составляющих слоя и измерялась глубина залегания отдельных слоев;

3) механическим — проводилось изучение изменения твердости от периферии к центру на приборе Видмана с нагрузкой в 100 г и на приборе Бирбаума с нагрузкой 9 г. Твердость определялась на протравленных косых шлифах от сердцевин к алитированной части шлифа.

Схема исследования

Первая серия опытов. Изучение свойств сплавов. Выплавка сплавов Fe—Al с постепенно увеличивающимся содержанием железа (от 4,5 до 94% Fe).

Вторая серия опытов. Изучение влияния температуры процесса алитирования на степень диффузии Al в Fe. Смесь для алитирования и время выдержки были постоянные. Температура алитирования изменялась от 850 до 1050° с интервалом через 25°, с выдержкой по 3 и 6 час.

Третья серия опытов. Изучение влияния различной продолжительности выдержки. Температура алитирования 900 и 1000°, выдержка 2, 4, 8, 12 и 15 час.

Изучение свойств сплавов

Для характеристики получаемых при диффузии фаз и сравнения их с фазами, образующимися при сплавлении Fe и Al, были выплавлены сплавы-эталон различного состава с содержанием железа: 4,54%; 21,64%; 39%; 40,61%; 42,71%; 47,74%; 48,62%; 50,5%; 52,24%; 54,24%; 61,45%; 75,0%; 90,83% и 93,91%. Исходными материалами для приготовления сплавов служили железо (0,13% C) и чушковый алюминий.

Сплавы-эталон выплавлялись в высокочастотной печи разливались в железные изложницы, после чего медленно охлаждались.

Во всех сплавах непосредственно после отливки их определялись: а) химический состав, б) твердость, в) микроструктура.

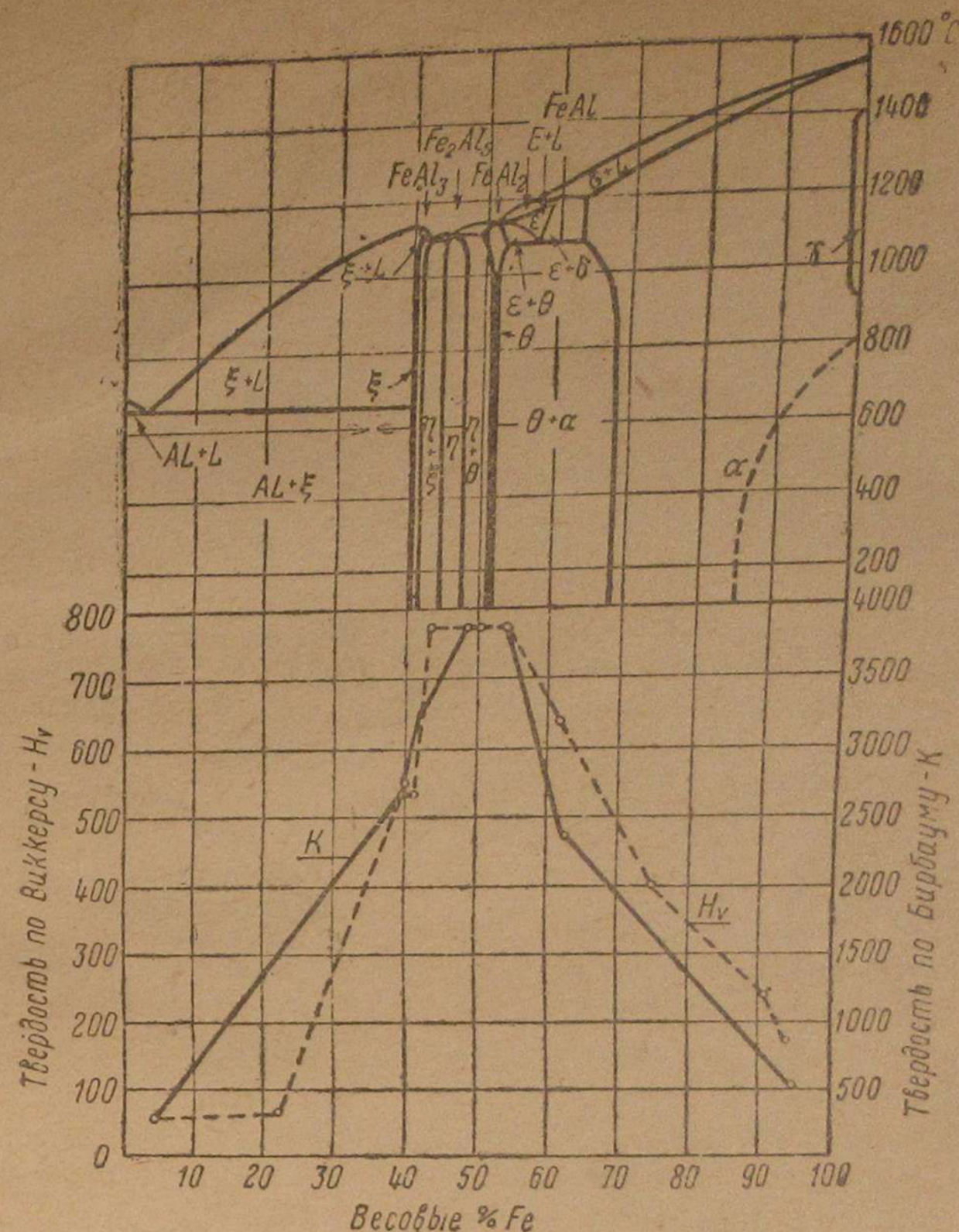
Твердость сплавов. Определение твердости производилось по Виккерсу — при нагрузке 1 кг и 100 г и по Бирбауму — при нагрузке 9 г.

Сплавы исследовались в литом состоянии. Из результатов испытаний (табл. 3 и фиг. 3) видно, что твердость литых сплавов возрастает с повышением содержания Fe, достигая максимального значения при 42,71% (~ FeAl₃) и при дальнейшем увеличении Fe понижается. Вблизи 50% Fe сплавы обладают максимальной твердостью на участке образования интерметаллических соединений. Построенная нами диаграмма твердости характеризует наличие химического соединения в сплавах.

Микроструктура сплавов Fe—Al. Сплавы этой системы были исследованы металлографически как в литом состоянии, так и после различной термической обработки (отжиг, закалка). Сплавы от 34 до 48% Fe очень хрупки и разламывались на куски, ввиду этого приготовление микрошлифов производилось с заливкой в сплав Вуда или свинца. Для травления шлифов применялись различные реактивы: NaOH, HF + HCl, HNO₃, и др.

Наиболее хорошо выявляется микроструктура сплавов при электролитическом травлении; оно и было нами принято.

На фиг. 4—18 представлены типичные структуры сплавов Fe—Al. Фиг. 4 (содержание 39% Fe) дает однородную структуру фазы (FeAl₃) с небольшим количеством эвтектической фазы ξ + Al. На фиг. 5 то же, что на фиг. 4, но при большем



Фиг. 3. Зависимость твердости от состава сплава

Таблица 3

Сводка результатов измерения твердости литых сплавов

№ сплава	Состав сплава весовые % Fe	Средние значения твердости		Твердость		
		по Виккерсу (p = 1 кг)	по Виккерсу (p = 100 г)	по Бирбауму (p = 9 г)	по Герберту по Шору	
27	4,54	60	85	250	10	2,7
3	21,64	59	60	—	—	—
9	39,0	533	585	2500	—	6,0
34	42,71	771	660	3050	87	23,0
1	50,5	533	535	—	—	—
35	52,49	533	535	—	—	—
6	54,24	591	660	3050	—	—
5	61,45	482	535	2300	49	24—28
2	75,0	339	342	1775	—	—
4	90,83	229	230	540	—	10—12
10	93,91	172	175	430	—	—
	100,0	—	—	—	20	—

2017071004

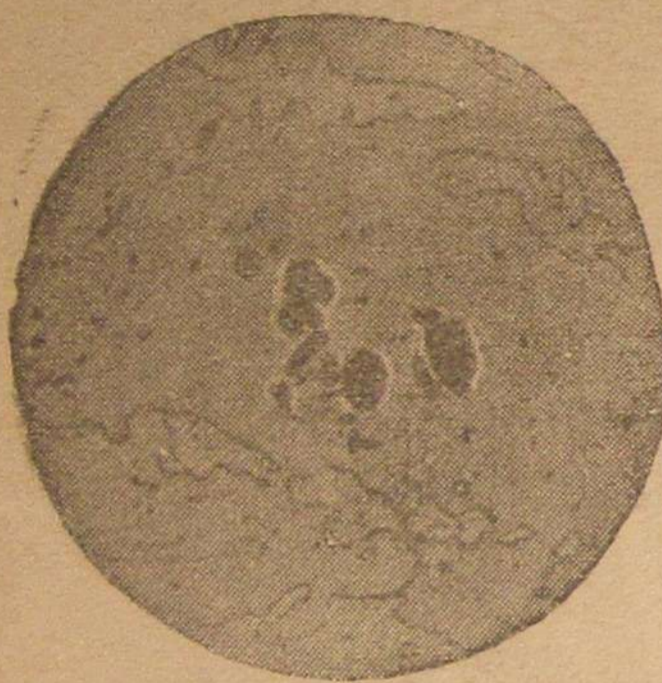




Фиг. 4. Литой сплав Fe—Al (39% Fe) $\times 100$. Электролитическое травление



Фиг. 5. Литой сплав Fe—Al (39% Fe) $\times 250$. Электролитическое травление



Фиг. 6. Литой сплав Fe—Al (42,2% Fe) $\times 100$. Электролитическое травление



Фиг. 7. Литой сплав Fe—Al (42,2% Fe) $\times 250$. Электролитическое травление



Фиг. 8. Литой сплав Fe—Al (47,7% Fe) $\times 100$. Электролитическое травление



Фиг. 9. Литой сплав Fe—Al (47,7% Fe) $\times 250$. Электролитическое травление

увеличении ($\times 250$). Эвтектический алюминий совершенно исчезает при 42% Fe, как это видно из фиг. 6. Этот образец сплава состоит из ξ -фазы и фазы η (Fe_2Al_5); последняя выделяется из твердого раствора ξ . Тот же образец, но охлажденный при 1000°



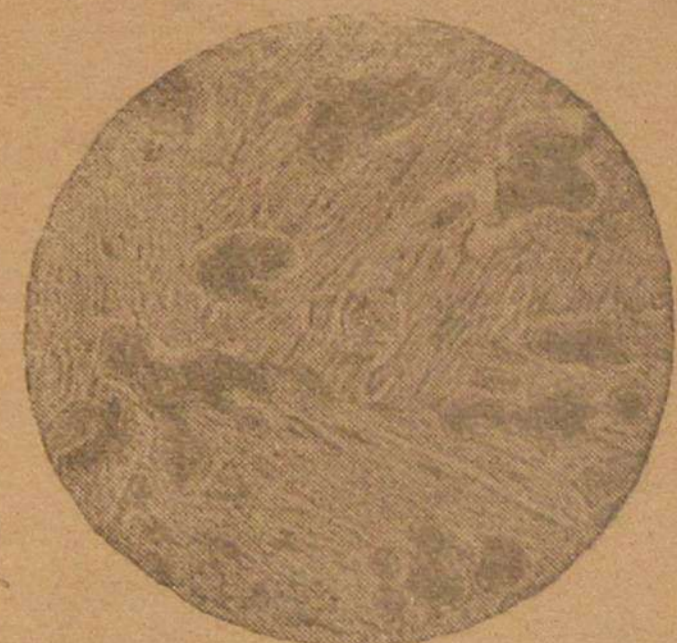
Фиг. 10. Литой сплав Fe—Al (50,5% Fe) $\times 250$. Электролитическое травление



Фиг. 11. Литой сплав Fe—Al (52,49% Fe) $\times 200$. Электролитическое травление

в воде, выявляет почти однородную структуру. На фиг. 7 показан тот же сплав, что и на фиг. 6, но при увеличении $\times 250$ фаза η имеет полиэдрическую форму строения. В сплавах, содержащих приблизительно 47% Fe, имеются две фазы: θ (FeAl_2) и η (Fe_2Al_5), как видно из фиг. 8 ($\times 100$) и фиг. 9 ($\times 250$). На фиг. 10 представлен сплав с 50,5% Fe в литом состоянии ($\times 250$).

Чтобы видеть формы структуры, образованной в результате перитектической реакции (жидкий раствор $+ \epsilon \rightleftharpoons \theta$), образец сплава с 52,29% Fe был подвергнут закалке при температуре 1145°. Фиг. 13 ($\times 250$) дает полученную структуру. Этот же сплав в исходном состоянии после отливки показан на фиг. 11. Сплав с 54,24% Fe (фиг. 14) имеет структуру, состоящую из фаз $\theta + (\theta + \alpha)$. Сплав с 61,45% Fe (фиг. 12 и 15) после расплавления был подвергнут

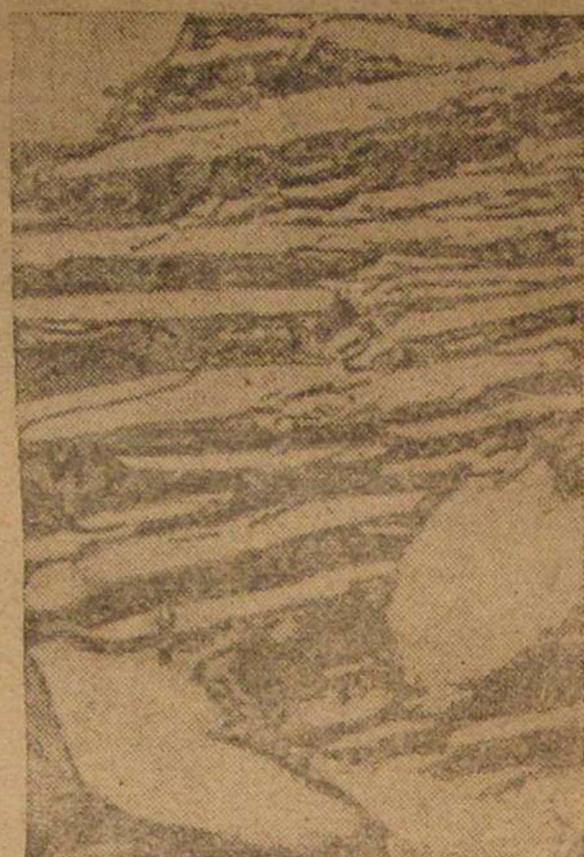


Фиг. 12. Литой сплав Fe—Al (61,45% Fe) $\times 100$. Электролитическое травление

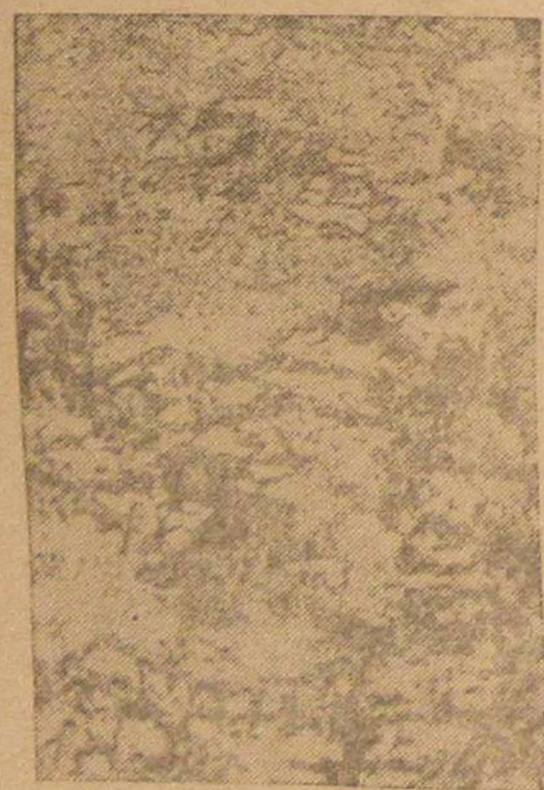
быстрому охлаждению; перитектическая структура его ясно выражена на фиг. 12. Структура сплавов, содержащая более 70% Fe, вполне однородна и состоит из твердого раствора α ; представлена на фиг. 16 и 17 ($\times 50$) и на фиг. 18 ($\times 50$). Однако в ряде случаев при очень медленном охлаждении мы на-



Фиг. 13. Литой сплав Fe—Al (52,29% Fe) $\times 250$. Закалка с 1145°



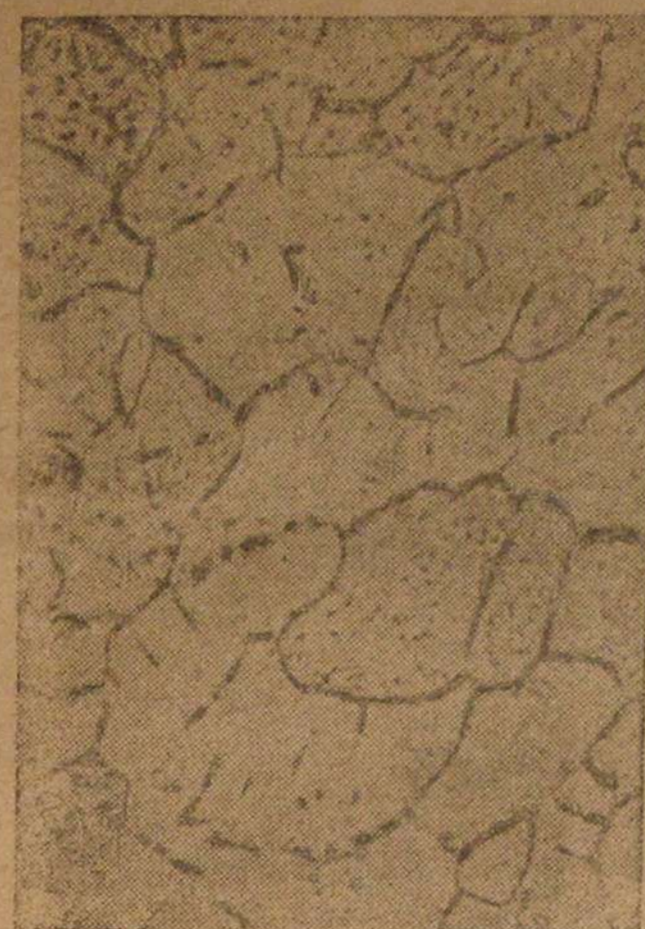
Фиг. 14. Литой сплав Fe—Al (54,24% Fe) $\times 250$. Электролитическое травление



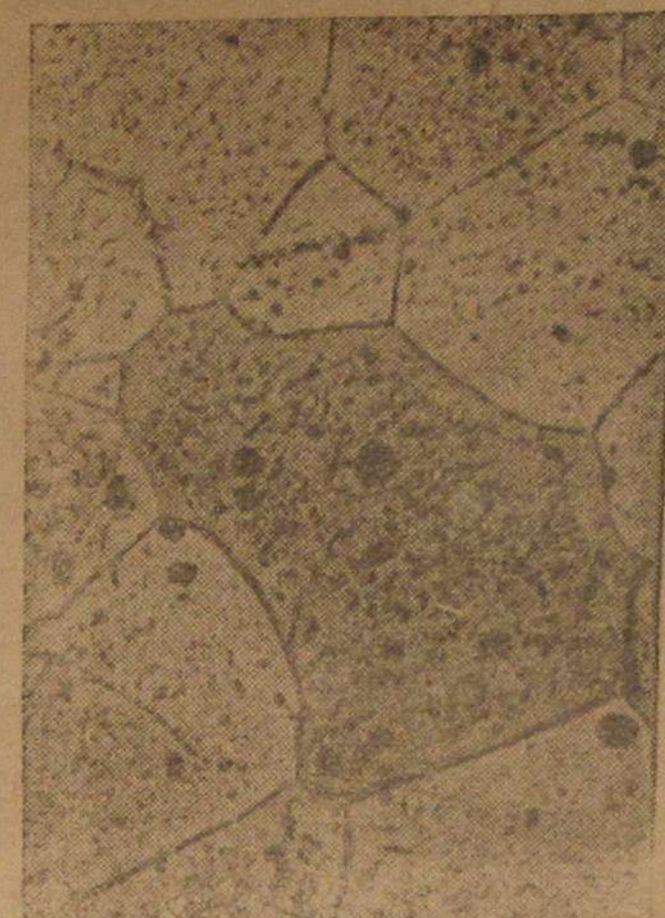
Фиг. 15. Литой сплав Fe—Al (61,45% Fe) $\times 100$. Травление NaOH



Фиг. 16. Сплав Fe—Al (76,94% Fe) $\times 100$. Травление NaOH



Фиг. 17. Слав Fe—Al (90,83% Fe) $\times 50$.



Фиг. 18. Сплав Fe—Al (93,91% Fe) $\times 50$.

блюдали по границам кристаллов выпадение новой фазы, повидимому $FeAl_3$ (фиг. 17, $\times 50$); на возможность образования ее указывали также Бредли и Джей.

Влияние температуры алитирования на характер распределения алюминия в диффузионном слое

Алитирование производилось при температурах 850, 900, 925, 950, 975, 1000, 1025 и 1050° с выдержкой в течение 6 час. от момента достижения серединой ящика назначенной температуры. На алитированных образцах изучалось изменение твердости и структуры в диффузионном (алитированном) слое и сердечнике. На фиг. 19—24 ($\times 100$) представлены микроstructures образцов, алитированных при указанных выше температурах.

На фиг. 25 приведены кривые изменения твердости в связи с изменением расстояния от края для образцов, алитированных при температурах 975 и 1000°, а на фиг. 26 — для образцов, алитированных при 1050°.

Повышение температуры алитирования при прочих равных условиях вызывает увеличение толщины диффузионного слоя. Это ясно видно на фиг. 27, где проведены кривые средних значений твердости диффузионного слоя для температур 850, 900 и 950°.

