

С. С. С. Р.

№ 324 НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВСНХ № 324

Труды Института Металлов. Выпуск 5

~~219~~  
~~24~~ XXIV 81  
1

МАТЕРИАЛЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ СТОЙКОСТИ  
МЕТАЛЛОВ ПРОТИВ ОКИСЛЕНИЯ

I

1. *О. И. Вер. Н. Г. Логинов и Н. В. Агеев.* Предохранение стали от ржавления (метод фосфатирования и оксидирования).
2. *Н. Г. Гиршович.* Влияние состава чугуна на стойкость горшков для отжига.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКВА — 1930

Научно-Техническое Управление В. С. Н. Х. имеет в своем составе  
нижеследующие исследовательские научно-технические институты  
и учреждения, труды которых печатаются в общей серии:

1. Государственный Институт Прикладной Химии.
2. Институт Чистых Химических Реактивов.
3. Научный Химико-Фармацевтический Институт.
4. Научный Институт по Удобрениям.
5. Химический Институт имени Л. Я. Карпова.
6. Государственный Экспериментальный Институт Силикатов.
7. Центральный Аэро-Гидродинамический Институт.
8. Научный Автомоторный Институт.
9. Институт Прикладной Минералогии и Цветной Металлургии.
10. Институт по Изучению Севера.
11. Ленинградская Лаборатория Тепловых Двигателей.
12. Государственная Физико-Техническая Лаборатория.
13. Институт Механической Обработки Полезных Ископаемых.
14. Государственный Исследовательский Керамический Институт.
15. Государственный Научно-Исследовательский Нефтяной Институт.
16. Институт Металлов.
17. Государственный Научно-Экспериментальный Институт Гражданских, Промышленных и Инженерных Сооружений.
18. Институт Сельскохозяйственной Механики.
19. Научно-Исследовательский Текстильный Институт.

Научно-Техническое Управление издает труды перечисленных  
институтов в виде отдельных выпусков, из которых каждый содержит  
труды только одного института.

По заданиям Научно-Технического Управления ведется целый ряд  
работ по актуальным вопросам промышленности и техники и вне  
институтов НТУ. Эти работы выполняются различными учеными и  
специалистами за счет особого фонда на научно-технические работы.  
Работы, выполненные в указанном порядке, войдут в настоящие выпу-  
ски трудов в виде ли самостоятельных выпусков, или в серии работ  
соответствующего института, к которым они подходят по теме и своему  
характеру.

Каждый выпуск имеет два номера: верхний—общий порядковый,  
и нижний—порядковый по данному институту.

С. С. С. Р.  
№ 324 НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВСНХ № 324

Труды Института Металлов. Выпуск 5

~~R 219~~  
~~R 24~~ XXIV 81  
I

## МАТЕРИАЛЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРОТИВ ОКИСЛЕНИЯ



- I
1. *О. И. Вер. Н. Г. Логинов и Н. В. Агеев.* Предохранение стали от ржавления  
(метод фосфатирования и оксидирования).
  2. *Н. Г. Гиршович.* Влияние состава чугуна на стойкость горшков для отжига.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

МОСКВА — 1930

## Предохранение стали от ржавления.

(Метод фосфатирования и оксидирования).

*О. Вер, Н. Логинов и Н. Агеев.*

Современная техника знает много способов защиты стали от ржавления. Все эти методы можно объединить в основные группы: 1) покрытие металлами, 2) покрытие красками и цементами, 3) покрытие лаками и 4) покрытие пленкой окислов, фосфатов и т. п.

Большой интерес представляет четвертая группа, объединяющая химические способы, обладающие целым рядом преимуществ сравнительно со способами механического нанесения предохраняющей пленки.

В настоящем исследовании нами изучены два способа предохранения стали от ржавления. Оба способа основаны на получении химическим путем стойкой пленки на поверхности стального изделия; окисла в одном случае (оксидирование) и фосфатов (фосфатирование) — в другом.

Получение пленки окисла описано Гринлифом<sup>1)</sup> и состоит в погружении стального изделия в ванну, содержащую расплавленную натровую селитру и двуокись марганца. Выделяющийся при разложении селитры и двуокиси марганца кислород окисляет железо, на поверхности изделия, до магнитной окиси.