Исходя из того положения, что твердость приблизительно пропорциональна содержанию алюминия (\sim до 50%), можно из рассмотрения хода кривых вывести следующую закономерность: количество алюминия на данном расстоянии от поверхности образцов возрастает во всех точках диффузионного слоя при повышении температуры алитирования.



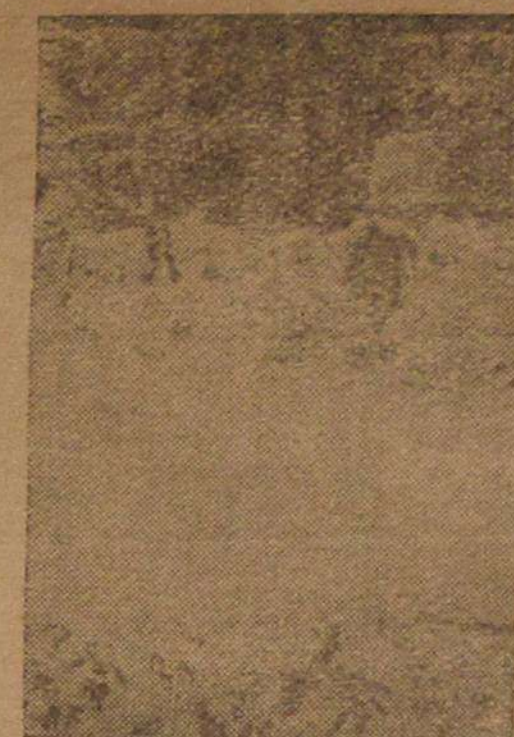
Фиг. 19. Образец стали 1010, алитированный 6 час. при 900° в смеси: $99,5\%$ Fe—Al—Cu + $0,5\%$ NH_4Cl . Шлиф протравлен раствором 8% HF + 13% HCl + 79% H_2O



Фиг. 20. Образец стали 1010, алитированный 6 час. при 925° в смеси: $99,5\%$ Fe—Al—Cu + $0,5\%$ NH_4Cl . Шлиф протравлен раствором 8% HF + 13% HCl + 79% H_2O



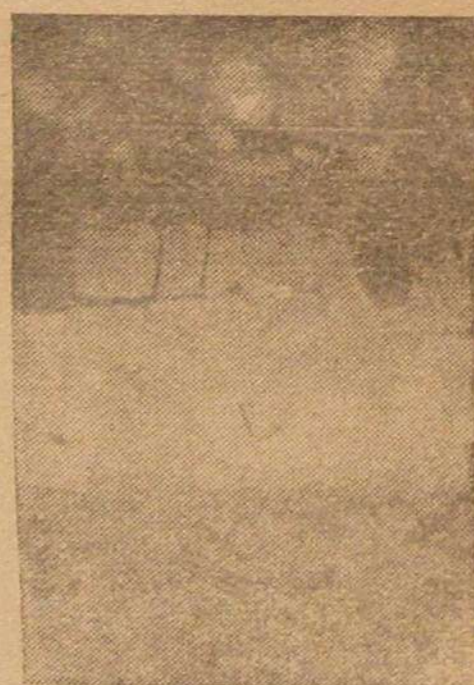
Фиг. 23. Образец стали 1010, алитированный 6 час. при 1000° в смеси: $99,5\%$ Fe—Al—Cu + $0,5\%$ NH_4Cl . Шлиф протравлен раствором 8% HF + 13% HCl + 79% H_2O



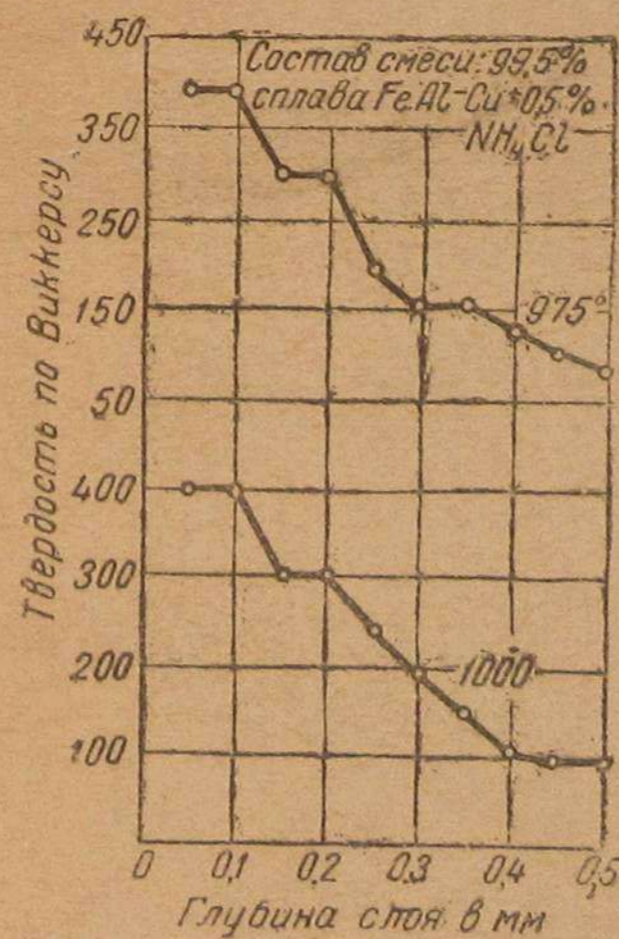
Фиг. 24. Образец стали 1010, алитированный 6 час. при 1025° в смеси: $99,5\%$ Fe—Al—Cu + $0,5\%$ NH_4Cl . Шлиф протравлен раствором 8% HF + 13% HCl + 79% H_2O



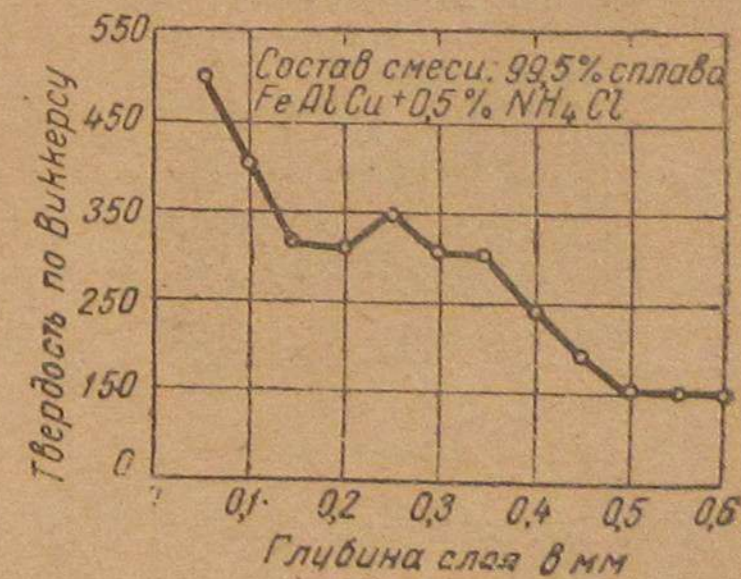
Фиг. 21. Образец стали 1010, алитированный 6 час. при 950° в смеси: $99,5\%$ Fe—Al—Cu + $0,5\%$ NH_4Cl . Шлиф протравлен раствором 8% HF + 13% HCl + 79% H_2O



Фиг. 22. Образец стали 1010, алитированный 6 час. при 975° в смеси: $99,5\%$ Fe—Al—Cu + $0,5\%$ NH_4Cl . Шлиф протравлен раствором 8% HF + 13% HCl + 79% H_2O



Фиг. 25. Диаграмма глубины диффузионного слоя при алитировании 1000 и 975° — 6 час.



Фиг. 26. Распределение твердости в диффузионном слое стали 1010 при алитировании 1050° — 6 час.

Таблица 4

Глубина диффузионного слоя в зависимости от температуры алитирования

(условия опыта: активная смесь — сплав Fe—Al—Cu 99,5%+0,5% NH₄Cl; продолжительность выдержки — 6 час.)

Температура °С	Общая глубина диффузионного слоя		Общая глубина алитированных слоев в мм по микроанализу			Скорость диффузии в мм/час	
	по твердости	по микроанализу	I слой	II слой	III слой	по твердости	по микроанализу
850	0,15	0,14	0,02	0,2—0,10 ¹	0,02	0,025	0,023
900	0,25	0,19	0,04	0,10	0,05	0,040	0,033
925	0,30	0,23	0,06	0,12	0,05	0,050	0,038
950	0,35	0,26	0,08	0,12	0,06	0,060	0,048
975	0,35	0,32	0,10	0,16	0,06	0,060	0,053
1000	0,48	0,39	0,12	0,20	0,07	0,066	0,063
1025	0,42	0,42	0,14	0,20	0,08	0,070	0,070
1050	0,55	0,53	0,18	0,25	0,10	0,092	0,090

В табл. 4 и на фиг. 29—31 приведены полученные значения толщины слоев различных степеней насыщения алюминием (измерены по микроструктуре и по методу твердости).

Изучение твердости сердечника в зависимости от температуры алитирования указывает на повышение твердости при возрастании температуры процесса: $H_V = 86$ при температуре алитирования 875° и повышается до 134 единиц при 1050°.

Микроструктура сердечника в исходном состоянии представляла смесь феррита с перлитом, причем зерна феррита были довольно малы по размерам. При повышении температуры алитирования происходит увеличение величины зерна феррита и укрупнение размеров пер-

лита. Кроме того, ясно наблюдается оттеснение углерода из периферийных слоев металла вглубь.

Влияние продолжительности процесса алитирования

Опыты по выяснению влияния продолжительности выдержки при алитировании производились при температурах 900 и 1000°. Для температуры 900° были взяты выдержки в 2, 4, 6 и 15 час.;

¹ Наблюдалось при отдельных опытах.

для 1000°—2, 4, 6, 12 и 15 час. Полученные результаты представлены в табл. 5. Алитирование проводилось в активной смеси — 99,5% сплава Fe—Al—Cu + 0,5% NH₄Cl.

Увеличение продолжительности выдержки при 900° приводит к увеличению общей глубины диффузионного слоя. Однако

Таблица 5

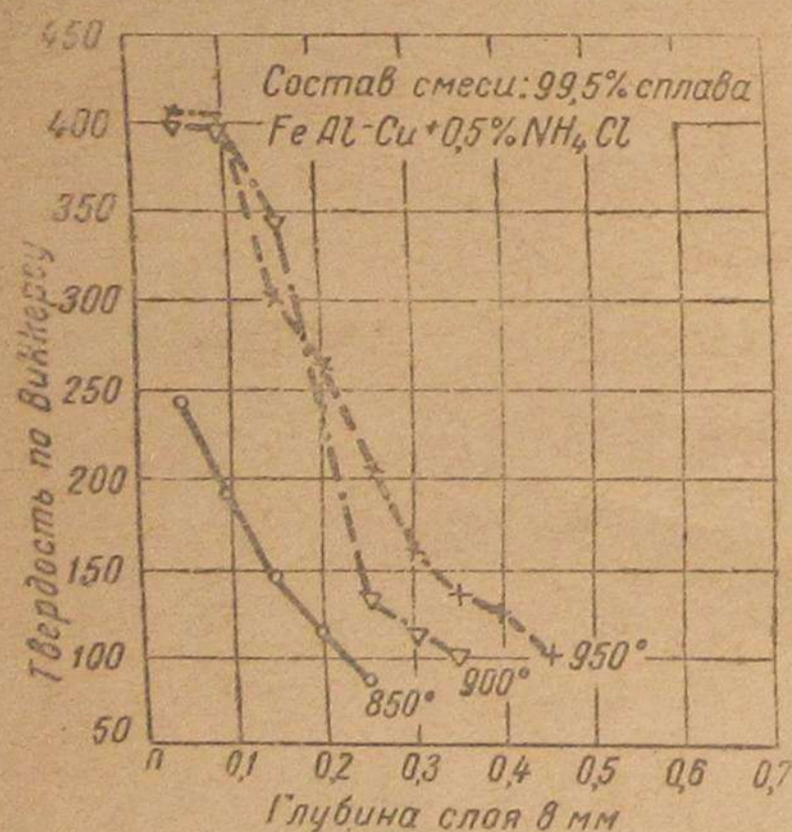
Глубина диффузионного слоя в зависимости от продолжительности алитирования

Условия алитирования		Общая глубина алитированного слоя в мм		Скорость диффузии в мм/час
Температура в °С	Выдержка в час	по твердости	по микроанализу	
900	2	0,10	0,08	0,04
900	4	0,15	0,13	0,032
900	6	0,25	0,18	0,03
900	15	0,35	0,28—0,30	0,019—0,02
1000	2	0,15	0,20	0,10
1000	4	0,25	0,29	0,07
1000	6	0,40	0,39	0,066
1000	12	0,45	0,48	0,040
1000	15	0,55	0,51	0,034

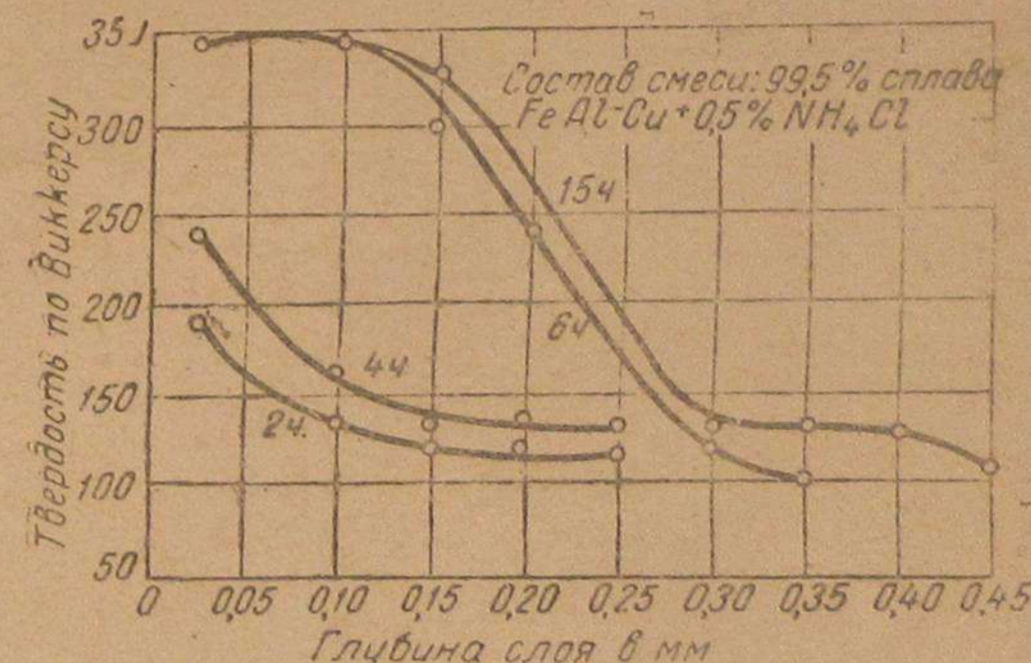
средняя скорость диффузии алюминия с увеличением выдержки алитирования уменьшается. Так, при изменении выдержки от 2 до 15 час. средняя скорость диффузии уменьшается с 0,04 до 0,02 мм/час.

Кривые изменения твердости для алитирования при 900° и при выдержке в 2, 4, 6 и 15 час. приведены на фиг. 28. Алитирование в течение 2 и 4 час. дало весьма резкий спад твердости в диффузионном слое и небольшую глубину диффузии алюминия: 0,08—0,05 мм. Совершенно иной тип кривых наблюдается при более длительном алитировании. Алитирование при 900°

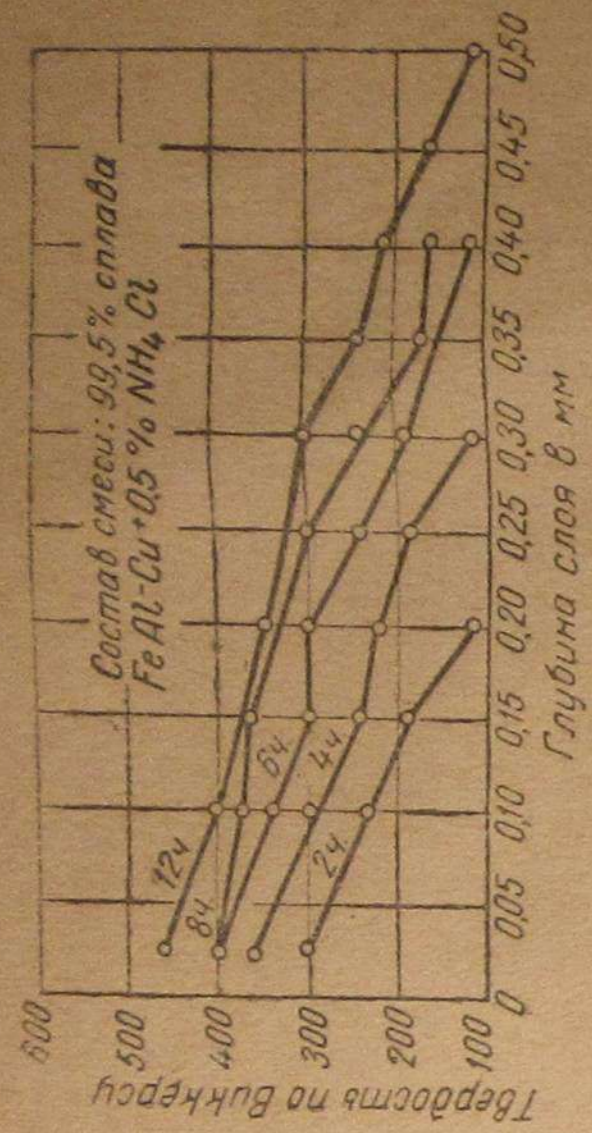
в течение 6 час. дало выпуклую кривую твердости, понижающуюся плавно и постепенно от поверхности в глубину; диффузия алюминия достигла 0,18—0,20 мм глубины. Алитирование в течение 15 час. увеличило глубину диффузионного слоя до 0,28—0,30 мм. Зная зависимость твердости от содержания алюминия, можно указать, что горизонтальные участки кривых соответствуют участкам с малым изменением концентрации алю-



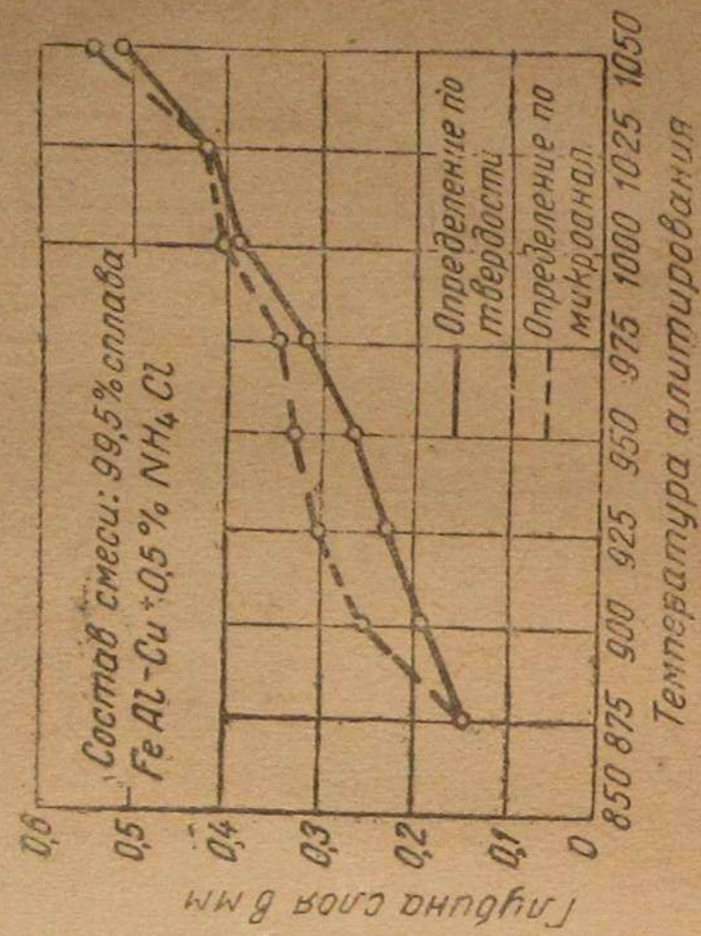
Фиг. 27. Твердость диффузионного слоя при алитировании за 6 час., при различных температурах



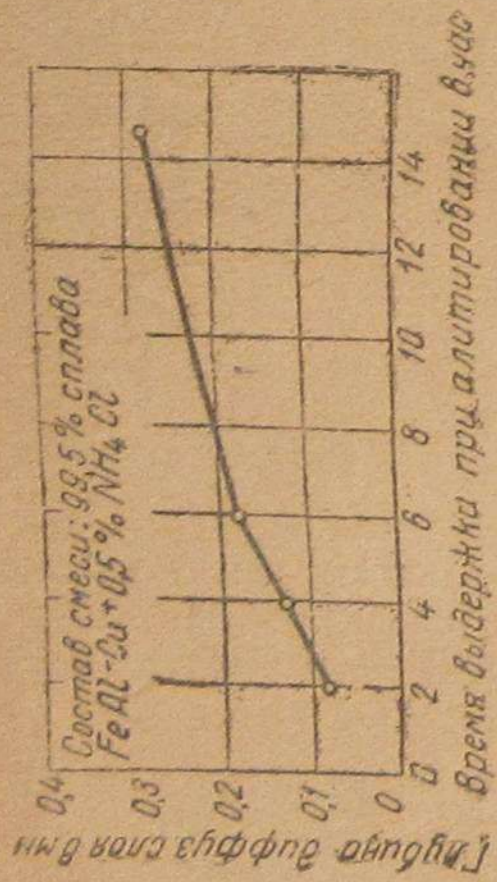
Фиг. 28. Кривые зависимости между твердостью и глубиной диффузионного слоя при алитировании 900° с различной продолжительностью



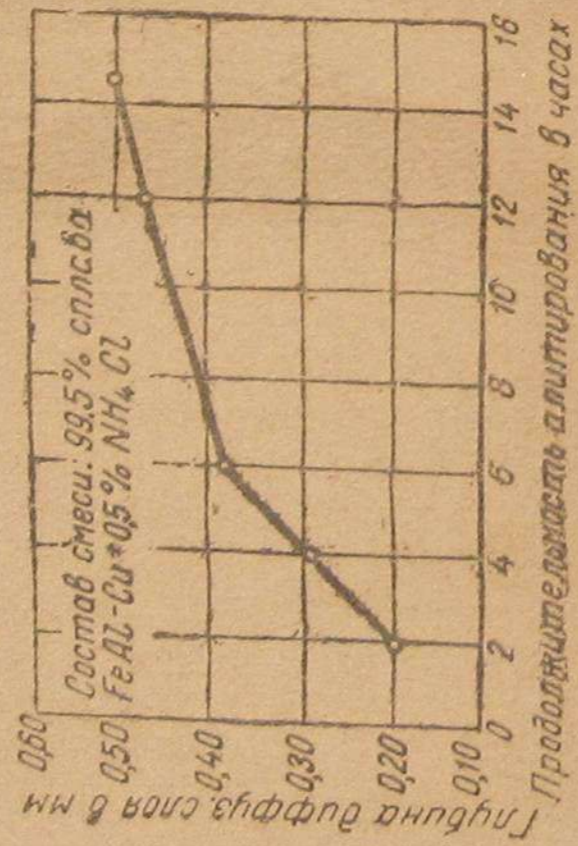
Фиг. 30. Кривые твердости диффузионного слоя при различной продолжительности выдержки при 1000°



Фиг. 32. Глубина диффузионного слоя при алитировании — за 6 час., при различных температурах



Фиг. 29. Глубина диффузионного слоя при алитировании 900° в зависимости от продолжительности



Фиг. 31. Глубина диффузионного слоя при алитировании при 1000°, в зависимости от продолжительности

миния в слое. В поверхностной части слоя это происходит по той причине, что длительный нагрев алитирующей смеси ослабляет ее активность.

Темпы возрастания глубины алитирования остаются в течение первых 6 час. выдержки довольно интенсивными: они приблизительно пропорциональны продолжительности выдержки. Более продолжительное алитирование дает уже меньший эффект, как это и показывает диаграмма на фиг. 29, построенная по микроанализу.

Алитирование при температуре 1000° с различной продолжительностью выдержки показало также возрастание общей глубины диффузии за счет увеличения толщины отдельных составляющих слоя.

При увеличении времени выдержки от 2 до 15 час. средняя скорость алитирования уменьшается приблизительно в три раза, изменяясь от 0,10 до 0,034 мм/час.

Переходная зона, граничащая с исходной структурой сердечника, во всех случаях алитирования при 1000° выражена более резко, чем при температурах ниже 1000°.

Характер кривых твердости (фиг. 30) при изменении продолжительности выдержки при температуре в 1000° несколько различается от характера кривых твердости, полученного при 900°. Почти при всех выдержках наблюдается равномерное спадание твердости кривой по направлению к центру образца. Глубина диффузии Al при 1000° и при выдержке в 2 часа равняется 0,20 мм, при выдержке в 6 час. — 0,39 мм, а при выдержке 15 час. — 0,51 мм.

На фиг. 31 и 32 приведены диаграммы глубины диффузионного слоя по данным микроанализа. Вид кривых указывает на замедление средней скорости диффузии по мере увеличения продолжительности выдержки.

Металлографический анализ алитированного слоя

Для рассмотрения микроструктуры алитированных образцов¹ были приготовлены из этих образцов косые шлифы, срезы которых составили угол около 3° к поверхности образца. Микроструктура этих шлифов, представленная на фиг. 33 и 34, показывает, что алитированный слой на различной глубине от поверхности состоит из различных фаз.

После насыщения малоуглеродистой стали (0,13% C) при 850—950° в диффузионном слое получают две зоны, довольно хорошо различаемые одна от другой. При 975—1050° в диффузионном слое получают три следующие зоны: а) поверхностная наружная зона, откалывающаяся при легких ударах и небольших деформациях; эта зона не травится 2—6%-ным спиртовым раствором HNO₃, но хорошо травится раствором 8% HF + 13% HCl + + 79% H₂O и электролитическим способом и 5%-ным раство-

¹ Образцы подвергались алитированию в порошке сплава Fe—Al—Cu следующего состава: 52,3% Al, 45,8 Fe и 1,9% Cu; температуры и выдержки были различны.



Фиг. 33. Косой шлиф образца стали 1010, алитированный 2 часа при 1050° в смеси 99,5% сплава Fe—Al—Cu+0,5% NH₄Cl. Травление в 5% NaOH



Фиг. 34. Косой шлиф образца стали 1010, алитированный 6 час. при 1050° в смеси 99,5% сплава Fe—Al—Cu+0,5% NH₄Cl. Травление в 5% NaOH

ром NaOH; резко отграничена от второй двухфазной зоны; б) вторая зона менее хрупка; резко отграничена от нижележащей третьей зоны; в) третья зона в свою очередь состоит из

Таблица 6

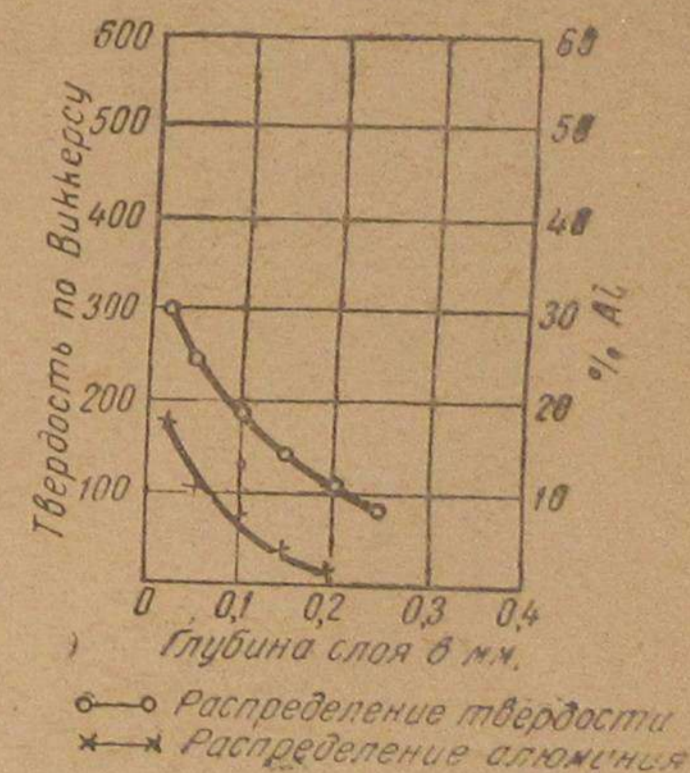
Изменение твердости и концентрация алюминия

Условия алитирования		% Al и H _W	Изучаемая зона слоя от поверхности в мм								
Температура в С ^о	Выдержка в час.		0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
875	6	% Al	17,3	10,71	8,0	4,2	1,0	—	—	—	—
		H _W	200	238	192	146	114	—	—	—	—
900	6	% Al	37,7	32,16	29,6	21,5	14,0	4,8	1,1	—	—
		H _W	535	393	393	342	238	159	114	—	—
1000	6	% Al	—	33,7	30,5	24,5	22,56	12,9	10,0	5,3	—
		H _W	515	393	342	300	300	238	192	159	114
1000	12	% Al	49,4	38,5	35,0	27,15	—	25,11	—	12,32	7,9
		H _W	535	456	393	342	—	300	—	238	213
1050	3	% Al	48	44,4	36,66	32,0	—	19,0	—	8,25	—
		H _W	—	535	412	393	—	300	—	192	—

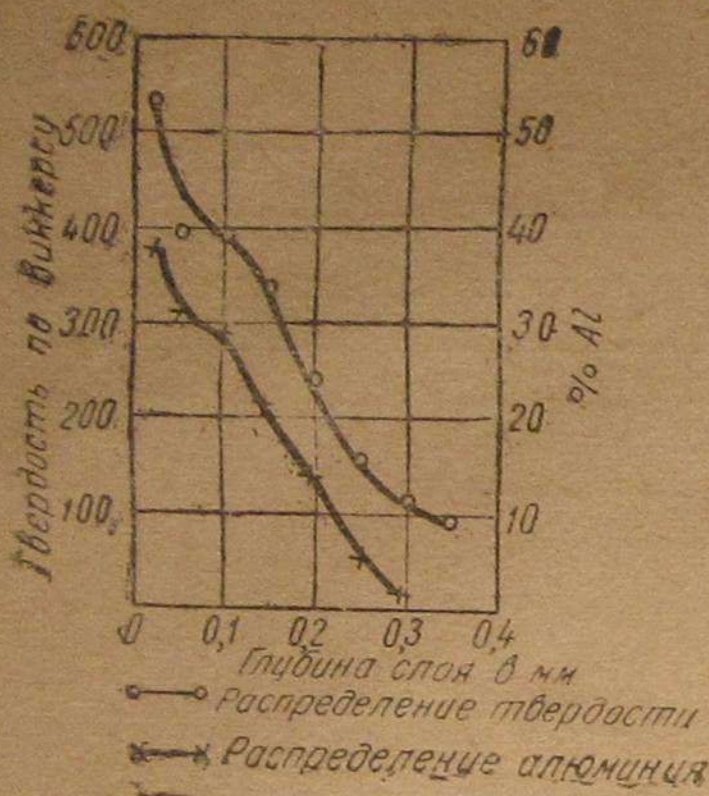
двух слоев; ближе к поверхности мы наблюдаем твердый раствор Al в α-железе и выделившуюся в виде игл фазу AlFe₃; со стороны же сердцевины имеется одна алюминиевая фаза α и участки перлита.

Для того чтобы более правильно расшифровать получающиеся при алитировании структуры в диффузионном слое, авторы прибегли к послойному анализу различных зон слоя. Было установлено, что концентрация алюминия в диффузионном слое очень хорошо согласуется с изменением твердости по данной кривой схемы „Зависимость твердости от состава сплавов“ (фиг. 3) и с изменением твердости по глубине слоя. Изменение твердости и концентрация алюминия, определенная химическим способом по глубине слоя для ряда образцов, приведены в табл. 6.

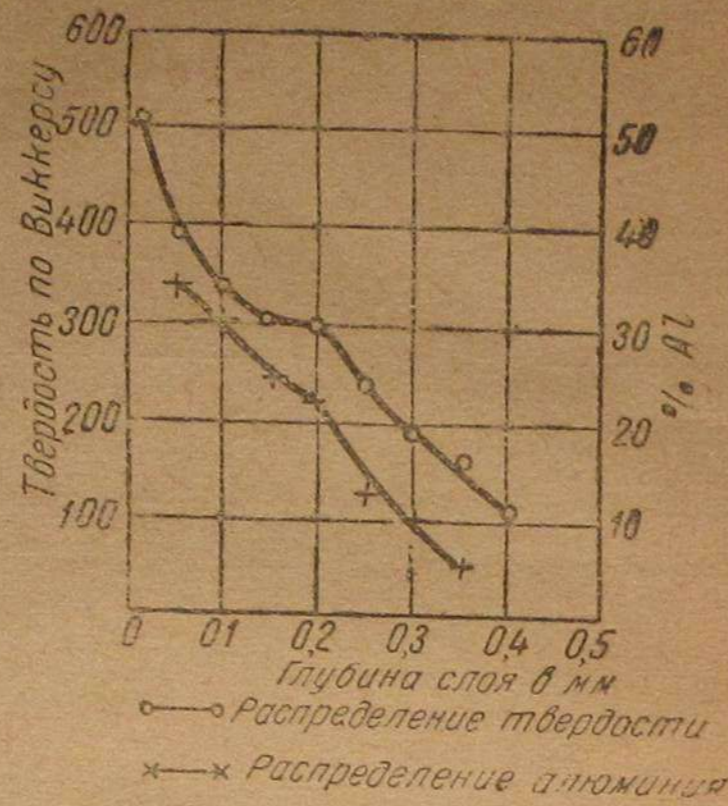
По данным этой таблицы построены кривые, приводимые на фиг. 35—39. Если полученные послойные концентрации алюминия сравним со сплавами, характеризующимися аналогичной концентрацией алюминия, то увидим довольно точное совпадение твердости равных концентраций по алюминию сплавов и зон слоя. Как совпадает экспериментальная кривая распределе-



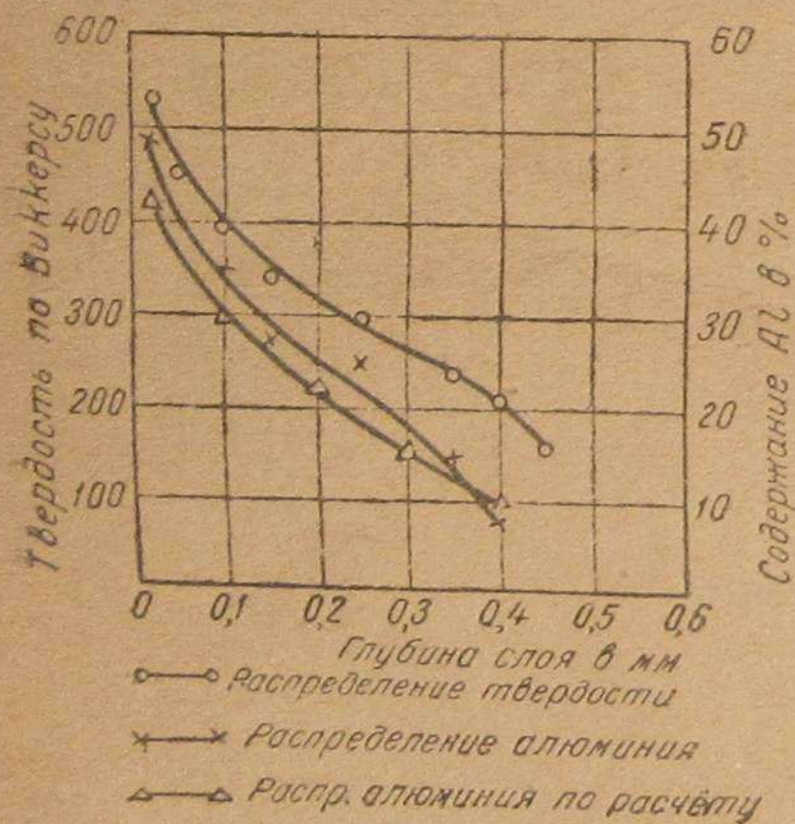
Фиг. 35. Диаграммы распределения твердости и алюминия в диффузионном слое стали 1010 после алитирования при 850°—6 час.



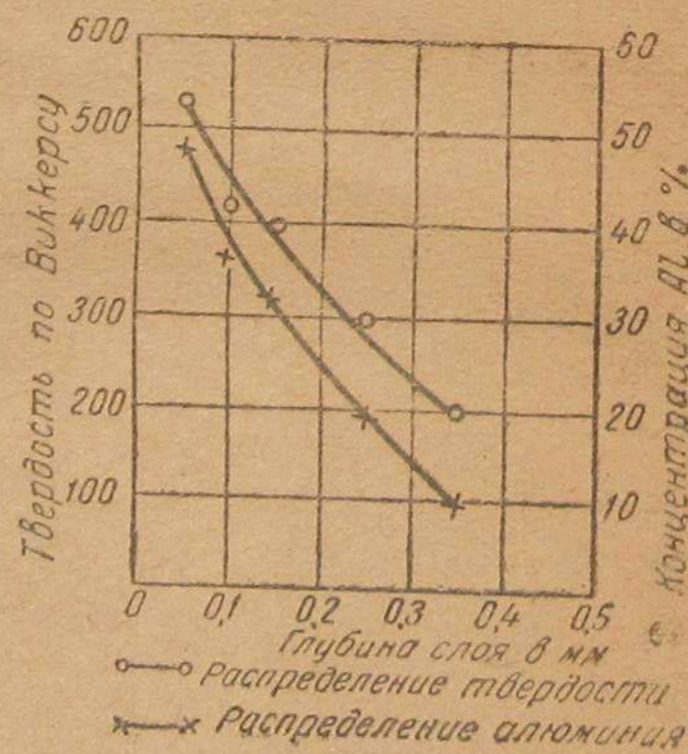
Фиг. 36. Распределение твердости и алюминия в диффузионном слое стали 1010 после алитирования при 900° — 6 час.



Фиг. 37. *Распределение твердости и алюминия в диффузионном слое стали 1010 после алитирования при 1000° — 6 час.



Фиг. 38. Распределение твердости и алюминия в диффузионном слое стали 1010 после алитирования при 1000° — 12 час.



Фиг. 39. Распределение твердости и алюминия в диффузионном слое стали 1010 после алитирования при 1050° — 12 час.

ния алюминия в слое с расчетной кривой, построенной на основе зависимости: твердость — содержание Al в сплаве, наглядно видно из фиг. 38.

Это дает нам возможность уже путем расчетных данных определять ориентировочно, однако, с достаточной точностью, содержание алюминия в различных зонах слоя, если известны их твердость по Виккерсу.

Таблица 7

Распределение твердости в диффузионном слое стали 1010 при различных режимах алитирования и распределение алюминия в соответствии с расчетными данными

Условия алитирования		Глубина слоя в мм												Твердость Hw % Al по расчету		
		0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55		0,60	
Температура в °С	Выдержка в час.															
925	3	—	393	342	238	192	134	134	114	—	—	—	—	—	—	Hw
		—	29,0	25,0	14,0	9,0	4,0	4,0	1,0	—	—	—	—	—	—	%Al
925	6	—	393	393	300	257	238	192	114	87	—	—	—	—	—	Hw
		—	29,0	29,0	22,0	17,0	14,0	9,0	1,0	—	—	—	—	—	—	%Al
975	6	482	393	393	300	300	192	159	159	134	134	106	86	—	—	Hw
		37,0	29,0	29,0	29,0	29,0	9,0	5,0	5,0	3,0	3,0	0,75	—	—	—	%Al
1000	8	535	371	371	300	300	238	159	159	—	114	—	—	—	—	Hw
		40	25,6	25,0	22,0	22,0	14,0	5,0	5,0	—	1,0	—	—	—	—	%Al
1000	15	535	535	392	300	300	300	300	238	—	159	134	114	—	—	Hw
		40,0	40,0	29,0	22,0	22,0	22,0	22,0	14,0	—	9,0	2,0	1,0	—	—	%Al
1050	6	—	500	393	314	314	342	300	300	238	192	159	159	98	—	Hw
		—	38,0	29,0	23,0	23,0	24,0	22,0	22,0	14,0	9,0	5,0	5,0	0,5	—	%Al

В табл. 7 приведены данные о характере изменения твердости в диффузионных слоях после различных режимов алитирования и соответственно этим твердостям проставлены расчетные значения концентрации алюминия.

Такой подход к анализу микроструктур алитированных слоев впервые применен нами. Он облегчил нашу работу в этом направлении.

В табл. 8 приведен послойный анализ микроструктуры диффузионного слоя алитированных образцов по различным режимам.

Фазы расшифрованы при помощи микроструктуры и нашего расчетного метода, основанного на постоянной зависимости твердости от состава сплава.

Результаты микроанализа алитированного слоя

Условие алитирования		Наблюдающиеся зоны слоя и расшифровка имеющихся в них фаз от сердцевины к поверхности					№ фиг.	Способ травления шлифов
Температура в °С	Выдержка в час.	зона 1	зона 2	зона 3	зона 4	зона 5		
900	3	Слабо насыщенный твердый раствор Al	Слабо насыщенный твердый раствор Al и AlFe ₃ в виде сетки и игол	Высоко насыщенный твердый раствор Al	—	—	45	Травление в 5%-ном растворе NaOH в кипящей воде
900	6	То же	То же	То же	Белая корочка (Al—Fe)	—	46	То же
950	6	"	"	"	То же	—	47	"
1000	4	"	"	"	Эвтектид (α-фаза + Al ₂ Fe)	—	48	"
1000	6	"	"	"	То же	Белая корочка (Al ₂ Fe)	49	Травление раствором 8% HF + 13% HCl + 79% H ₂ O
1000	15	"	"	"	"	"	50	То же
1050	3	"	"	"	"	"	51	"
1050	6	"	"	"	"	"	52	"

Рациональный выбор диффузионной смеси для практического алитирования

В технологии алитирования очень высокой расходной статьей являются диффузионные смеси. В целях широкого внедрения этого процесса в производство весьма важно изыскать такие сорта смесей, которые характеризуются оптимальными технологическими показателями.

Ниже мы приводим экспериментальный материал термической лаборатории ЦНИИТМАШ, характеризующий качество наиболее оптимальных по составу смесей.

Подробные технологические характеристики были получены для следующих составов смесей:

- I. 99,5% сплава Fe—Al (содержание в сплаве 43% Fe) и 0,5% NH₄Cl.
- II. 99,5% сплава Fe—Al—Cu (содержание в сплаве 43% Fe; 3,6% Cu) и 0,5% NH₄Cl.
- III. 49% сплава Fe—Al, 49% каолиновой глины и 2% NH₄Cl.
- IV. 49% сплава Fe—Al—Cu, 49% каолиновой глины и 2% NH₄Cl.

Этими сплавами испытывалось алитирование малоуглеродистой стали (0,13%).

Наряду с перечисленными смесями подробно изучались и другие (см. табл. 9.). Необходимо, однако, отметить, что с технологической стороны они менее рентабельны и мы дадим о них только некоторые общие сведения.

Скорость диффузии алюминия при алитировании в смесях оптимального состава

Наиболее рациональным диапазоном температуры практического алитирования можно считать 900—1050°. Применение более низкой температуры связано с удлинением процесса, применение же более высоких температур вызовет большие производственные трудности. Поэтому испытание смесей проводилось в интервале 900—1050°.

Глубина диффузионного слоя для рассматриваемых сплавов представлена в табл. 10 (нумерация сплавов дана в порядке их расшифровки на стр. 32).

По общей глубине диффузии алюминия испытываемые сплавы мало разнятся между собой. Лишь по сплаву I наблюдается некоторая незначительно повышенная глубина диффузии.