Предохранение фосфатированием заключается, по данным Курно<sup>2)</sup>, в обработке изделия в кипящей ванне, содержащей 3—4% фосфатов железа и марганца в растворе ортофосфорной кислоты.

При фосфатировании нами применялась ванна, содержащая раствор ортофосфорной кислоты, концентраций в 3, 5, 1, 8, 0,9 и 0,4%. На 200 см<sup>3</sup> раствора кислоты прибавлялось 15 г двуокиси марганца. Ванна при обработке была нагрета до 98°С. Обработке подвергались образцы мягкой стали, содержащей С—0,15%; Мп—0,46%; Si—0,01%; S—0,06%; P—0,046%, предварительно обезжиренные в растворе поташа. Выдержка в растворе равнялась 1 часу. После окончания опыта образцы кипятились в льняном масле в течение одного часа.

Так как фосфорная кислота растворяет железо, весьма интересно было изучить изменение размеров образцов при фосфатировании и определить потерю веса в зависимости от концентрации раствора фосфорной кислоты. Размеры испытуемых образцов были  $d=8$  мм,  $l=60$  мм. Емкость ванны — 200 см<sup>3</sup>. Продолжительность опыта 1 час. Полученные данные изменения диаметра приведены в табл. I.

<sup>1)</sup> W. B. Greenleaf, Machinery (New-York), 24, 1918, 937, см. U. Evans, Corrosion of Metals, 1924.

<sup>2)</sup> J. Cournot. Comptes Rendus, 185, 1927, 1041.



Т а б л и ц а I.

Изменение диаметра при фосфатировании в ванне орто-фосфорной кислоты и двуокиси марганца.

| Концентрация $H_3PO_4$ % | $d_1$ начальный мм | $d_2$ после обработки мм | $\Delta = d_1 - d_2$ мм | Средн $\Delta$ мм |
|--------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------|
| 3,5                      | 7,975              | 7,832                    | -0,143                  | -0,116            |
|                          | 7,875              | 7,786                    | -0,089                  |                   |
| 1,8                      | 7,644              | 7,605                    | -0,039                  | -0,054            |
|                          | 7,829              | 7,760                    | -0,069                  |                   |
| 0,9                      | 7,875              | 7,840                    | -0,035                  | -0,030            |
|                          | 7,902              | 7,876                    | -0,026                  |                   |
| 0,4                      | 7,853              | 7,827                    | -0,026                  | -0,025            |
|                          | 8,195              | 8,170                    | -0,025                  |                   |

Изменение веса при фосфатировании видно из таблицы II.

Т а б л и ц а II.

Изменение веса при фосфатировании в ванне орто-фосфорной кислоты и двуокиси марганца.

| Концентрация $H_3PO_4$ % | $P_1$ начальный вес г | $P_2$ после обработки г | $\Delta = P_1 - P_2$ г | Средн $\Delta$ г |
|--------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|------------------|
| 3,5                      | 23,4685               | 22,4782                 | -0,9903                | -0,6953          |
|                          | 23,0263               | 22,4173                 | -0,6090                |                  |
|                          | 21,9813               | 21,2472                 | -0,7341                |                  |
|                          | 24,9415               | 24,4935                 | -0,4480                |                  |
| 1,8                      | 21,4933               | 21,4933                 | -0,2842                | -0,3330          |
|                          | 22,7748               | 22,3268                 | -0,4480                |                  |
|                          | 22,6433               | 22,1665                 | -0,3563                |                  |
|                          | 22,1938               | 22,9503                 | -0,2435                |                  |
| 0,9                      | 23,3128               | 23,1193                 | -0,1935                | -0,2676          |
|                          | 23,1257               | 22,9172                 | -0,2085                |                  |
|                          | 24,3870               | 24,0307                 | -0,3563                |                  |
|                          | 23,7808               | 23,4635                 | -0,3123                |                  |
| 0,4                      | 22,7929               | 22,6252                 | -0,1677                | -0,1425          |
|                          | 25,1181               | 24,9669                 | -0,1512                |                  |
|                          | 22,9675               | 22,7100                 | -0,2575                |                  |
|                          | 24,0198               | 23,8260                 | -0,1938                |                  |

Полученные данные указывают влияние концентрации кислоты на растворение обрабатываемого образца. Наименьшая концентрация будет наиболее выгодной для сохранения размеров образца. Растворение железа изменяет концентрацию фосфорной кислоты и вызывает необходимость смены раствора в ванне. Произведенные нами опыты показывают изменение концентрации раствора во время фосфатирования в следующем виде.