Увеличение длительности алитирования с 3 до 6 час. при всех сплавах увеличивает глубину диффузии на незначительную величину — приблизительно на 15—25% в зависимости от температуры. Дополнительная проверка показала, что наиболее сильна диффузия алюминия в первый час алитирования.

В особенности велико влияние температурного фактора на скорость диффузии. Повышение температуры с 900 до 975° дает увеличение глубины диффузии Al до 50%, а повышение температуры на такое же число градусов с 975 до 1050° увеличивает глубину диффузии почти в 3 раза. Этот момент необходимо особенно учитывать при практических приемах алитирования. Соблюдение установленных режимов алитирования имеет первостепенное значение для получения удовлетворительных результатов.

Скорость диффузии алюминия при отжиге алитированных образцов

Если в отношении глубины диффузии алюминия не наблюдается большой разницы при использовании различными смесями, то в отношении концентрации алюминия в слое тот или иной состав смеси имеет большое значение.

Таблица 9

№ смеси по порядку	С о с т а в	Количество по весу в %
V	Порошок алюминия	49
	Порошок глинозема	49
	NH ₄ Cl (технический)	2
VI	Порошок алюминия	49
	Порошок шамота	49
	NH ₄ Cl	2
VII	Порошок алюминия	49
	Кварцевый песок	49
	NH ₄ Cl	2
VIII	Порошок алюминия	40
	Кварцевый песок	58
	NH ₄ Cl	2
IX	Порошок алюминия	30
	Кварцевый песок	68
	NH ₄ Cl	2
X	Сплав Fe—Al—Cu	49
	Порошок минутник	49
	NH ₄ Cl	2
XI	Сплав Fe—Al—Cu	60
	Порошок шамота	38
	NH ₄ Cl	2
XII	Сплав Fe—Al—Cu	60
	Кварцевый песок	38
	NH ₄ Cl	2
XIII	Сплав Fe—Al—Cu	49
	Кварцевый песок	49
	NH ₄ Cl	2

Таблица 10

№ сплава (усл. логно согласно стр. 31)	Температура алитирования в °C	Продолжительность алитирования в час.	Глубина алитирования в мм.
I	900	3	0,10
	900	6	0,12
	975	3	0,15
	975	6	0,21
	1050	3	0,44
II	900	3	0,09
	900	6	0,11
	975	3	0,13
	975	6	0,20
	1050	3	0,38
III	900	3	0,09
	900	6	0,10
	975	3	0,12
	975	6	0,17
	1050	3	0,33
IV	900	3	0,08
	900	6	0,12
	975	3	0,11
	975	6	0,16
	1050	3	0,33
	1050	6	0,40

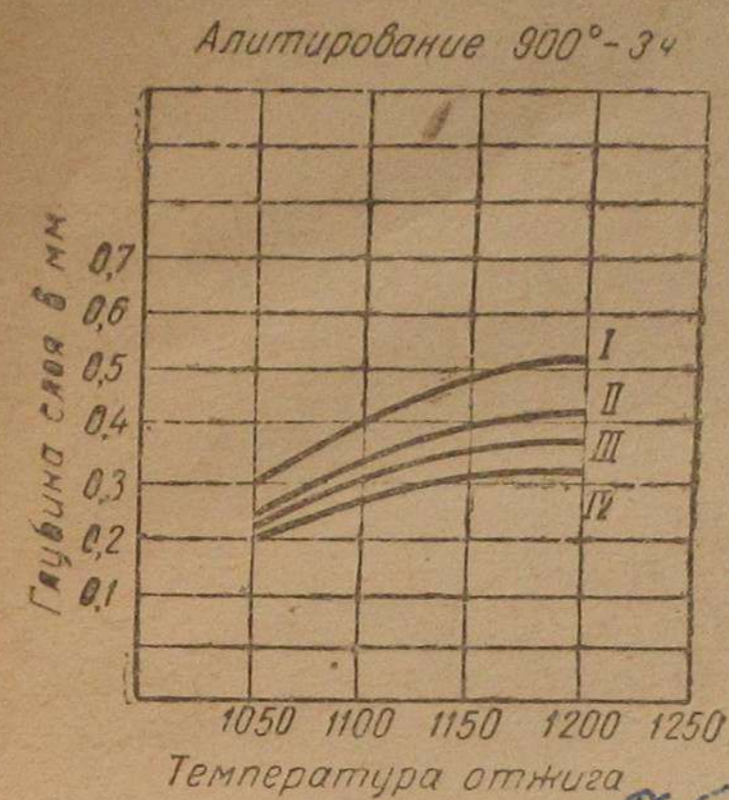
Исходное содержание алюминия в поверхностной части слоя будет определять жаростойкость алитированных изделий. Более насыщенный алюминием поверхностный слой при нагревах займет большее время для его разгона и, следовательно, стойкость при повышенных температурах будет более длительна. В настоящем разделе излагается результат исследований отжига образцов, алитированных в различных смесях и по различным режимам. В ряде случаев бывает целесообразно после алитирования подвергнуть изделия последующему диффузионному отжигу для уменьшения чрезмерной концентрации внутренних напряжений. Продолжительность этого отжига во всех случаях эксперимента была установлена нами в 5 час.

Сравнительные результаты снижения концентрации алюминия во время отжига представлены кривыми на фиг. 40—42.

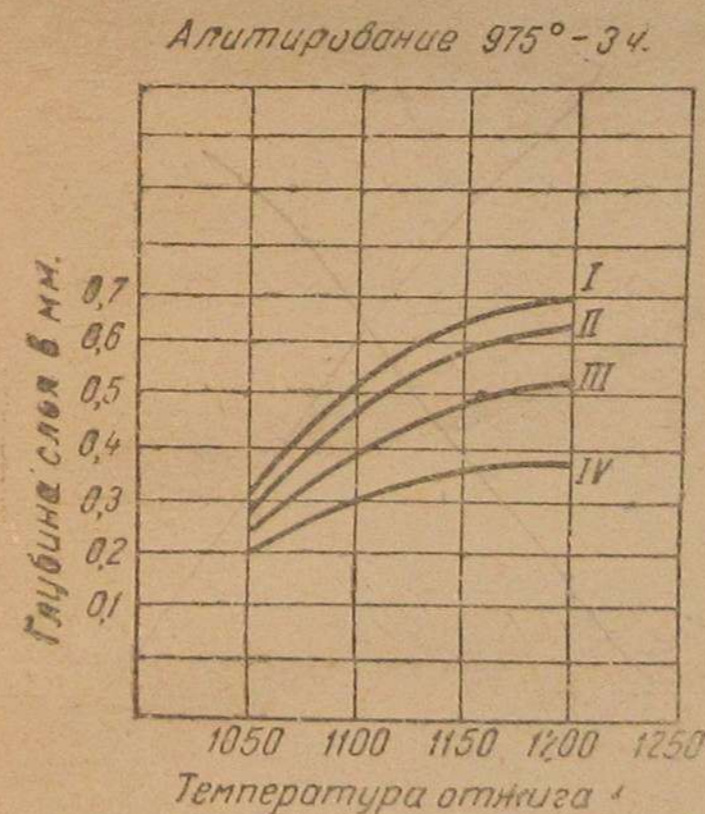
На фиг. 40 приведены кривые, показывающие, как увеличивается диффузионный слой алюминия при различных темпера-

турах отжига за 5 час. в образцах, подвергнутых предварительно алитированию при 900° в течение 3 час.

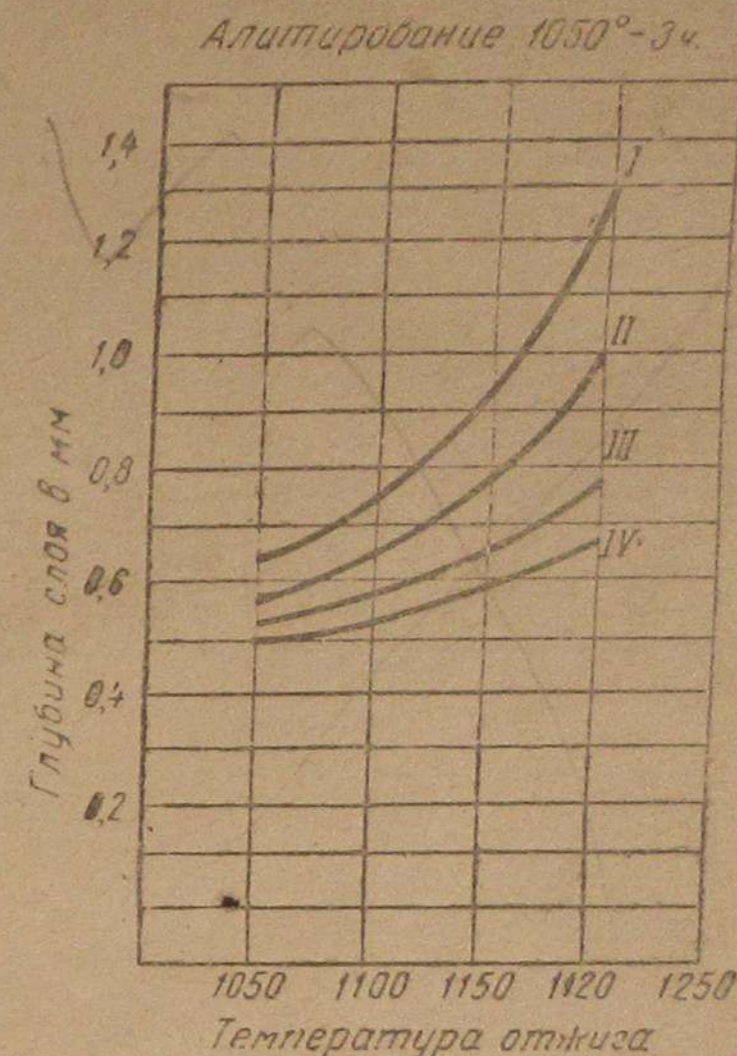
То же самое показывают кривые на фиг. 41 для случая алитирования при 975° в течение 3 час. и кривые на фиг. 42 для



Фиг. 40. Кривые изменения глубины диффузионного слоя после отжига образцов, алитированных 3 часа при 900° в разных смесях



Фиг. 41. Кривые изменения глубины диффузионного слоя после отжига образцов, алитированных 3 часа при 975° в разных смесях



Фиг. 42. Кривые изменения глубины диффузионного слоя после отжига образцов, алитированных 3 часа при 1050° в разных смесях

случая алитирования при 1050° в течение 3 час.

Анализ полученных кривых указывает, что смесь I весьма активна и обеспечивает наибольшую концентрацию алюминия в слое. Менее активны в этом отношении смеси II, затем III и, наконец, IV.

Хрупкость алитированного слоя

Вследствие увеличения удельного объема железа, насыщаемого алюминием, при алитировании образуются большие внутренние напряжения в слое. Диффузионный слой находится в сжатом состоянии. С увеличением концентрации алюминия напряжения в слое возрастают и могут приводить к скалыванию диффузионного слоя. При отжиге алитированных образцов напряжения уменьшаются вследствие снижения концентрации алюминия в слое.

При содержании алюминия в железе свыше 43% (соответствует составу FeAl₃) железо заметно становится хрупким.

С дальнейшим увеличением содержания алюминия хрупкость возрастает. Образующиеся в слое напряжения могут способствовать развитию хрупкости, особенно в местах резких переходов, в ребрах, углах и т. д. Поэтому пересыщение слоя алюминием нежелательно и на это необходимо обратить внимание.

Испытание контрольных образцов на статический изгиб после алитирования позволяет судить о степени хрупкости и напряженности диффузионного слоя. Нами применена следующая методика такого испытания.

Образцы пластины размером $100 \times 20 \times 6$ мм после обработки помещались на винтовом столике пресса Бринелля на двух

Таблица 11

Обработка	Стрела прогиба в мм	
	Образование трещин	Скалывание
Алитирование	2,1	3,75
Алитирование и последующий отжиг при 900° 5 час.	2,0	5,0
Алитирование и последующий отжиг при 1500° 5 час.	1,75	7,0
Алитирование и последующий отжиг при 1050° 5 час.	1,0	9,0

специальных опорах. Расстояние между центрами опор — 80 мм. Пуансон, которым производилось надавливание на сторону образца, имеющую размер 20 мм, представлял тоже пластину с радиусом закругления рабочей стороны в 1 мм. Изгиб пластины производился непрерывно до появления первых трещин. Начало появления трещин сопровождалось иногда треском образца и могло быть уловлено при непрерывном наблюдении за изгибаемой стороной.

Как правило, при изгибе образцов сначала наблюдается образование трещин, а затем скалывание диффузионного слоя.

За характеристику прочности алитированного слоя принимается величина остаточной стрелы прогиба или угол изгиба, фиксируемые в момент появления трещин и скалывания слоя.

К примеру, испытание на изгиб образцов железа, алитированных в сплаве I при 1050° в течение 3 час., показало следующую зависимость между стрелой прогиба при появлении трещин и скалыванием (табл. 11).

Жароупорность алитированных образцов в различных средах

Жароупорностью стали называют ее пассивность к образованию окалины при высокой температуре в окислительной среде.

Толщина слоя образующейся окалины зависит от активности окислительной среды, температуры нагрева, продолжительности

воздействия среды на металл, а также от сорта стали. Образующаяся окалина обычно состоит из трех видов окислов. Наружный слой окалины представляет собой окись железа Fe_3O_4 , средний — магнитную окись Fe_2O_3 и внутренний слой, примыкающий к металлу, состоит из окиси железа FeO . В специальных сталях наряду с окислами железа в окалине могут встречаться и окислы легирующих элементов. Большое влияние на сопротивляемость стали окислению оказывает плотность и прочность слоя окалины. Чем окалина плотнее и чем прочнее ее сцепление с металлом, тем лучше она защищает от дальнейшего окисления.

Таблица 12

Смесь	Относительный привес алитированных образцов после 5 час. нагрева при разных температурах ($г/м^2 \cdot час$)		
	1050°	1125°	1200°
Неалитированный образец	210	287	334
Смесь I	3—5	5—7	10—25
Смесь II	5—7	5—7	10—15
Смесь III	8—15	15—30	150—250
Смесь IV	5—10	15—30	150—250

Введение в сталь алюминия, хрома и кремния способствует упрочнению окалины. Чем больше введено в сталь этих элементов, тем больше ее жароупорность.

Алитированная сталь приобретает жаростойкость благодаря образованию на ее поверхности окислов Al_2O_3 . Ввиду различного защитного противоокислительного действия окислов при различных температурах жаростойкость стали (в том числе и алитированной стали) бывает различна и вполне устойчива только до определенной температуры.

Испытание стали на окисление проводилось над цилиндрическими образцами диаметром 8 мм. Окислительный нагрев производился в электрической печи с силитовыми нагревателями. Для получения сравнительных характеристик на окисляемость испытываемые образцы нагревались в течение 5 час. при 1050 — 1125 — 1200° .

Все сравниваемые образцы нагревались в печи одновременно.

Приращение веса образца характеризовало степень его окисленности, а привес (в граммах) на $1 м^2$ поверхности за 1 час — жаростойкость испытываемых образцов.

Испытание на жаростойкость показало, что образцы, алитированные в течение 3 и 6 час., мало отличаются между собой по жаростойкости. Однако последняя значительно изменяется если сравнивать одну с другой отдельные смеси.

В табл. 12 приводятся сравнительные средние данные о жаростойкости образцов, алитированных в различных смесях.

Как видим, рассмотренные смеси по жаростойкости располагаются почти в той же последовательности, как и по их активности. Необходимо учесть, что полученные значения жаростойкости еще не указывают полностью на практическую возможность применения алитированных изделий при таких температурах, как 1125—1200°. Только длительные испытания в работе позволяют окончательно установить практическую температуру эксплуатации алитированных изделий. Практические наблюдения за работой целого ряда агрегатов показали, что алитированные изделия могут применяться до температуры 850—950°. Для тонких алитированных изделий допустимая температура их эксплуатации может быть выше в случае одного и того же режима алитирования. Более подробно о жаростойкости в практических условиях будет сказано дальше.

Сводная характеристика алитировующих смесей

Практическая проверка большого количества смесей для алитирования показала, что качество их, оцениваемое по глубине алитированного слоя, по внешнему виду образцов после алитирования и по степени окисления этих образцов, различно.

Для удобства оценки все смеси (см. состав их в табл. 9 и 10) можно разбить по качеству на три группы. Сравнительная качественная оценка смесей по скорости алитирования по внешнему виду и окисляемости выражена в табл. 13. Согласно этим данным наиболее рентабельными являются смеси III, X и II.

Первые две (X и III) весьма дешевы, сообщают образцам достаточную устойчивость против окисления при 1050°; смесь II равна им по стоимости, но еще более устойчива против окисления образцов даже при 1200°. Дорогая смесь VI не имеет преимуществ перед смесями X, III и II по сообщению образцам жароупорности и слабее их по глубине диффузии алюминия.

Таблица 13

Сводная характеристика алитировующих смесей по глубине цементации и по степени устойчивости образцов против окисления при нагревах

Группа смеси по качеству	По глубине алитирования	По внешнему виду образцов, алитированных при 1050° — 3 час. после нагрева при:		По окислению образцов, алитированных при 1050° в течение 3 час., определяемому по приресту их после нагрева при	
		1050° — 3 часа	1050° — 10 час.	1050° — 10 час.	1200° — 10 час.
Первая . .	II, I	II, VII, X	II, VII	II, VII, X, I, VIII	II, VII, VIII
Вторая . .	XIII, X, III, IV, VIII, IX	I, III		V, XII, III, IV	XII, X
Третья . .	V, VI, VII, XI, XII		XII, X	XII, XI	III, VI

Последнее место по глубине диффузии занимает самая дорогая смесь V, по жароупорности же она близко подходит к смесям II и X. Поэтому применение ее следует считать нерациональным.

Ослабление активности смеси при длительном алитировании

Наблюдение показало, что при значительной длительности процесса алитирования происходит некоторое ослабление активности сплава, повидимому, за счет некоторого его окисления.

Повторное использование сплава показало непрерывное уменьшение общей глубины диффузии алюминия и некоторое снижение концентрации Al в поверхностном слое. Между тем, многократное использование сплава является одним из условий успешного внедрения этого процесса. В связи с этим было доказано, что добавка к отработанной смеси при каждом последующем процессе алитирования свежего сплава порядка 10% стабилизирует активность смеси. Правда, в этом случае наблюдается некоторое ослабление смеси, главным образом, в отношении уменьшения общего слоя диффузии. Тем не менее, активность смеси практически остается вполне удовлетворительной. Это видно по данным табл. 14, где приводится и общая глубина диффузии Al, при алитировании в течение 5 час. при 1050° в смеси 99,5% сплава Fe — Al — Si и 0,5% NH₄Cl.

Таблица 14

Состав смеси	Сколько раз смесь употребляется для алитирования	Общая глубина диффузии алюминия в мм
Новый сплав		0,4
Старый сплав + 10% нового сплава	2	0,3
То же + 10% нового сплава	3	0,3
То же + 10% нового сплава	4	0,2
То же	5	0,3
"	6	0,3
"	7	0,28

Нами проводились опыты со сплавами, проработавшими около 200 час. Во всех случаях добавка 10%-ного свежего сплава повышала активность и позволяла использовать его для практических целей.

Алитирование чугуна

Защита чугуновых изделий от окисления не менее необходима, чем защита стальных изделий. Экспериментально доказано, что при правильном выборе диффузионной смеси и оптимальном режиме алитирования жаростойкость алитированного чугуна может быть весьма значительной. Серый чугун, содержащий

свободный графит, представляет менее благоприятную среду для диффузии алюминия, вследствие чего требует более длительного алитирования и более высоких температур процесса, чем сталь.

Проверка различных смесей при алитировании чугуна показала, что наиболее целесообразно применение смесей I и II как наиболее активных; смеси III и IV менее активны. Глубина диффузии алюминия при применении смесей I или II составляет в среднем за 3 часа 0,08 мм при 975° и 0,15 мм при 1050°. Соответственно для смесей III и IV эти значения будут 0,07 и 0,12 мм.

После отжига при 1050° в продолжение 5 час. алитированный диффузионный слой увеличивается: при применении смесей I и II с 0,08 до 0,25 мм и с 0,15 до 0,35 мм, а при использовании смесей III и IV — с 0,07 до 0,09 мм и с 0,12 до 0,20 мм.

Нагрев алитированных (975° — 6 час.) образцов чугуна при 1050° в течение 6 час. в окислительной атмосфере (нагрев свободный, в электропечи) показал следующие изменения их веса в результате окисления (табл. 15).

Таблица 15

Смесь	Относительный привес алитированных образцов (г/м ² ·час) после 5 час. нагрева при температурах		
	850°	925°	1000°
Неалитированный образец	56	64	154
Смесь I—II	3—5	8—10	18—25
Смесь III—IV	до 8—10	15—20	25—40

Судя по привесу за счет поглощаемого кислорода, можно считать, что жаростойкость алитированного чугуна можно повысить до 10 раз.

Стоимость процесса алитирования в различных твердых смесях

Эти данные составлены путем ориентировочного подсчета стоимости алитирования разными смесями партии чугунных колосников, алитировавшихся партиями по 192 кг в 12 ящиках в двух садках. Колосники упаковывались в герметические железные ящики со смесью, нагревались в газовой печи для алитирования до 980—1000°, выдерживались 6 час. и затем отжигались в нейтральной упаковке при 900° с выдержкой в течение 3 час. При каждой операции алитирования печь была занята 12 час. (охлаждение в печи до 400—500°) и при отжиге — 8 час. В железный ящик размером 360 × 300 × 180 мм и весом 26,6 кг упаковывалось 8 колосников по 2 кг весом каждый. Вес смеси в ящике составлял 20 кг; применялась она 6 раз, получая

каждый раз свежую добавку: при смесях I и II — 15—20%, а при остальных смесях — 20—25%.

Данные, приводимые в табл. 16, показывают, что процесс алитирования сильно удорожается при применении смесей V, VI и VII и максимально удешевляется при использовании смеси II; смесь I приближается к дорогостоящим. При правильной организации и технологии массового производства стоимость алитирования должна значительно снизиться.

Таблица 16

Номер смеси	Состав смеси	%	Стоимость алитирования и отжига 1 т изделий в руб.
I	Сплав Fe—Al	99,5	3550
II	Сплав NH ₄ Cl	0,5	2700
	Fe—Al—Cu	99,5	
V	NH ₄ Cl	0,5	3300
	Порошок алюминия	44	
	„ глинозема	49	
VI	NH ₄ Cl	2	2900
	Порошок алюминия	30	
	„ шамота	49	
VII	NH ₄ Cl	2	2800
	Порошок алюминия	49	
	Кварцевый песок	49	
IX	NH ₄ Cl	2	5440
	Порошок алюминия	30	
	Кварцевый песок	68	
	NH ₄ Cl	2	

IV. ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ АЛИТИРОВАНИЯ

Подготовка и упаковка изделия для алитирования

В качестве защитного средства от окисления алитирование может найти весьма широкое применение. Большой практический опыт, накопленный по этому процессу термической лабораторией ЦНИИТМАШ, позволяет рекомендовать его как проверенный в технологическом отношении и в отношении жаростойкости в эксплуатационных условиях.

Существуют различные приемы алитирования, но здесь мы останавливаемся для иллюстрации лишь на процессе алитирования в твердых смесях, так как считаем его наиболее простым.

Подготовка изделий перед алитированием. Поверхность изделий должна быть тщательно очищена от окалины, ржавчины, грязи, жира и т. п.

Опытная проверка показала, что чистота поверхности оказывает большое влияние на скорость диффузии алюминия. Рекомендуется очистку производить пескоструйным аппаратом или же посредством химического травления.

Ящики или реторты для алитирования. Основные очертания цементационного ящика в значительной мере определяют качество алитирования. Из-за несоответствия размеров ящиков изделиям диффузионный слой алюминия может получить различную толщину. Необходимо избегать применения слишком широких ящиков, поскольку в таких ящиках наблюдается большое отставание температуры центра от температуры края. Ящики не должны быть глубоки это затрудняет упаковку изделий. По возможности ящики следует изготавливать соразмерно конфигурации самих изделий.

Указанные мероприятия снижают расход сплава и обеспечивают более постоянные и однородные свойства алитированных изделий.

Упаковка изделий в ящики. Тщательная упаковка является основой хорошей работы и хороших результатов алитирования. Способ упаковки должен обеспечить равномерный нагрев и равномерное алитирование всех изделий в ящике.

Упаковка должна производиться сообразно с формой изделий. Тяжелые изделия правильной формы не требуют такой тщательной упаковки, как изделия сложной формы. Упаковка последних должна быть индивидуальной. Например, длинные изделия (трубы и т. п.) следует упаковывать вертикально, так, чтобы они удерживались в своем положении диффузионной смесью при ее засыпке; это в значительной степени устраняет прогиб изделий при самом процессе алитирования. В случае цементации болтов, спиралей и стержней рекомендуется располагать их в 2—3 и более ряда.

Первая стадия упаковки заключается в покрытии дна ящика равномерным слоем смеси толщиной в 20—40 мм; затем укладываются изделия, подлежащие алитированию. Изделия не должны касаться стенок ящика; они должны отстоять от стенок на расстоянии 15—35 мм, а одно от другого — на расстоянии 10—20 мм. Величина расстояний зависит от размеров изделия и требуемой толщины алитированного слоя. Чем толще слой и крупнее изделие, тем больше должно быть указанное расстояние. Недостаток диффузионной смеси сплава в ящике может повлечь за собой неравномерность глубины алитирования.

После того как первый ряд изделий уложен, его покрывают слоем смеси, слегка утрамбовывая последнюю. За первым рядом изделий таким же способом укладывают следующие и т. д.

Верхний ряд изделий должен быть засыпан смесью не менее чем на 40—80 мм по толщине. Затем на этот слой смеси накладывают асбестовый или железный лист толщиной 1 мм и поверх него насыпают слой в 30—40 мм чугуновых стружек или опилок, либо же смесь древесного угля с песком.

После такой подготовки ящика его закрывают железной крышкой или листовым асбестом, а углы и все зазоры тщательно промазывают линитом или огнеупорной глиной. Затем ящик подсушивают, после чего он готов для нагрева.

Изготовление алитированных железных электронагревателей

Экспериментальная проверка показала возможность получения алитированной железной проволоки, пригодной для нагревательных приборов, печей и др.

Обычно считалось, что алитированному железу и стали свойственны большая хрупкость и поверхностная пористость. Отсюда отрицательное отношение к возможности использовать процесс алитирования для получения электронагревателей.

Однако алитирование порошкообразной смесью показало, что при соответствующем составе смеси, а также при соответствующей температуре процесса возможно получить очень гладкую и плотную алитированную поверхность, достаточно вязкую и жаростойкую. Ввиду существующих в настоящее время трудностей в приобретении нихромовой и даже фехрелевой проволоки для электрических печей, задача получения заменителей этой проволоки представлялась нам весьма актуальной.

Режимы алитирования железной проволоки. В результате наших экспериментов мы окончательно остановились на следующих двух смесях для алитирования железной проволоки:

- 1) 99,5% сплава Fe—Al—Cu + 0,5% NH₄Cl;
- 2) 70% сплава Fe—Al—Cu + 28% Al₂O₃ + 2% NH₄Cl.

Первую смесь как более сильную рекомендуется использовать для проволоки до 1 мм, вторую смесь — для более толстой проволоки. Однако при отсутствии Al₂O₃ можно применять первую смесь для алитирования проволоки всех толщин.

С целью установить минимальную глубину диффузии, предотвращающую образование окалины, нами был проведен целый ряд экспериментов по алитированию проволоки толщиной в 0,5; 1; 2; 3,0 и 5,0 мм, при температурах 800, 850, 900, 950° различной продолжительности. После алитирования была измерена глубина диффузии и проведен окислительный отжиг при 800° в течение 24 час. Это позволило наметить предварительные режимы обработки железной проволоки.

Результаты испытаний приведены в табл. 17 и 18.

По степени жаростойкости поверхности алитирование при 800°, даже и длящееся 5 час., дает неудовлетворительные результаты. Алитирование при 850° вполне надежные результаты показывает только после трехчасовой выдержки.

Поверхность спирали (0,5 мм диаметром), выдержавшей испытание длительностью 1000 час. при температуре порядка 700—750°, была окислена слабо. В большинстве случаев спирали перегорают не от общего окисления поверхности, а от наличия

Таблица 17

Режимы алитирования образцов в сплаве 95,5% Fe-Al-Cu+0,5% NH ₄ Cl		Глубина слоя в мм	Состояние поверхности после окислительного отжига
Температура в °С	Выдержка в час.		
800	1	0	Сильно окислилась (окалина черная)
800	3	0,01	То же
800	5	0,02	Местное окисление незначительное
850	1	0,06	Окислилась
850	3	0,08	Поверхность приобрела серый цвет
850	5	0,10	Поверхность светлая
900	1	0,11	То же
900	3	0,12	"
900	5	0,15	"
950	1	0,15	Поверхность серая (окисления нет)
950	3	0,20	То же
950	5	0,22	"

Таблица 18

Режим алитирования образцов в сплаве смеси 70% Fe-Al-Cu + 28% Al ₂ O ₃ + 2% NH ₄ Cl		Глубина слоя в мм	Состояние поверхности после окислительного отжига
°	часы		
800	1	0	Сильно окислилась
800	3	0	То же
800	5	0,03	"
850	1	0,01	Поверхность серая
850	3	0,04	То же
850	5	0,08	Поверхность светлая
900	1	0,11	То же
900	3	0,12	"
900	5	0,14	"
950	1	0,12	Поверхность серая
950	3	0,18	То же
950	5	0,20	"

местных дефектов; сюда относятся, главным образом, точечные места, недостаточно насыщенные алюминием. Чем чище подготовлена поверхность проволоки перед алитированием, чем лучше перемешаны составляющие активной смеси, тем равномернее идет диффузия алюминия и тем длительнее работа спиралей.

Электрическое сопротивление алитированной проволоки. При наличии большой глубины диффузионного слоя алюминия электрическое сопротивление железной проволоки возрастает в значительной степени.

Изменения значения ρ (удельное электрическое сопротивление) от температуры в железной проволоке диаметром 0,5 мм, подвергнутой алитированию, и в той же алитированной проволоке, но после отжига при 850°, продолжительностью около 250 час., выражено кривыми на фиг. 43.

Удельное электрическое сопротивление, измеренное в более тонкой алитированной проволоке (диаметром 0,35 мм), дало значение ρ для 20° 0,71 см, при 850° — 2,85 ом.

Зависимость удельного электрического сопротивления ρ алитированных спиралей разных сечений от температуры и времени выдержки при алитировании представлена в табл. 19.

Технология алитирования спиралей из железной проволоки по способу ЦНИИТМАШ. Для изготовления желез-

ных алитированных спиралей и в качестве электронагревателей может быть рекомендован технологический процесс, состоящий из следующих основных этапов:

- исходные материалы и их подготовка;
- выплавка сплава и приготовление смеси для алитирования;
- упаковка спиралей;
- процесс алитирования;
- контроль над качеством алитирования.

Таблица 19

Сечение спирали в мм	Температура алитирования в °С								
	850			900			950		
	Время выдержки при алитировании в час.								
	1	3	5	1	3	5	1	3	5
0,35	1,18	1,37	1,47	—	—	1,73	1,08	1,34	—
0,50	0,50	0,54	0,60	0,60	0,60	0,60	0,52	0,80	—
0,70	0,25	0,25	0,27	0,23	0,25	0,29	0,25	0,31	0,34
1,2	1,10	0,11	0,11	0,10	0,10	0,11	0,12	0,13	0,183
2,0	0,02	0,03	0,025	0,023	0,025	0,021	0,048	0,048	—

а) Исходные материалы и их подготовка. В качестве исходного материала (как заменителя фехраля или, частично, нихрома) употребляется железная проволока с содержанием углерода не более 0,25%. Исходное состояние проволоки имеет большое значение — требуется отсутствие ржавчины и других

загрязнений. Ржавая проволока неоднородна по толщине, что вызывает неравномерность алитирования и сказывается в дальнейшем на сроках службы спиралей. Для лабораторных нагревательных приборов (плитки, сушильные шкафы и др.) применяется железная проволока диаметром от 0,35 до 0,7 мм. Наилучшие результаты показывают спирали из проволоки диаметром 0,5 мм. Предварительно производится заготовка, т. е. разрезка проволоки на куски соответствующей по расчету длины. Полученные заготовки железной проволоки до навивки из них спирали тщательно зачищаются наждачной бумагой или уже в спиралах проходят химическую очистку (путем травления) для удаления окалины, жирных пятен и других загрязнений, после чего подвергаются алитированию.

Проволока завивается в цилиндрические спирали такого сечения, которое дает возможность разместить ее в канавке керамических плиток и др. Навивка спиралей может производиться вручную в тисках или в специальном приспособлении, а в массовом количестве — на токарном станке.

б) Выплавка сплава и приготовление смеси. Основной диффузионной смесью для алитирования нагревательных элементов (резистров) является сплав железа с алюминием. Рекомендуется сплав, получаемый из отходов вторичного алюминия или дюралюминия, следующего состава:

37—44% Fe; 2—4% Si, остальное — Al.

Можно принять более дорогой ферроалюминиевый сплав состава: 34—47% Fe, остальное — алюминий.

Сплав можно приготовить из отходов железа и алюминия в любой сталеплавильной печи. Сплав измельчается в порошок в шаровой мельнице. Состав смеси следующий: свежего сплава Fe—Al—Si 10%, отработанного сплава 69% и NH_4Cl 0,5—1% (нашатыря). Смесь тщательно перемешивается перед упаковкой. Следует избегать загрязнения сплава окалиной или песком.

в) Упаковка спиралей (фиг. 44). Для упаковки спиралей применяются обычные цементационные ящики или трубы. Зарядка (упаковка) ящиков осуществляется следующим образом.

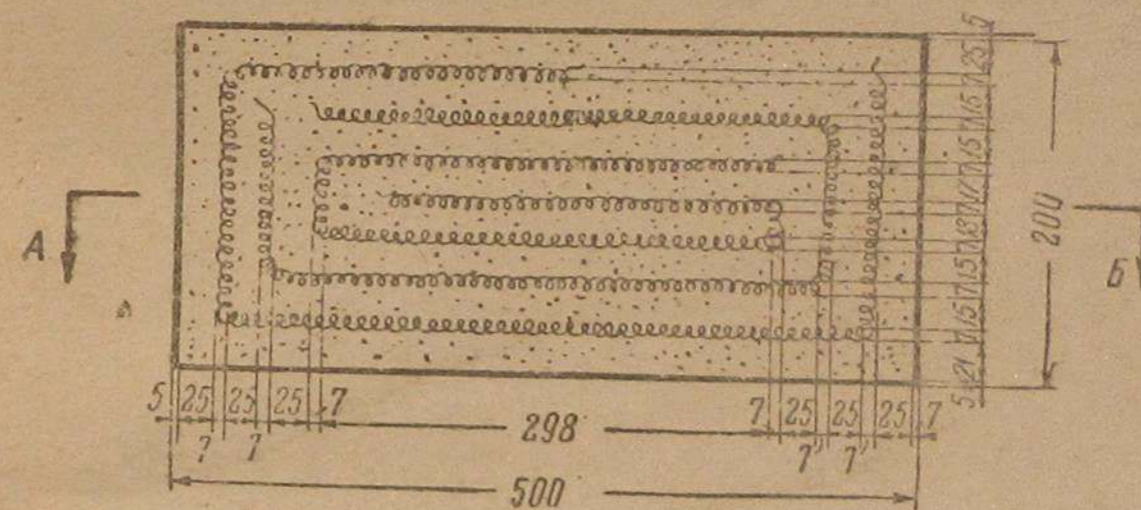
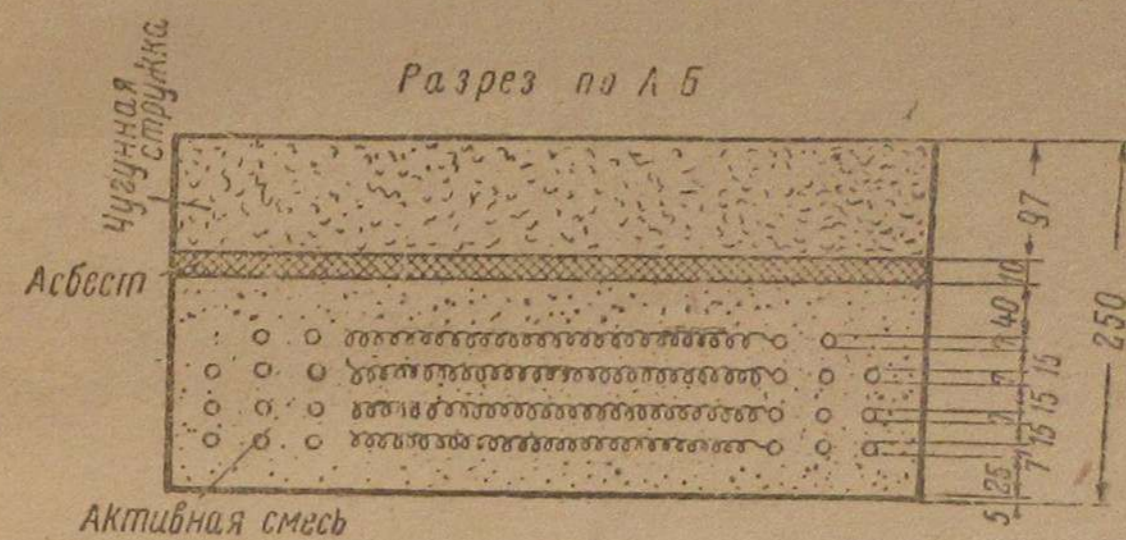
Предварительно спирали подвергаются растяжке на 60—40% первоначальной длины. Каркас с набором спиралей (или же в отдельности каждая спираль) помещается в герметически закрывающийся железный ящик, наполненный активной смесью сплава.

Первая стадия упаковки заключается в покрытии дна ящика равномерным слоем толщиной в 20—25 мм, затем укладываются подлежащие алитированию спирали. Спирали не должны касаться стенок ящика, а должны отстоять от них на расстоянии 10—15 мм, а одна от другой — на расстоянии 8—12 мм, в зависимости от размеров спиралей и требуемой толщины алитированного слоя. Чем толще слой и больше сечение, тем большими должны быть указанные расстояния.

Уложив первый ряд спиралей, покрывают его слоем смеси. За первым рядом спиралей таким же способом укладывают

второй и т. д. Верхний ряд спиралей должен быть засыпан смесью не менее чем на 30—60 мм по толщине. На этот слой накладывают железный лист толщиной 2—4 мм и поверх него посыпают слой 40—60 мм чугушной стружки, затем сверху ящик закрывают железной крышкой и промазывают огнеупорной глиной все зазоры между стенками ящика и крышкой.

г) Процесс алитирования. Подготовленные для алитирования ящики загружают в печь с температурой не выше 500° и нагревают до требуемой температуры с нормальной скоростью, определяемой мощностью и конструкцией печи. Алитирование



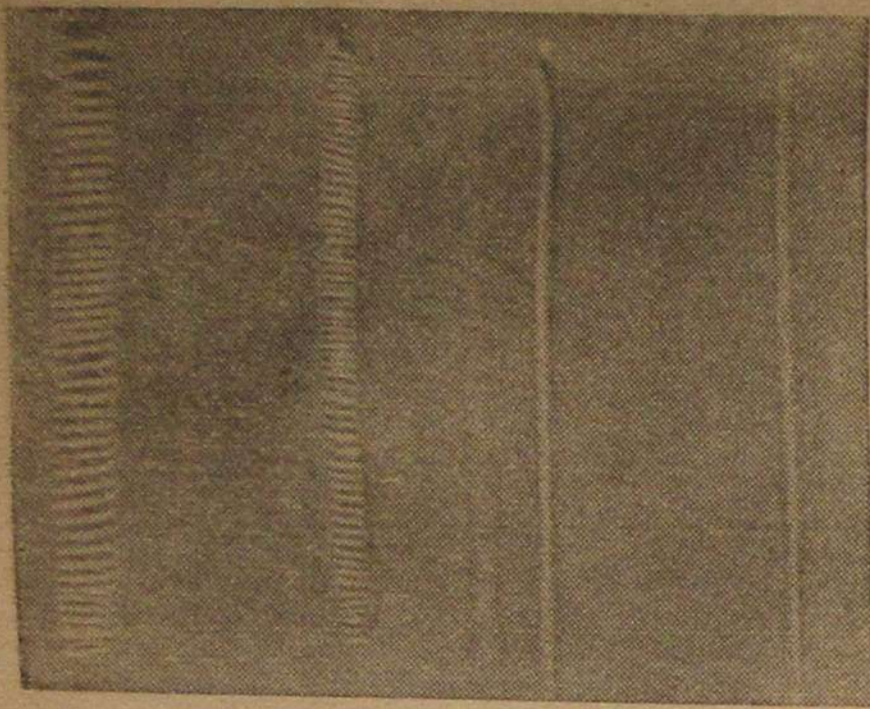
Фиг. 44. Схема упаковки ящика для алитирования спиралей из железной проволоки

спиралей с толщиной проволоки или ленты от 0,35 до 1,2 мм производится при 875—950° в продолжение 1—2 час. При этом получается диффузионный слой от 0,02 до 0,14 мм. Алитирование спиралей-резистров с толщиной проволоки от 2 до 5 мм производится при 950—980° в продолжение 2—4 час. в смеси I и около 2,5—5 час. в смеси II. При меньшей выдержке спирали получаются менее хрупкими. Диффузионная смесь для алитирования может употребляться в течение 100 час., а возможно и более, если добавлять к пассивированной смеси 10—15% свежего сплава и 0,5—1% NH_4Cl .

По окончании выдержки ящики охлаждаются в печи до температуры 400—500° и затем выгружаются на воздух.

д) Контроль над качеством алитирования. Правильность проведенного процесса алитирования и качество алитированных спиралей-регистров определяются по их внешнему

виду, излому и микроструктуре. Последние два элемента определяются по контрольным образцам-„свидетелям“. Контрольные образцы должны иметь: 1) равномерный по всему сечению проволоки или ленты алитированный слой (определяется по излому или путем травления торцевых плоскостей шлифа или куска проволоки); 2) требуемую глубину алитированного слоя (определяется по микроструктуре поперечных шлифов-„свидетелей“); 3) алитированные спирали должны иметь блестящую светлосерую поверхность без темных пятен.