Т а б л и ц а III.

Изменение концентрации раствора фосфорной кислоты во время процесса фосфатирования стали.

| Содержание $H_3PO_4$ в исходном растворе в % | Содержание $H_3PO_4$ после фосфатирования в % | Изменение содержания в % от первоначального |
|--|---|---|
| 3,5  | 2,7   | 2,9   |
|  | 3,1   |   |
| 1,75   | 1,68  | 1,57  |
|  | 1,46  |   |
| 0,87   | 0,76  | 0,76  |
|  | 0,75  |   |
| 0,43   | 0,32  | 0,35  |
|  | 0,38  |   |

Условия опыта:  $t = 98^\circ C$ , емкость ванны 200 см<sup>3</sup>, образец размерами  $d = 8$  мм,  $l = 60$  мм; содержание фосфорной кислоты определяется титрованием раствором NaOH.

Изменение концентрации во время фосфатирования не зависит от первоначальной концентрации раствора.

При рассмотрении фосфатированных образцов была обнаружена неравномерность покрывающего их слоя. Объяснив неравномерность покрытия присутствием в растворе твердой двуокиси марганца, пристающей к образцу и закрывающей поверхность его от воздействия раствора, мы попробовали заменить нерастворимую двуокись марганца растворимой солью. Для опыта нами был взят раствор, содержащий 3,5% орто-фосфорной кислоты и 10% хлористого марганца. В совершенно прозрачный горячий ( $98^\circ C$ ) раствор погружался образец стали и выдерживался 1 час. Поверхность обработанного образца совершенно однородного темно-серого цвета несколько шероховатая, что делает ее удобной для покрытия лаками и красками.

Тонкий слой фосфидов плотно пристаёт к поверхности стали не отскакивает и не трескается при изгибах, как показал опыт с фосфатированной железной проволокой диаметром 3 мм.

Для испытания стойкости против ржавления, образцы фосфатированной стали одновременно с необработанными помещались в воду, пары воды, пары раствора соляной кислоты, а также выдерживались в лабораторной комнате с относительно чистой атмосферой. Полученные результаты испытания представлены в виде таблицы IV.

Таблица IV.

Изменение веса при ржавлении в мг/см<sup>2</sup>.

| Фосфатир. в растворе, содерж. Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> % | Воздействующий реагент                          | Сутки выдержки |         |   |         | За 63 суток |
|--|---|----------------|---------|---|---------|-------------|
|  |   | 7              | 18      | 34  | 63      |             |
| 3,5  | Вода при 18° С                                  | + 0,376        | - 0,056 | Далее опыты не производились, так как ржавчина отваливалась при вынимании из воды |         |             |
| 1,8  |   | + 0,438        | + 0,056 |   |         |             |
| 0,9  |   | + 0,338        | - 0,031 |   |         |             |
| 0,4  |   | + 0,312        | + 0,012 |   |         |             |
| Необраб.   |   | + 0,894        | - 0,068 |   |         |             |
| 3,5  | Пары при 1 % растворе соляной кислоты при 18° С | + 0,012        | + 0,081 | + 0,770   | + 0,700 | + 1,563     |
| 1,8  |   | + 0,019        | + 0,094 | + 1,270   | + 1,030 | + 2,413     |
| 0,9  |   | + 0,031        | + 0,094 | + 1,330   | + 0,750 | + 2,205     |
| 0,4  |   | + 0,019        | + 0,131 | + 1,260   | + 1,465 | + 2,875     |
| Необраб.   |   | + 0,068        | + 0,700 | + 4,300   | + 6,900 | + 11,968    |
| 3,5  | Пары воды при 18° С                             | + 0,075        | 0       | + 0,206   | + 0,162 | + 0,443     |
| 1,8  |   | + 0,031        | 0       | + 0,265   | + 0,194 | + 0,494     |
| 0,9  |   | + 0,075        | 0       | + 0,250   | + 0,106 | + 0,431     |
| 0,4  |   | + 0,031        | + 0,081 | + 0,232   | + 0,400 | + 0,744     |
| Необраб.   |   | + 0,125        | + 0,269 | + 1,750   | + 2,380 | + 4,524     |

Уже эти сравнительно краткие опыты указывают ценность данного метода защиты стали от ржавления.

Произведенные опыты оксидирования данной стали также дали положительный результат. Оксидированный по способу Гринлиф'а образец был испытан на стойкость против ржавления в условиях лабораторной атмосферы. Полученные данные приведены в таблице V, из которой следует, что ржавление оксидированного образца более медленное, чем необработанного, но несколько превосходит ржавление фосфатированного.

Таблица V.

Ржавление фосфатированного и оксидированного образцов на воздухе.

| Обработка   | Привес в кг/см <sup>2</sup> в течение 54 дней |
|---|---|
| Фосфатирование в растворе 3,5% Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> и 10% МпСl <sub>2</sub> . . . . . | 0,0376  |
| Оксидирован в расплавлении NaNO <sub>3</sub> . . . . .  | 0,0438  |
| Необработанная сталь . . . . .  | 0,1440 (63 дня)                               |

Полученный экспериментальный материал позволяет установить следующий способ фосфатирования для предохранения стали от ржавления.

1. Ванна должна состоять из 1—3% раствора орто-фосфорной кислоты (при обработке мягкой стали) и 10% хлористого марганца.
2. Температура нагрева около 98° С.
3. Выдержка от 30 мин. до 1 часа.

The protection of steel against corrosion.  
(Oxides and phosphides coating).

O. I. Vehr, N. G. Loginov and N. W. Ageew.

Some experiments are described in which samples of soft steel were treated by two protective processes. In the first process steel articles are covered with a thick coating of magnetic oxide. The samples were oxidized by immersion in a both of fused potassium or sodium nitrate containing manganese dioxide.

The second process consists in producing a film of iron phosphate on the surface.

The phosphate layer is produced by immersing the article for 1/2—1 hour in a hot solution (97° C) of phosphoric acid (1—3%) with 10% of MnCl<sub>2</sub> or MnO<sub>2</sub>. Comparison was made between two methods of protection.

## Влияние состава чугуна на стойкость горшков для отжига.

Н. Г. Гиршович.

Как известно, в процессе производства ковкого чугуна отливки подвергаются длительному томлению при высокой температуре в окислительной или нейтральной среде в особых горшках, большей частью чугунных, прямоугольной или круглой формы. Расход последних, особенно при европейском способе производства, где вследствие высокой температуры томления (до 1050°C) и применения окислительной среды горшки выдерживают не более 5—6 отжигов, ложится значительным бременем на производство. Для примера приведем калькуляцию отжига ковкого чугуна на одном из ленинградских заводов (см. таблицу 1).

Таблица I.

### Цеховая себестоимость отжига ковкого чугуна.

| Статьи расхода                | На 1 т годового прод. |      | В %  |
|-------------------------------|-----------------------|------|------|
|                               | Руб.                  | Коп. |      |
| Руда . . . . .                | 6                     | 25   | 5,5  |
| Горшки . . . . .              | 36                    | —    | 32,2 |
| Топливо . . . . .             | 30                    | —    | 26,8 |
| Зарплата . . . . .            | 17                    | 25   | 15,4 |
| Цеховые расходы . . . . .     | 18                    | —    | 16,1 |
| Убыток от брака и пр. . . . . | 4                     | 50   | 4,0  |
| Итого . . . . .               | 112                   | —    | 100  |

Эти данные показывают, какое большое значение имеет расход горшков в деле снижения себестоимости отжига ковкого чугуна. С целью уменьшения этого накладного расхода, большинство литейных ковкого чугуна составляет шихту при изготовлении горшков из самого дешевого материала: старых пришедших в негодность после отжига горшков, скрапа, лома, брака ковкого чугуна и т. д., не придавая особого значения составу получаемого металла, а заботясь исключительно о его дешевизне.