Фиг. 45. Образцы алитированных спиралей из железной проволоки диаметром 2 мм, 1,2 мм, 0,7 мм и 0,5 мм, применяемых в качестве нагревательных элементов

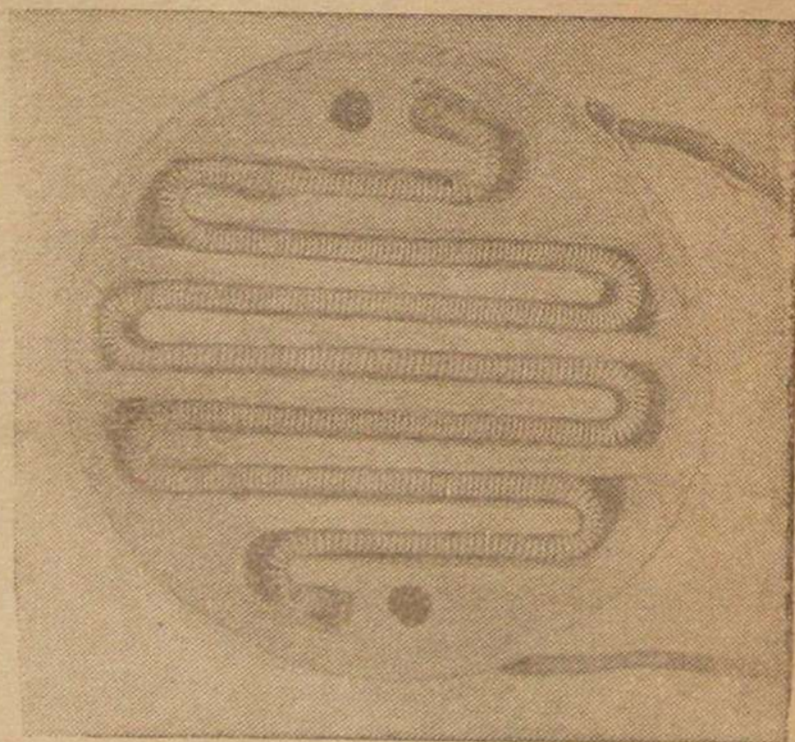
е) Характеристики электрических печей с алитированными нагревательными элементами:

А. Шахтная отпускная печь (фиг. 47 и 48)

- 1) Внешний диаметр печи — 600 мм.
- 2) Размеры рабочей камеры: диаметр 240 мм, глубина 280 мм.
- 3) Температура печи 550—600°.
- 4) Производительность печи около 50 кг/час.
- 5) Мощность максимальная около 4—5 квт.

Б. Характеристика тока для элементов сопротивления

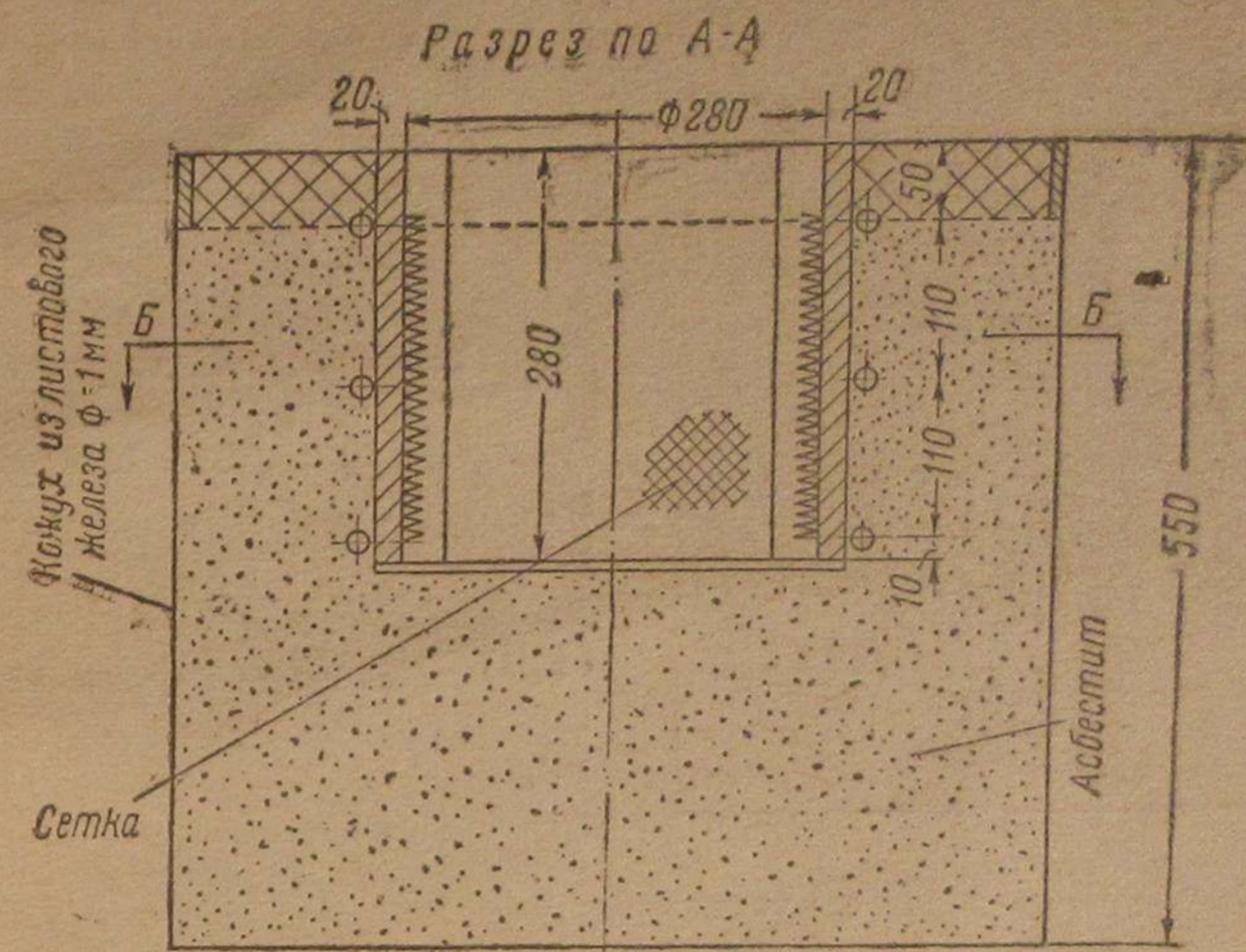
- 6) Напряжение 220 в, ток однофазный, переменный
- 7) Температура на спиралях 650°.
- 8) Тип нагревательных элементов и схема расположения спиралей в печи см. на фиг. 47.
- 9) Размер алитированных нагревательных элементов (резисторов): диаметр 1,2 мм, длина 23 мм.



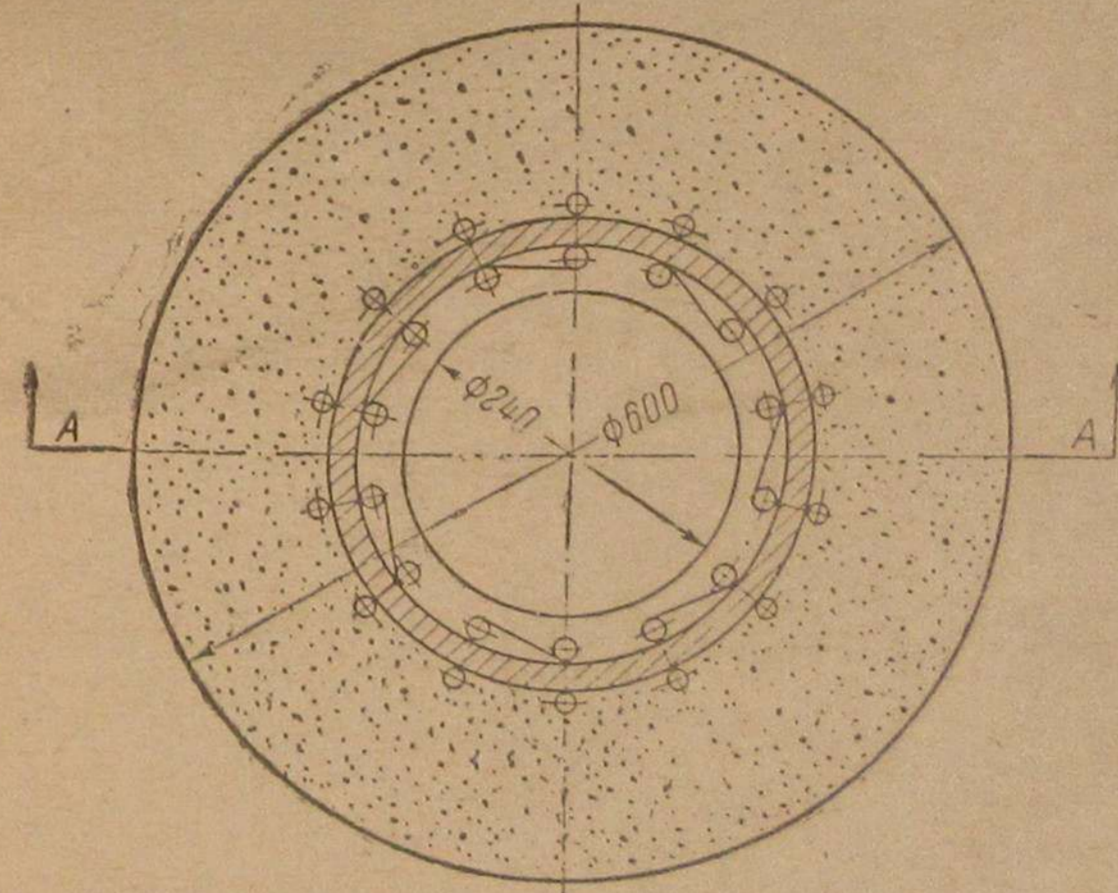
Фиг. 46. Алитированная спираль из железной проволоки диаметром 0,5 мм, проработавшая в электроплитке более 500 час.

Резисторы были изготовлены из железной проволоки, подвергнутой алитированию при 900° в течение 2 час. в смеси состава: 90% пассивированного сплава Fe—Al—Si, 9,5% свежего сплава Fe—Al—Si и 0,5% NH₄Cl.

Печь испытывалась около 1700 час. при температуре 500—600° для отпуска быстрорежущей стали и оказалась вполне пригодной к дальнейшему использованию.



Разрез по Б-Б



Фиг. 47. Схема расположения нагревательных элементов в шахтной электропечи (см. фиг. 48).

В. Муфельная электропечь для отпуска мелкого инструмента (фиг. 49)

Размеры рабочей камеры: 60 × 85 × 72 мм.

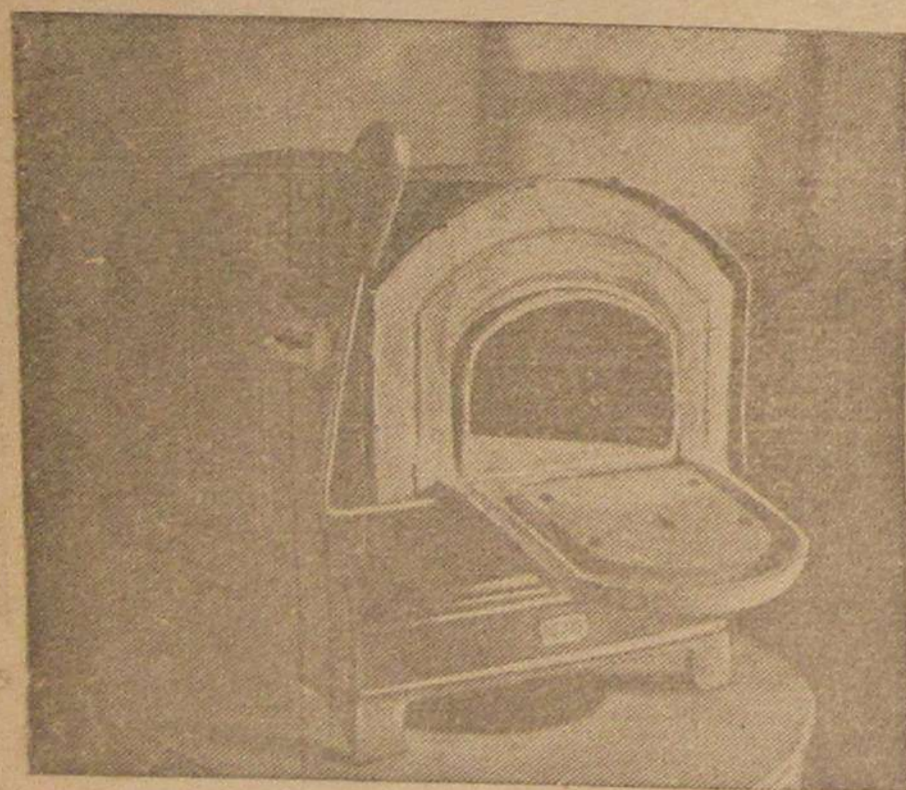
Напряжение 120 в.

Температура рабочей зоны печи — от 300 до 500°.

Размеры проволоки алитированной спирали нагревательных элементов: диаметр 1,2 мм, длина 20 м. Печь испытывалась около 1000 час. и продолжала работать.



Фиг. 48. Электрическая отпуская печь с алитированной спиралью из железной проволоки диаметром 1,2 мм, длиной 33 м, проработавшая 1700 час. при температуре 550°



Фиг. 49. Муфельная электрическая печь с алитированной спиралью

Очистка труб. Трубы, подвергающиеся алитированию, проходят химическую очистку путем травления или удаления

Г. Установка для подогрева головок рельсов при стыковой сварке

Основная мощность нагревателя— 6 квт.

Напряжение—65 в.

Номинальный ток—130 а.

Поверхностная нагрузка спиралей— 2 вт/см

Температура нагреваемых изделий—350°.

Алитированные спирали для этой установки были изготовлены из железной проволоки диаметром 0,7 мм, длиной 10 м (12 шт. с последовательным соединением). Спирали были подвергнуты алитированию в активной смеси состава: 89,5% отработанного сплава Fe—Al—Cu + 10% нового сплава + 0,5% NH₄Cl. Условия алитирования: прогрев до 900°—2 часа, выдержка при этой температуре—2 часа с последующим медленным охлаждением до 500°.

Все вышеописанные печи смонтированы в расчете на включение их в сеть без дополнительных реостатов.

Алитирование пароперегревателей и обдувочных труб

Пароперегреватели и обдувочные трубы предназначались для котельной установки одной из электростанций СССР. Технология алитирования разработана по заданию ОРГРЭС.

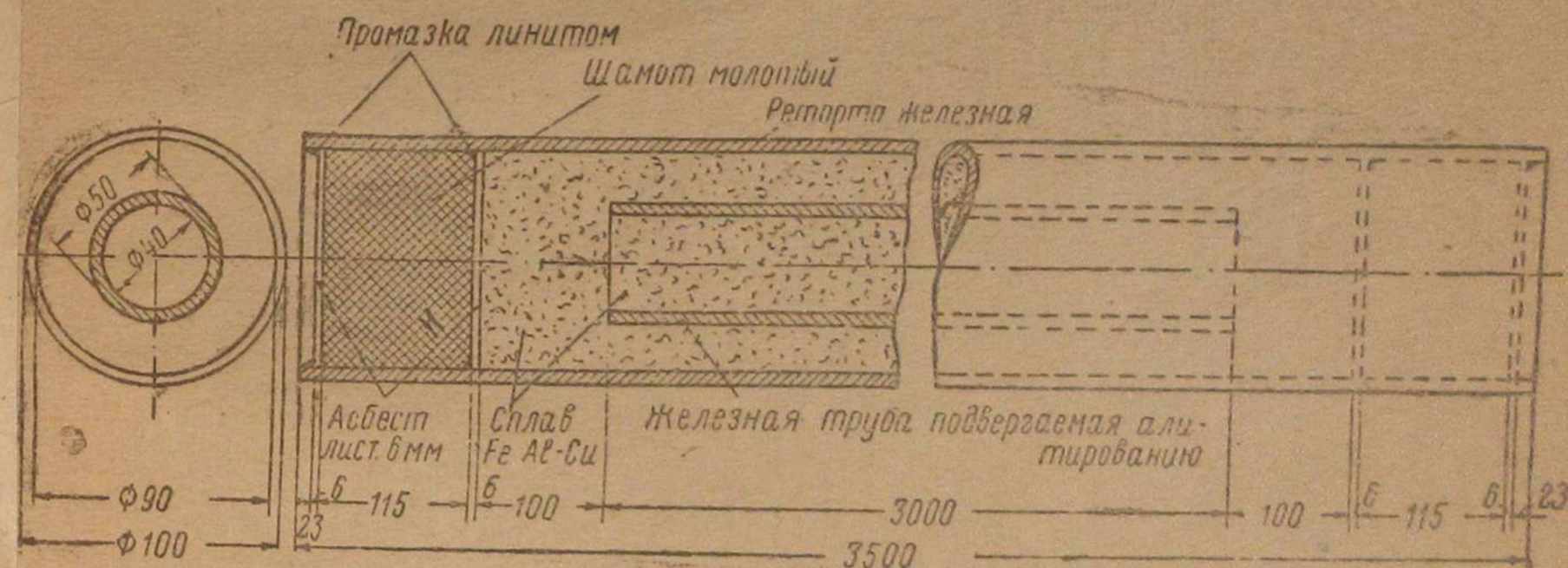
Трубы были цельнотянутые из углеродистой стали с содержанием С 0,28%, с наружным диаметром 38 мм и с толщиной стенки 3 мм; их длина 3 м.

Очистка труб. Трубы, подвергающиеся алитированию, проходят химическую очистку путем травления или удаления

ржавчины, окалины и других загрязнений. Травление рекомендуется производить в 10—20%-ном водном растворе HCl или H₂SO₄. При холодном травлении длительность процесса—2—4 часа (в зависимости от толщины слоя окалины). При горячем травлении (температура раствора 60—80°) время сокращается до 40—70 мин.

После травления труба помещается в водный раствор извести или содовый раствор для нейтрализации кислот, а затем тщательно промывается в проточной воде. Недостаточное травление (оставление следов ржавчины и окалины), а также небрежная промывка от извести ослабляют диффузию алюминия.

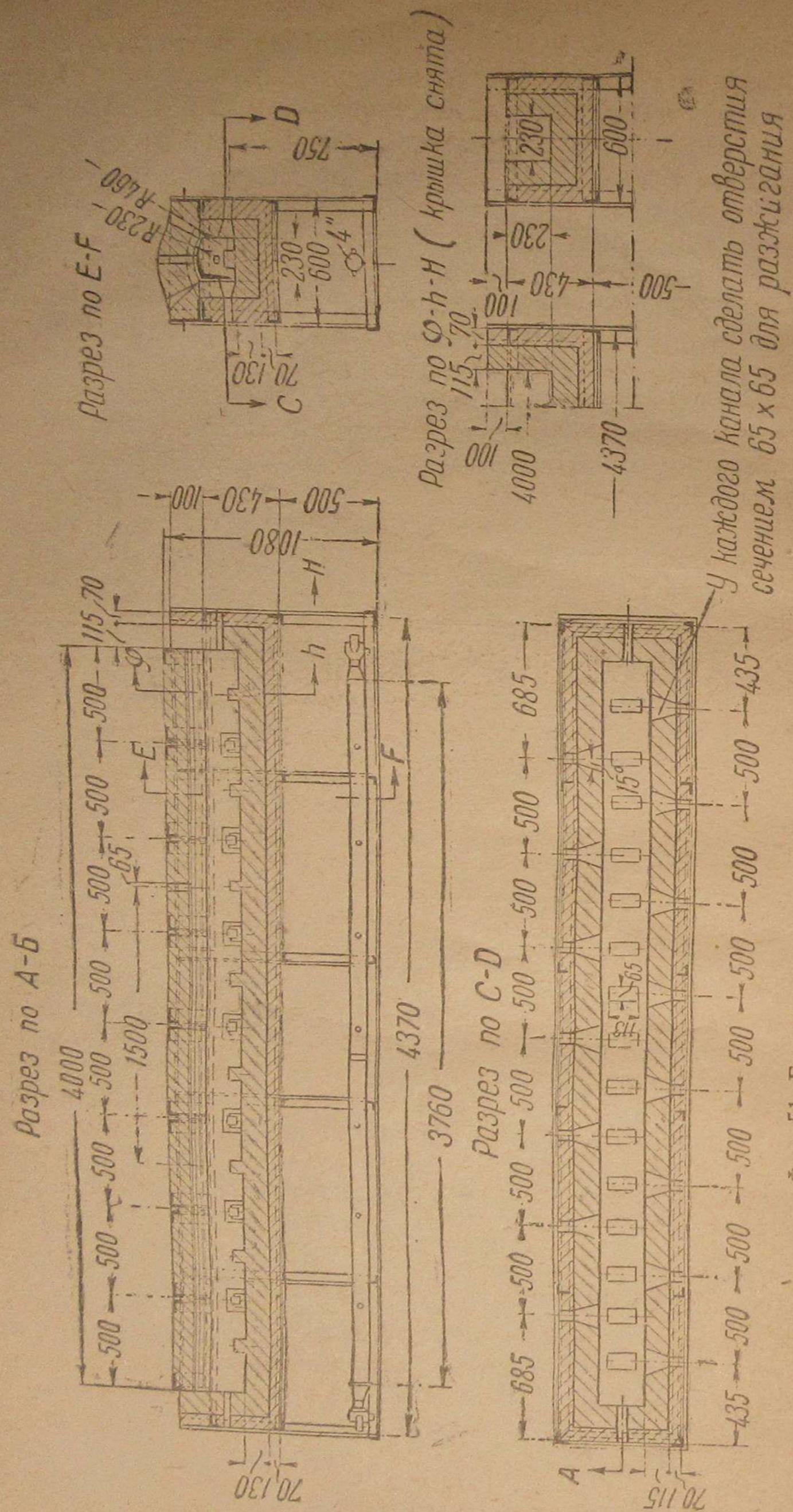
Контроль поверхности. После промывки и подсушки протравленные трубы проходят тщательный контроль по размерам и качеству поверхности (выявление закатов, плен и других металлических дефектов).



Фиг. 50. Схема упаковки железной обдувочной трубы для алитирования

Упаковка труб для алитирования. Алитирование может производиться или в длинных ящиках с одновременной загрузкой в каждый ящик по 6 труб и более или же в индивидуальных ретортах, представляющих собой те же трубы, но большего диаметра. Необходимо следить, чтобы расстояние между стенками труб составляло 20—30 мм (в зависимости от требуемой толщины алитированного слоя).

В нашем случае алитирование труб осуществлялось в ретортах и производилось с наружной и внутренней сторон труб. При засыпке труб диффузионной смесью реторта находилась в вертикальном положении. На фиг. 50 показана схема загрузки трубы в реторту. Концы реторты плотно закупориваются крышками или обмазкой из глины. Необходимо соблюдать, чтобы край трубы находился от края реторты по крайней мере на расстоянии 150—200 мм; эта часть реторты также должна наполняться диффузионной смесью. В крышке реторты или где-либо у края трубы должно быть сделано отверстие диаметром в 4—6 мм для выхода газов.