Однако, подобное ведение дела часто приводит к весьма печальным последствиям: стойкость горшков сильно снижается и падает до трех, двух и даже одного отжига, вследствие появления трещин, разбухания и сминания стенок горшков, что, вместо удешевления, влечет за собой значительное увеличение себестоимости ковкого чугуна не только вследствие повышения расхода горшков, но и увеличенного количества брака, так как, во-первых, горшок, при разрыве предоставляет свободный доступ окислительным газам к изделиям, а во-вторых—верхний горшок, вследствие разбухания нижнего, перестает опираться на стенки последнего и под влиянием своей тяжести входит внутрь нижнего горшка, сминая отливки и часто приводя их тем самым в негодность, в лучшем случае, увеличивая расходы по правке.

Вследствие всего вышесказанного, необходимо самое серьезное внимание со стороны литейных мастерских при изготовлении горшков для отжига, особенность службы которых заключается в том, что они подвергаются при высокой температуре довольно большой механической нагрузке (давлению) в продолжение значительного времени. Таким образом, задача литейщика в данном случае сводится к тому, чтобы дать наиболее дешевый материал, который, подвергаясь минимальному окислению в условиях томления ковкого чугуна, в то же время обладал бы достаточной прочностью при высоких температурах при наименьшей склонности к деформации.

Очевидно, расход горшков при томлении ковкого чугуна является функцией многих переменных, из которых самыми главными следует назвать:

- 1) состав и свойства металла,
- 2) состав печных газов,
- 3) температура и продолжительность отжига,
- 4) способ формовки и форма горшков,
- 5) расположение горшков в печи.

Литературные данные относительно состава металла для горшков чрезвычайно противоречивы. Так, например, Douglas H. Ingall и H. Field<sup>1)</sup> в своем докладе о стоимости ковкого чугуна указывают между прочим на следующий употребительный состав металла для горшков:

C 3,31%; Si 0,32%; Mn 1,25%; S 0,24%; P 0,098%.

Авторы, очевидно, считают целесообразным повышенное содержание марганца при пониженной концентрации Si и P и среднем количестве углерода.

Vulcan<sup>2)</sup> рекомендует увеличить содержание серы и марганца и уменьшить концентрации углерода и кремния, т.е. применять металл наименее склонный к графитизации, опасаясь, очевидно, сво-

<sup>1)</sup> The Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. XI, № 1, 1925, p. 265.

<sup>2)</sup> The Metall Industry, 1925, XXVI, № 1, 2, January, 2 and 9.

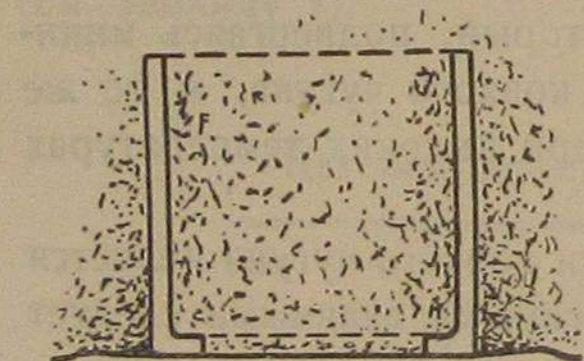


бодного углерода и разложения цементита, по всей вероятности потому, что последнее идет с увеличением объема и вызывает рост чугуна<sup>1)</sup>.

Osann<sup>2)</sup>, наоборот, указывает совершенно другой состав чугуна для горшков, а именно: низкое содержание марганца (0,3—0,5%), фосфора (0,2—0,3%), серы не больше 0,07% и кремния 1,5—2,0%, т.е., по всей вероятности, чугун со значительным количеством свободного углерода. Примерно такой же состав чугуна, только с несколько большими пределами для марганца, рекомендует N.D.I.<sup>3)</sup>. C = 3,5—4,5%; Si = 1,5—2,8%; Mn = 0,5—1,2%; P = 0,2%; S > 0,06%.

Мы видим, таким образом, что в отношении состава чугуна существует в литературе масса противоречий, основанных по всей вероятности, на отсутствии достаточно полных и обстоятельных исследований по данному вопросу. Что касается свойств металла, то как указано выше, требования в данном случае заключаются в возможно меньшей склонности к окислению, деформациям (рост, разбухание) и появлению трещин в условиях томления ковкого чугуна. Последний

фактор играет особенно важную роль, так как при неблагоприятных условиях может вывести горшок из строя после первого же отжига. В этом отношении кроме состава металла несомненного внимания со стороны практики заслуживает способ формовки, форма горшков и расположение их в печи. Усилия со стороны формовщика должны быть направлены к предоставлению полной и беспрепят-



Фиг. 1.