Фиг. 51. Газовая печь со съёмным сводом для алитирования труб

Печь для алитирования. Для алитирования этих труб была изготовлена весьма простая и удобная по конструкции печь с газовым нагревом. Размер камеры нагрева был $230 \times 330 \times 4000$ мм и она имела с двух сторон 15 форсунок. Свод печи состоял из секций и был съёмный. Одновременно в печи помещались 3 реторты.

Чертеж печи представлен на фиг. 51.

Процесс алитирования. Смесь для алитирования состояла из 99,5% из порошка сплава Fe—Al—Cu (42% Fe и 2,2% Cu) и 0,5% NH_4Cl . Температурный режим процесса состоял из 2-час. нагрева до 1000° , выдержки при этой температуре 6 час. и медленного охлаждения с печью до $300-400^\circ$. По окончании процесса реторты выгружались из печи, охлаждались на воздухе и затем распаковывались.

Последующий диффузионный отжиг трубы не давался. Одновременно с трубами алитировался контрольный образец из того же металла. Алитированные трубы представлены на фиг. 52.



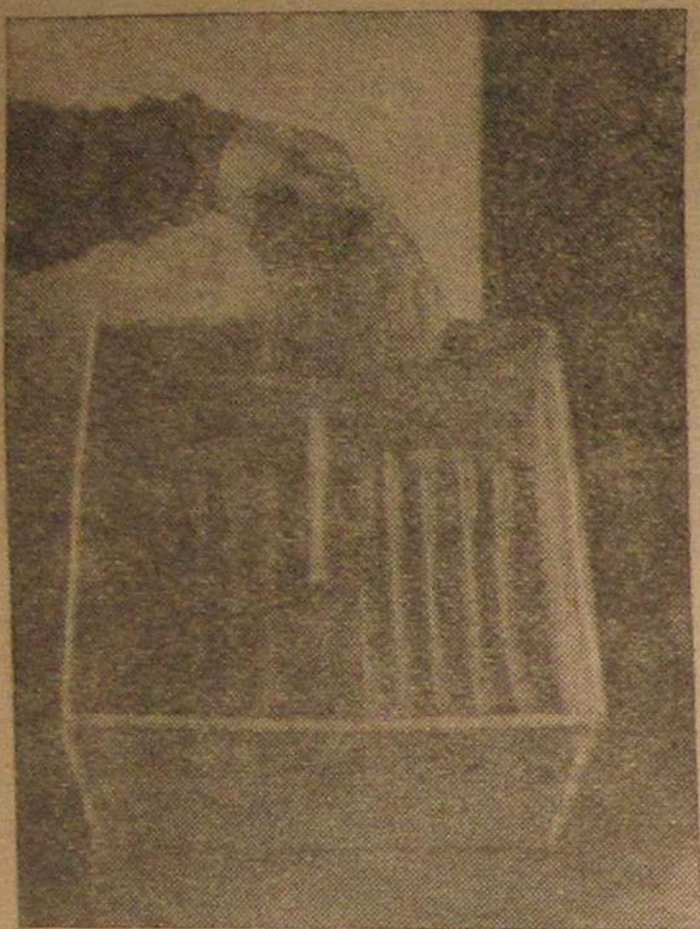
Фиг. 52. Алитированные обдувочные трубы диаметром 38 мм, длиной 3 м

Испытание на жаростойкость. Образцы, отрезанные от трубы, были несколько раз подвергнуты нагреву до $800-900^\circ$ в окислительной среде в газовой печи. Общая выдержка при максимальной температуре составляла 200 час. Осмотр поверхности после испытания не показал каких-либо следов поверхностного разрушения и указывал на высокую жаростойкость труб. Все трубы (5 шт.) были поставлены затем на производственное испытание в естественных условиях. По прошествии месяца непрерывной работы котла был произведен осмотр этих труб и при этом никаких пороков в отношении жаростойкости труб не обнаружено.

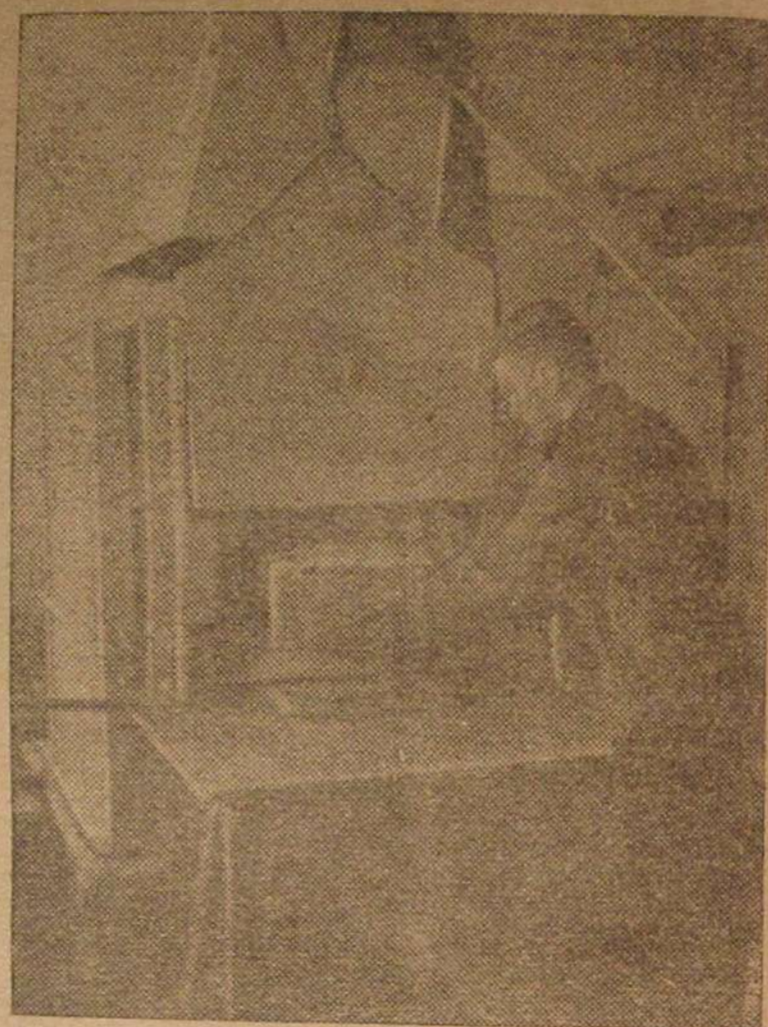
Алитирование чугунных колосников

Эти колосники применялись в котлах с торфяными топками в качестве звеньев непрерывной цепи, являвшейся одновременно транспортером торфа и подвижной колосниковой решеткой. Условия упаковки и загрузки колосников представлены на фиг. 53 и 54.

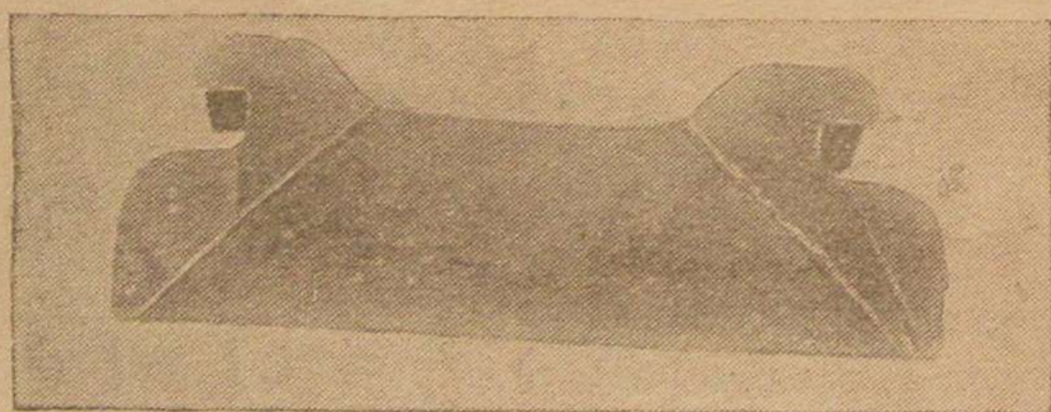
Перед алитированием колосники тщательно очищались пескоструем. Упаковка в ящики производилась по 12—15 шт. в вертикальном положении с просветами в 15—20 мм. Смесь для алитирования состояла из 98% сплава Fe—Al—Cu и 2% NH_4Cl .



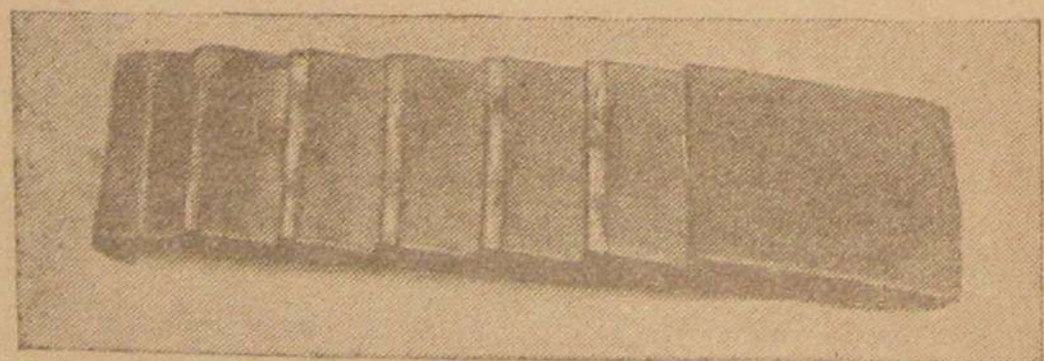
Фиг. 53. Схема упаковки чугунных колосников в ящик



Фиг. 54. Загрузка колосников в печь для алитирования



Фиг. 55



Фиг. 55 и 56. Алитированные чугунные колосники

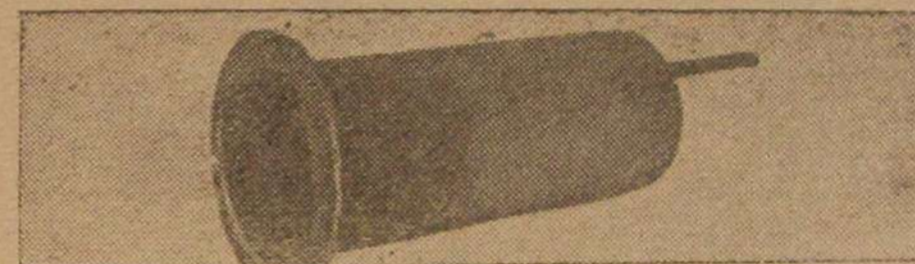
Алитирование проведено было в свежем сплаве, а также с добавкой старого сплава в соотношениях 1:1, 1:2 и 1:3. Режим процесса: нагрев до $950-980^{\circ}$ в продолжение 4 час., выдержка при той же температуре 6 час. и медленное охлаждение; расковка; отжиг при 900° в течение 3 час.

В условиях эксплуатации колосники подвергаются попеременно нагреву и охлаждению в интервале $200-850^{\circ}$.

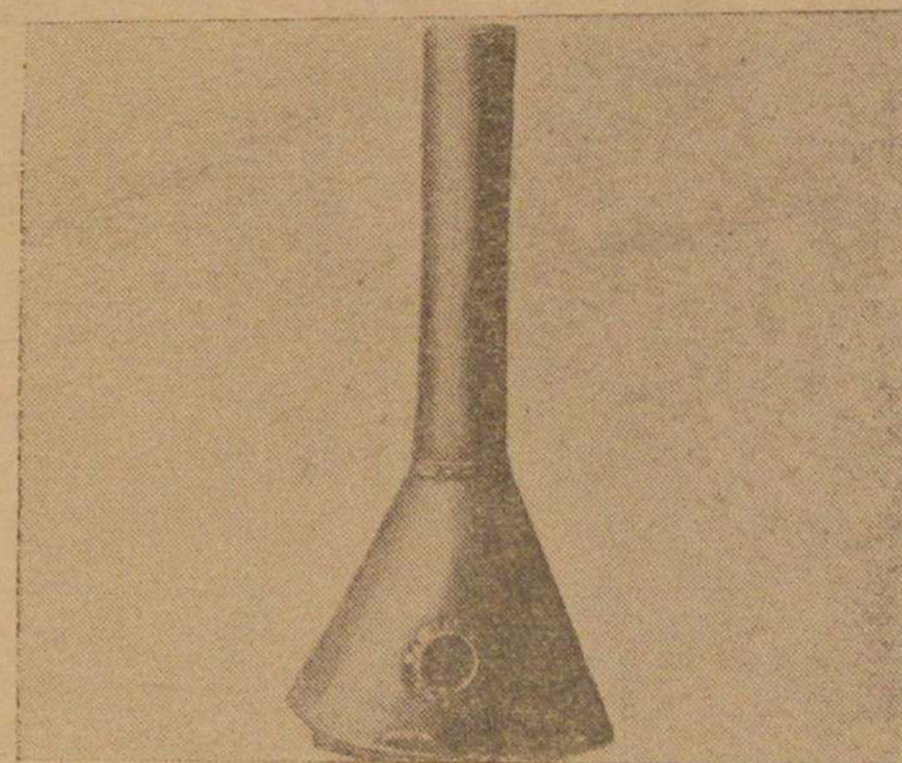
На испытание было поставлено 250 колосников. Наблюдение за состоянием колосников производилось в течение около 6000 час. В то время как неалитированные колосники за это время показали глубокое окисление и начали выходить из строя, все алитированные колосники имели хорошую неокисленную поверхность и ничем не отличались от исходного их состояния (до испытания). Алитированные чугунные колосники показаны на фиг. 55 и 56.

Алитирование различных деталей

1. По заказу одного завода была проалитирована железная реторта, предназначавшаяся для нитроцементации инструмента



Фиг. 57. Алитированная железная реторта для нитроцементации

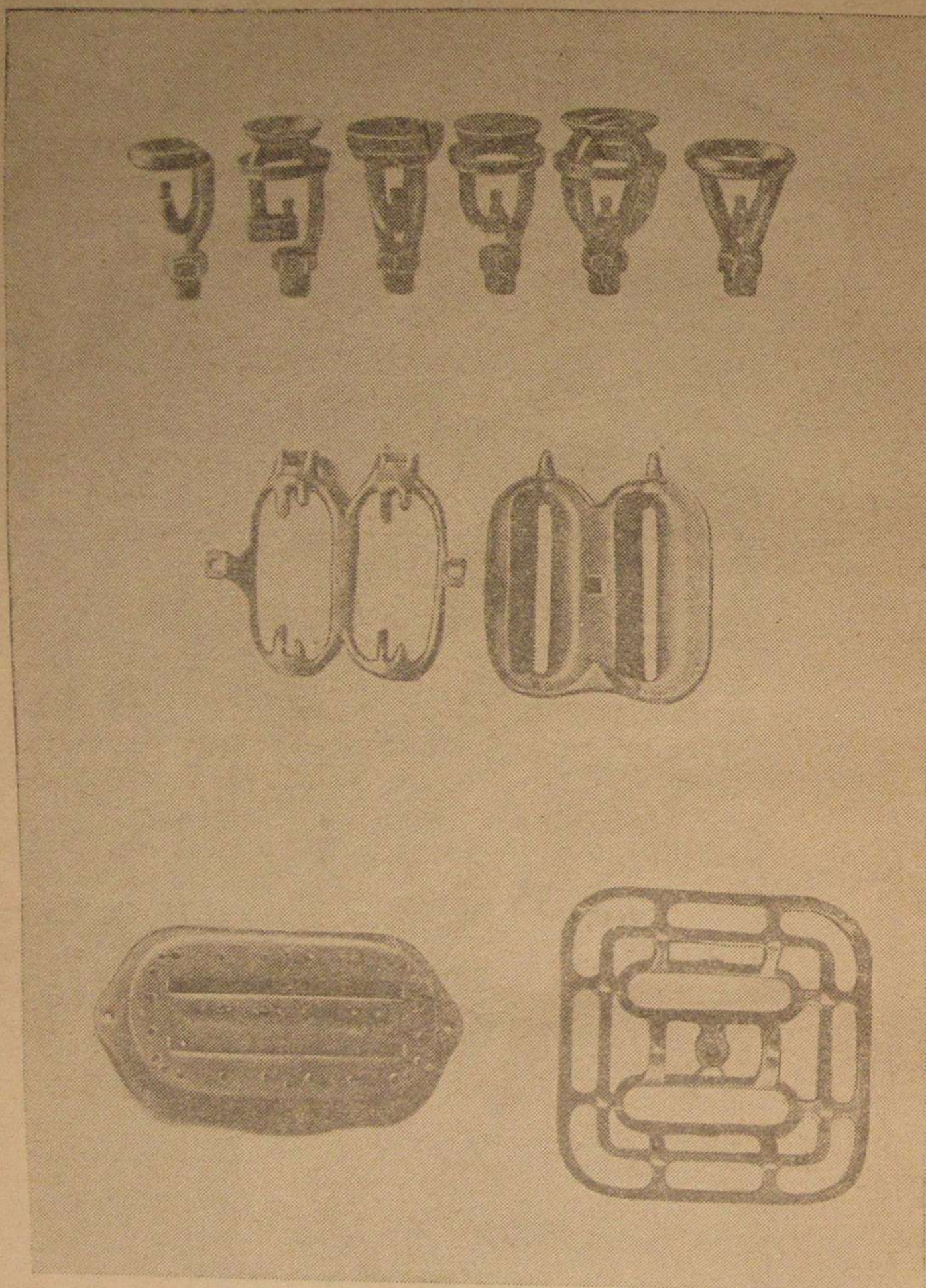


Фиг. 58. Железная колонка с деревянной топкой после алитирования

из быстрорежущей стали. Размер реторты: диаметр 250 мм, высота 700 мм, толщина стенки 10 мм. Для алитирования применялась смесь:

1. 99,5% Fe—Al—Cu (55% Al; 3,5% Cu); 2) 0,5% NH_4Cl .

Отработанной смеси было взято 75% и свежей 25%. Реторта алитировалась с упаковкой в ящик. Продолжительность алитирования—6 час. при 1050°. Диффузионный отжиг не применялся. На фиг. 57 представлена алитированная реторта.



Фиг. 59. Алитированные железные горелки и детали чугунных керосинок

2. При пиролизе керосина для получения цементационного газа применялись трубы-реторты из жароупорной стали.

Железные алитированные реторты не уступали ретортам из жароупорной стали и их жаростойкость при 850° была почти в 15—20 раз выше жаростойкости неалитированных реторт. Ре-

торты алитировались в смеси, аналогично указанной в п. 1 при 1050°—3 часа.

3. Были проведены опыты по алитированию оболочек для электротиглей, употребляемых при разливке силумина.

Опыты оказались удачными: испытания показали, что взамен оболочек из жароупорной стали (марки ЭЯ-1) можно применять оболочки железные алитированные. Алитированная оболочка меньше разъедалась силумином, чем железная, и была устойчивее в 5—10 раз. Толщина оболочки 2 мм. Алитирование проводилось при 1000—1050° в течение 3 час. в свежей смеси, содержащей 98% сплава Fe—Al—Si и 2% NH₄Cl.

4. В целях экономии меди, применявшейся в газовых колонках для нагрева воды, по заказу одного из заводов местной промышленности была разработана технология алитирования железных конусных труб-колонок (ранее изготовлялись из меди). Форма этих труб приведена на фиг. 58.

Трубы-колонки были изготовлены из тонкого листового железа (толщина листа 1 мм). Ввиду необходимости получения тонкого нехрупкого слоя алитирование было проведено в слабо-активной смеси (90% отработанной и 10% свежей смеси) при 950° в течение 1 часа без диффузионного отжига.

5. Примусные горелки и детали керосинок (фиг. 59), изготовлявшиеся раньше из цветных металлов, были изготовлены из железа и подвергнуты алитированию.

После ряда испытаний мы остановились на следующем режиме алитирования: 1) смесь сплав Fe—Al—Si с добавкой 0,5% H₂Cl; 2) температура 870—900°. Продолжительность процесса час; 3) отношение отработанной смеси к свежей 9:1 и 4:1.

При таком режиме получается вязкий жаростойкий поверхностный слой металла.

6. В 1938 г. ЦНИИТМАШ по запросу одного из заводов НКАП предложил свой метод алитирования железных коллекторов авиамоторов взамен применявшихся тогда коллекторов из жароупорной стали марки ЭЯ-1.

Производственные испытания алитированных железных коллекторов показали весьма хорошие результаты. В настоящее время они применяются повсеместно.

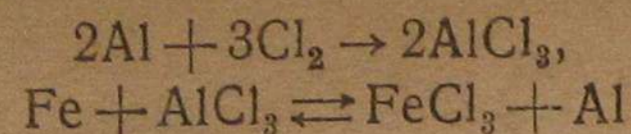
V. КОМБИНИРОВАННОЕ (ГАЗОВОЕ) АЛИТИРОВАНИЕ

Общая часть

Здесь излагаются некоторые данные опытных исследований по вопросу о получении защитных покрытий металлов путем пропускания газа хлора через порошок сплава Fe—Al (Fe—Al—Si) в контакте и вне контакта с образцами (комбинированное газовое алитирование).

В исследуемых нами процессах химическая реакция происходит между твердой металлической фазой и солью металла, находящейся в газовой фазе. Но ввиду того, что процесс протекает при высоких температурах (900—1050°), к реакции вытеснения

присоединяется и процесс диффузии. Так, в нашем случае покрытия железа алюминием помимо реакции



происходит также диффузия алюминия в железо и железа в алюминий.

При этом процессе глубина проникновения алюминия в железо несколько большая, чем при обычном алитировании в порошках.

Обработка стальных образцов порошком Fe—Al—Cu производилась в фарфоровой трубчатой электропечи длиной в 1000 мм и с внутренним диаметром 45 мм. В рабочей зоне печи располагался порошок сплава Fe—Al—Cu (с содержанием 55% Al; 3,4% Cu, 0,07% C). Непосредственно над сплавом или вблизи него располагались образцы, но в отдельных опытах производилась засыпка цементатора (сплава) прямо на образцы. В рабочую зону к нагретому до 700—1050° порошкообразному сплаву Fe—Al—Cu поступают газы, содержащие хлор. Эти газы проходят над Fe—Al—Cu, образуя летучие хлористые соединения металлов.

В малых количествах хлор удобно готовить действием холодной концентрированной соляной кислоты на хлорную известь $\text{CaOCl}_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ или на марганцевокислый калий $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2$.

Во избежание разъедания образцов хлор подавался в печь при температуре не ниже 70°. Подача HCl от 30 до 60 капель в минуту. Во всех наших опытах мы пользовались хлором, полученным действием концентрированной HCl на CaOCl_2 .

До подачи в печь этот газ просушивался H_2SO_4 . Реторта до момента запуска хлора заполняется каким-либо газом, не окисляющим сталь.

В отдельных опытах подавался в печь NH_3 ; цель подачи — устранение окисления Fe—Al (Fe—Al—Cu) во время процесса и очищение поверхности стальных образцов от окислов. После окончания опыта и остывания реакционной трубки образцы обработанной стали извлекались из нее и подвергались соответствующим исследованиям (микроструктура, твердость, жаростойкость).

Примененные в опыте образцы были изготовлены из малоуглеродистой стали (0,13% C) и имели форму цилиндров диаметром 6 мм и длиной 20 мм.

Алитирование стали сплавом Fe—Al—Cu производилось при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1050° в продолжение 2 час. Диффузия Al имела место во всех случаях, но оказалось, что образцы, алитированные при 700—800°, окисляются при высоких температурах (1000°). Весьма стойкими, не окисляющимися при нагреве до 1000°, оказались образцы, алитированные при 1000 и 1050°. Наружная поверхность образцов была гладкой, блестящей, с достаточно вязкой сердцевиной в отличие от поверх-

¹ Образцы в этом случае имели светлосерый тон окраски.

ности шероховатой, наблюдаемой на образцах, алитируемых в смесях-сплавах без пропуска газа.

Для установления зависимости между глубиной алитированного слоя и температурой процесса проведен ряд опытов с пропуском HCl (30 капель в минуту). Скорость газа Cl соответствовала подаче HCl в таком же количестве, т. е. 30 капель в минуту. Полученные результаты указаны в табл. 20.

Таблица 20

Температура обработки в ° C	Время обработки в час.	Толщина алитированного слоя в мм
700	2	0,015
800	2	0,04
900	2	0,08
1000	2	0,15
1050	2	0,22

Из таблицы видно, что при температуре 700° процесс диффузии идет очень слабо; с повышением температуры он возрастает, а особенно сильно возрастает с подъемом температуры выше 1000°. Для образования жаростойкого алитированного слоя на малоуглеродистой стали необходимой температурой следует считать температуру 900—1000°. Для еще более глубокого насыщения образцов стали алюминием необходимо соответственно увеличивать время выдержки.

Поверхностная твердость алитированных образцов

Данные о поверхностной твердости образцов малоуглеродистой стали (0,13% C) после насыщения алюминием приведены в табл. 21. Твердость измерялась на видоизмененном ЦНИИТМАШ приборе Виккерса с нагрузкой 100 г.

Таблица 21

Условия алитирования		Микротвердость	Примечания
Температура в ° C	Продолжительность в час.		
700	2	106	При испытании слой растрескивается
900	2	342	
1000	2	393	
1050	2	536	
Неалитированный образец		114	

Поверхностная твердость тем выше, чем больше глубина слоя. Повышение температуры алитирования на 1050° приводит к получению для малоуглеродистой стали твердости в 536 еди-

ниц по Виккерсу, что в 5 раз превышает твердость этой стали в исходном состоянии.

Столь высокая поверхностная твердость, получаемая малоуглеродистой сталью, объясняется образованием на поверхности эвтектоида.

Изменение поверхностной твердости с увеличением глубины алитированного слоя и изменением режима ведения процесса приводится в табл. 22.

Таблица 22

Условия алитирования		Микротвердость H_W на расстоянии от поверхности в мм								
Температура в °C	Продолжительность в часах	0	0,015	0,030	0,045	0,060	0,075	0,090	0,12	0,15
700	2	—	—	—	106	—	—	—	—	—
900	2	342	300	328	134	—	—	98	—	—
1000	2	393	393	—	238	—	300	266	—	159
1050	2	535	—	—	300	—	300	—	238	159

Испытание алитированных образцов на жаростойкость

Стальные образцы, прошедшие алитирование в сплаве Fe—Al—Cu с пропусканием газа Cl через активную смесь-сплав при 700, 800, 900, 1000 и 1050° в течение 2 час., испытывались на жаростойкость при температуре 1000° в течение 10 час. в электрической печи, с доступом воздуха. Результаты этих испытаний приведены в табл. 23.

Таблица 23

Жаростойкость алитированных образцов после 10-часового нагрева при 1000°

Условия алитирования		Вес образцов в г		Разница в весе в
Температура в °C	Продолжительность в час.	до испытания	после испытания	
700	2	4,2063	3,4671	0,7392
800	2	4,4850	3,9492	0,5358
900	2	4,3614	4,3840	0,0277
1000	2	4,7194	4,7164	0,0030
1050	2	4,2470	4,2470	0
Неалитированный образец	—	4,6120	3,0009	1,0111

Исследование показало, что образцы, прошедшие алитирование при 1000 и 1050° после нагрева в течение 10 час. при 1000°, не изменяют внешнего вида, принимая окраску светлокирпичную или розового цвета; вес их также не изменяется.

Образцы, алитированные при температуре 900°, хотя и имеют достаточную толщину слоя, но в отношении сопротивления окислению при высоких температурах (при 1000°) оказались менее стойкими.

Образцы, алитированные при низких температурах (700, 800°) в тех же условиях, окислялись так же, как необработанные. В этих случаях поверхность образцов покрывалась прочным налетом окислы.

Для изучения микроструктуры алитированных образцов изготовлялись поперечные шлифы, которые подвергались электролитическому травлению (электролит — 2%-ный раствор H_2SO_4).

Микроструктура поверхностного слоя образцов, прошедших алитирование в сплаве Fe—Al—Cu, с пропусканием через сплава газа Cl, мало отличается от микроструктуры, получаемой при обычной цементации в порошке сплава Fe—Al—Cu с добавкой NH_4Cl .

VI. ИНСТРУКЦИЯ

ПО АЛИТИРОВАНИЮ СТАЛЬНЫХ И ЧУГУННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Технологический процесс алитирования в основном состоит из следующих операций:

- 1) выплавка сплава и приготовление порошка;
- 2) подготовка изделий (пескоструйная очистка или травление);
- 3) упаковка изделий в ящик;
- 4) процесс алитирования;
- 5) диффузионный отжиг.

Выплавка Fe—Al и Fe—Al—Cu сплавов

1. Применяемый для алитирования сплав: получаемый из отходов дюрала, имеет следующий состав: 37—47% Fe; 2—4% Cu, остальное — алюминий с небольшими примесями Mn, Si и пр. В дюрале должен отсутствовать Zn. Помимо этого сплава может быть применен сплав из чистого Al и Fe.

2. Выплавка сплава Fe—Al—Cu и Fe—Al производится следующим образом.

В сталеплавильную электропечь вначале загружают обрезки или железный лом и расплавляют их. Затем в расплавленную ванну добавляют чушковый Al или слитки отходов дюрала в требуемом по расчету количестве, с добавкой на угар 10—12% от расчетного веса. По расплавлении добавок и наведении шлака и после тщательного перемешивания сплав разливают в железные ящики, футерованные огнеупорным кирпичом. В литом состоянии сплав имеет излом светлосерого цвета с металлическим блеском. Сплав очень хрупок и в холодном состоянии легко измельчается в порошок.

3. Измельчение сплава производится в шаровых мельницах. Средний поперечный размер зерен порошка сплава ~0,5 мм.

4. В порошок добавляют 0,5—0,25% (по весу) NH_4Cl и смесь хорошо перемешивается.

5. При повторном использовании порошка добавляется 10—30% по весу свежего сплава и NH_4Cl в указанной пропорции.

Подготовка изделий к алитированию

1. Образцы, подлежащие алитированию, перед упаковкой в ящик очищаются путем обдувки их кварцевым песком (пескоструйная очистка).
2. Поверхность, подлежащая алитированию, должна быть чистой, без ржавчин и других загрязнений.
3. Подлежащие алитированию изделия упаковываются в цементационный ящик, сваренный из листового железа толщиной 4—6 мм, с герметически закрывающейся крышкой.
4. На дно ящика насыпается слой порошка толщиной 30—40 мм и поверх изделий — на 50—60 мм. Следует следить за тем, чтобы между изделиями был достаточный зазор ~ 25—35 мм, в который насыпается алитирующий порошок.
5. Изделия загружаются в ящик рабочей поверхностью вниз.
6. Производится засыпка порошка слоями, каждый слой слегка утрамбовывается.
7. Поверхность порошка разравнивается, ящик покрывается железной крышкой без бортов и зазоры промазываются линитом (белая глина и тальк в отношении 2:1, замешанные до сметанообразного состояния в растворе жидкого стекла).
8. Крышка засыпается слоем песка до верхней кромки ящика (толщиной около 40—50 мм).
9. Ящик покрывается второй железной крышкой или же листовым асбестом и зазоры промазываются линитом. Верхняя крышка должна иметь отверстия (3—5 мм) для пропуска газа.
10. В каждый ящик загружаются образцы для проверки результатов процесса.

Процесс алитирования

1. После подготовки ящиков они загружаются в печь вместе с изделиями так, чтобы обеспечить наилучшее и всестороннее излучение на них теплом стенками печи и омывание их печными газами.
2. Подъем температуры в печи производится с нормальной скоростью в зависимости от размеров и типа печи.
3. При температуре ~ 150° производится выдержка около получаса для просушки и удаления влаги.
4. Печь постепенно доводится до такой температуры, чтобы внутри ящиков было 975—1000°. При этой температуре изделия выдерживают 5—6 час., а возможно и более, в зависимости от заданной глубины алитирования.
5. По окончании выдержки топку печи прекращают и охлаждают ее вместе с изделиями до 500—400°.
6. При этой температуре ящики из печи вынимают и выгружают изделия.
7. Не допускается засорение ферроалюминиевого порошка песком, окалиной или глиной. Сплав употребляется только в сухом виде. При условии освежения старой смеси на 10—30% новой смесью через каждую операцию в 8—12 час. использование отработанной смеси выгодно в течение первых 200 час. процесса, т. е. на 16 операций, а возможно даже более.

Диффузионный отжиг

1. Для ослабления хрупкости алитированного слоя необходим диффузионный отжиг.
2. Чугунные изделия требуют специальной упаковки. Упакованные в ящики и утрамбованные смесью песка с добавкой 10—15% сухого древесного угля изделия закрываются железной крышкой и зазоры промазываются линитом.
3. После такой подготовки ящики загружают в печь для отжига.
4. Печь постепенно доводят до температуры 900°. По достижении этой температуры производят трехчасовую выдержку.
5. Выгружают колосники при температуре ящиков не выше 500°.
6. Результаты алитирования после диффузионного отжига проверяют по контрольным образцам, отожженным (вместе с изделиями) по микроструктуре или же по их излому.
7. Глубина алитированного слоя непосредственно после алитирования допускается от 0,1 до 0,8 мм и более.
8. Не допускать резких перепадов температур при нагревании и охлаждении; градиент перепада допускается в пределах 20—40°.
9. Загрузка на высокую температуру недопустима, так как при этом алитирующая смесь спекается.
10. Алитированные изделия не должны подвергаться работе на истирание, ведущей к нарушению сплошного характера алитированного слоя и к последующему активному окислению изделия.
11. При эксплуатации не подвергать алитированные изделия ударам и толчкам, что приводит алитированный слой к повреждению.
12. Алитированные изделия могут применяться при высоких температурах — 850—950°.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диффузия в железо алюминия из содержащих его активных твердых порошков практически становится заметной при температуре не ниже 800°. Повышение температуры насыщения алюминием сильно увеличивает глубину диффузии. Длительность же насыщения оказывает влияние на глубину диффузии алюминия в меньшей степени, чем температурный фактор. Но в обоих случаях наблюдается, если сохраняется активность порошков, нарастание концентрации алюминия в диффузионном слое.

Установлено, что концентрация алюминия в железо-алюминиевых сплавах находится в прямой зависимости от твердости этих сплавов только до определенного содержания алюминия. Интервал концентраций по алюминию, соответствующий образованию интерметаллических соединений, согласно диаграмме плавкости Fe—Al, совпадает с интервалом максимальных твердостей. В остальных случаях до 40—45% Fe в сплаве наблюдается

прямая зависимость, а от 50—55% Fe и выше — обратная зависимость.

При сопоставлении твердости диффузионного слоя определенной концентрации Al с твердостью сплава Fe—Al той же концентрации обнаруживается их совпадение. Это дало возможность по твердости различных зон слоя судить с достаточной степенью точности о концентрации алюминия в диффузионном слое.

Диффузия алюминия в чистое железо происходит быстрее, нежели в сталь. Объясняется это тем, что движущиеся ионы алюминия встречают препятствие со стороны ионов углерода. О наличии ионного взаимодействия при диффузии различных элементов в твердых растворах указывается и в литературе. Мы неоднократно наблюдали увеличение концентрации углерода в направлении диффузии алюминия. Объяснить его можно только ионным взаимодействием на основе одноименного электрического их заряда.

Проникновение алюминия в железо в процессе алитирования происходит через плотный контакт частиц алюминия или ферроалюминиевого сплава, а также через газовую фазу реакции.

Если в активную смесь не добавляется NH_4Cl (хлористый аммоний), отсутствие газовой алюминисодержащей фазы приводит к контактному способу проникновения алюминия из частиц порошка в железо. В этом случае основным условием насыщения поверхности алюминием является плотное соприкосновение алюминиевых частиц с поверхностью изделия.

Поэтому при отсутствии NH_4Cl в смеси наблюдается пикообразная диффузия алюминия вследствие неравномерного питания поверхности алюминием через контактирующие частицы.

При наличии в порошке NH_4Cl образуется активная алюминисодержащая газовая фаза, обеспечивающая более равномерное насыщение поверхности железа алюминием. И в том и в другом случае диффузия алюминия начинается с внедрения атомов Al в решетку железа и с образованием твердого раствора, в котором концентрация алюминия непрерывно увеличивается. В процессе диффузии Al вглубь и нарастания его концентрации могут происходить фазовые превращения, во многом согласующиеся с диаграммой состояния системы.

Исследования авторов по вопросу об алитировании, проведенные в ЦНИИТМАШ, способствовали внедрению этого процесса на наших заводах („Комета“, „Свет шахтера“, Ленметаллургстрой, ОРГРЭС, НКПС и др.).

Разработанная авторами технология алитирования в порошках проста и позволяет каждому заводу и каждой мастерской подготовить и наладить своими средствами алитирование различных деталей и изделий. Алитирование в порошке применено на практике по целому ряду изделий, и многие заводы пользуются технологией ЦНИИТМАШ.

Дальнейшая разработка вопроса направлена на изучение процесса газового алитирования, перспективы которого весьма заманчивы.

ЛИТЕРАТУРА

I

1. Ruder W. E., Calorizing Metals, „Trans. Amer. Electrochem. soc.“, 1915, v. 27, p. 253—261.
2. Cournot M. I., Les Cémentations métalliques et le recouvrement des alliages ferreux par l'aluminium. „Revue de Metallurgie“, 1925. No. 3, p. 139—153; 1926, No. 4, p. 219—232.
3. Вер О. М. и Агеев Н. В., Алитирование стали. „Труды Института металлов“, 1930, вып. 7.
4. Guillet Z., Recouvrement par l'aluminium, „Revue de Metallurgie“, 19 (1922), p. 296.
5. Fry A., Hitzebeständige Metallgegenstände, „Kruppsche Monatshefte“, 6 (1925), S. 27.
6. Fry A., Ueber Alitierung und hitzebeständige Legierungen, „Z. f. angew. Chemie“, 39 (1926), S. 801.
7. Hautmann A., Hitzebeständigkeit von Al-Stählen und von Al-Ueberzügen auf Eisen, „St. u. Eisen“, 51 (1931), S. 65.
8. Osa wa A., On the Equilibrium of Iron-Aluminium System, „The science Reports of the Tohoku Imp. University“, v. XXII, 1933, № 4, p. 803—823.
9. Минкевич Н. А., Свойства, тепловая обработка и назначение стали и чугуна, ч. I и II, стр. 364—381, Госмашметиздат, 1932.
10. Минкевич Н. А., Курс термической обработки стали и чугуна, 1935.
11. Farr A. F., Calorizing, „The Iron Age“, 1921, 27 January, p. 752.
12. Howe G. H. and Brophy, „Gener. Electr. Rev“, 1922, v. 25, p. 267—272.
13. Вер и Агеев, Материалы по изучению стойкости металлов против окисления, Гостехиздат, вып. 7, 1930.
14. Металлические покрытия металлов (Сборник руководящих материалов по проектированию машиностроительных и металлообрабатывающих заводов), работа Гипромаш, ч. I, сер. 2, вып. 80, 1936.
15. Рождественский, Алитирование топливников, „Сталинец“ № 7 и № 37, 1938.
16. Баранов И. И., Об алитировании, „Авиапромышленность“ № 12, 1933.

II

17. Никонов Ф. Г., Исследование процесса насыщения железа и стали алюминием в жидких сплавах алюминия с железом для придания им огнестойкости, „НИИМАШ“ № 4, стр. 181—202, 1932.
18. Гесс В. О., Алитирование в промышленности, „Вестник металлопромышленности“, 1933, № 13, стр. 31.

III

19. Martin E. D., Contribution a l'étude du revêtement des métaux par de métaux ou alliages métalliques, Nancy, 1924.
20. Metallic Coatings, „Steel“, 1938, June 20, p. 60, 62, 65.
21. Изгарышев Н. А. и Саркисов Э. С., ДАН 18,60, 1938.
22. ЖОХ, 8, 830,9 (1938), Саркисов Э. С., ДАН, 22, 6, 1939.
23. Изгарышев Н. А. и Саркисов Э. С., ДАН, 27, 5, 458, 1940.
24. Изгарышев Н. А., „Известия Академии Наук СССР, Отд. хим. наук“ № 6, 1941.

IV

25. Горшков и Центнер, Получение алитированного железа из феррана „НИИСАЛЮМИНИЙ“, 1933, № 3.
 26. „Melchior-Aluminium“, Die leichte Metalle und ihre Legierungen, 1929.
 27. H. Huff, Aluminium als Oberflächenschutz für Stahl und Eisen, 26 Mai, 1938.
 28. Иванов и Скобликов, Плакировка железа алюминием (ферран и алюминиевая жесть), „НИИСАЛЮМИНИЙ“, 1933, июль-сентябрь, стр. 3—31.

V

29. Бродерсон Г., Пудеризация в современной промышленности, ГНТИ, 1932.
 30. Ballard W. E., Metalsparying, „The Met. Industry“ (L) 43, 1933, 509—535.
 31. Минкевич Н. А., Сплавы, устойчивые при высоких температурах, и повышение устойчивости металлов путем цементации или покрытия алюминием, „Вестник металлопромышленности“, 1926, № 11—12, стр. 64—76; 1927, № 1—2, стр. 86—102 и № 7—8, стр. 55—67.

VI

32. Плотников В. А. и Грацианский Н. Н., Алюминирование металлических поверхностей в расплавленной смеси, „Журнал химической промышленности“, 1931, май, т. VIII, № 9; „Легкие металлы“, 1938, № 2—3.

VII

33. Роудон, Предохранительное покрытие металлами, ГНТИ, 1933.
 34. Грубе, „Z. f. Metallkunde“, 29 (1927), 438—447.
 35. Gweyer, „Z. f. anorg. Chemie“, 57, 1908, 126.
 36. Мейль Р. Ф., Диффузия в твердых металлах, „Успехи физической химии“, вып. 4, 1938.
 37. Диффузия примесей в сталь по работам проф. Циглера и его учеников, „Металлург“ № 2, 1926, стр. 9—13.
 38. Guillet, „Revue de Metallurgie“, 1914, № 11, 763.
 39. Gweyer u. Phillips, J. Inst. of Met. 2, 1927, 29.
 40. Dix, Proc. Amer. Soc. Test. Met., 1925, 25, 11.
 41. Wever F. и Müller A., Das Zweistoffsystem Eisen-Aluminium, „Mitteilungen K. — W. — Inst. Eisenforsch“ XI, 12, 1929, . 220—223.
 42. Бредли и Джей, Proceedings of the Royall Society, 1932.
 43. Сайке К. и Эвенс Т., Некоторые особенности физических свойств сплавов Fe—Al, Proceedings of the Royal Society, 1934, сер. A., Т. 145, стр. 529—539.
 44. Юм-Розери, Структура металлов и сплавов, ГОНТИ, 1933.
 45. Булгаков, Диффузия металлов, 1936.
 46. Булгаков и Глушкин, ЖЭТФ, т. 6, 236, 1936.
 47. Прокошкин, Химические и термические методы обработки стали (Сборник трудов Московского института стали им. тов. Сталина), ОНТИ, 1938.
 48. Окнов М. Г. и Мороз Л. С., О механизме диффузии различных элементов в железо и никель, ЖТФ, т. XI, вып. 7, стр. 593—606, 1941.
 49. Корнилов И. И. и Минц Р. С., Диаграмма „состав — жаростойкость“ тройного твердого раствора железо — хром — алюминий. ДАН СССР, новая серия, т. XXXIV, № 3, стр. 86—90, 1942.

Редактор И. М. Иткин
 Техн. редактор Е. Д. Гракова

Подписано в печать 7/ХІІ 1944 г. Печ. л. 4. Уч.-изд. л. 4,6.
 Тир. 2000 МО 4871. Зак. 1016 Цена 5 р.

1-я типография Машгиза НКТМ, Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

2 7 MAR 1945