ственной усадки отливке во время застывания с целью устранения остаточных напряжений, которые впоследствии при подъеме температуры в отжигательной печи могут привести к образованию трещин. Главное внимание должно быть уделено при этом составу формовочной земли, должной набивке болвана (см. фиг. 1) и правильному расположению литников. В отношении формы и конструкции горшков наши стремления должны быть направлены к получению равномерно стывущего во всех своих частях изделия, с предоставлением свободного выхода газам, без острых переходов и местного скопления материала, во избежание образования усадочных раковин. С этой точки зрения наиболее подходящей формой для горшков нам представляется круглая без прилитого дна и с несколько утолщенными по отношению к стенкам фланцем, с целью

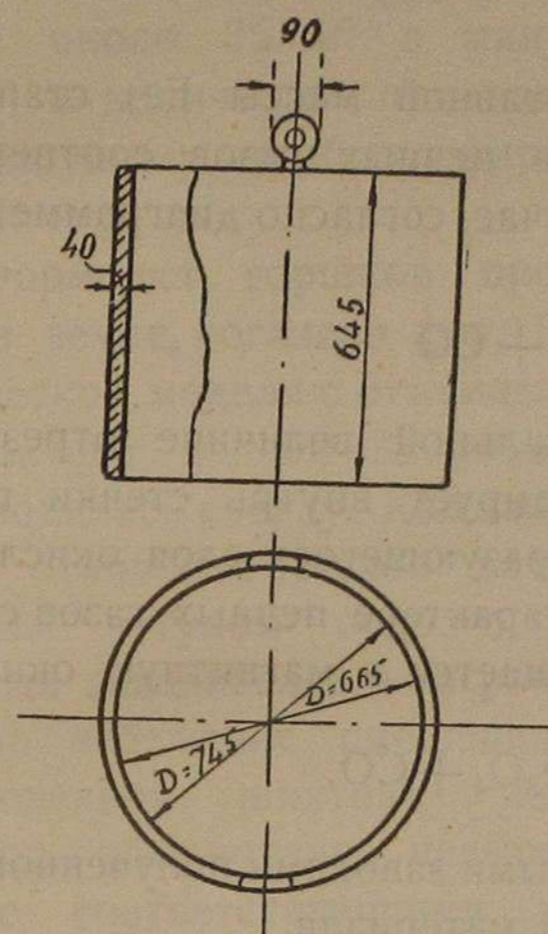
1) Н. Г. Гиршович и Е. К. Видин. К теории процесса производства ковкого чугуна, Институт Металлов, 1929 г.

2) Lehrbuch der Eisen und Stahlgießerei. 5 Auflage, S. 164.

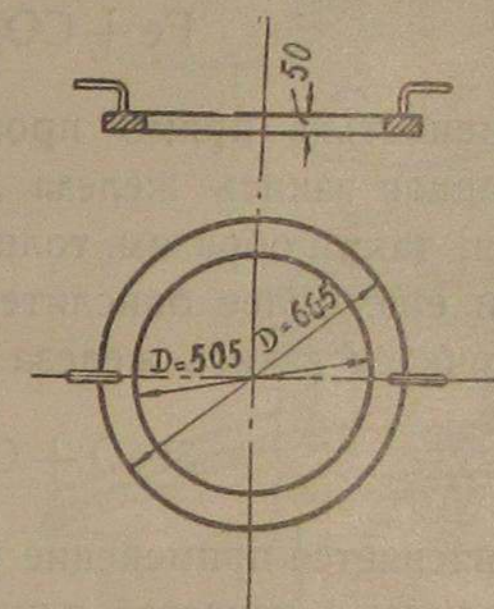
3) С. Geiger. Handbuch der Eisen und Stahlgießerei, 1925. S 192.

компенсации его более быстрого остывания (см. фиг. 2 и 3). Все эти требования приобретают особое значение при применении чугуна с белым изломом, обладающего, как известно, двойным усадочным коэффициентом по отношению к серому чугуну.

Наконец, расположение горшков в печи и конструкция последней должны обеспечить равномерный нагрев каждого горшка, так как



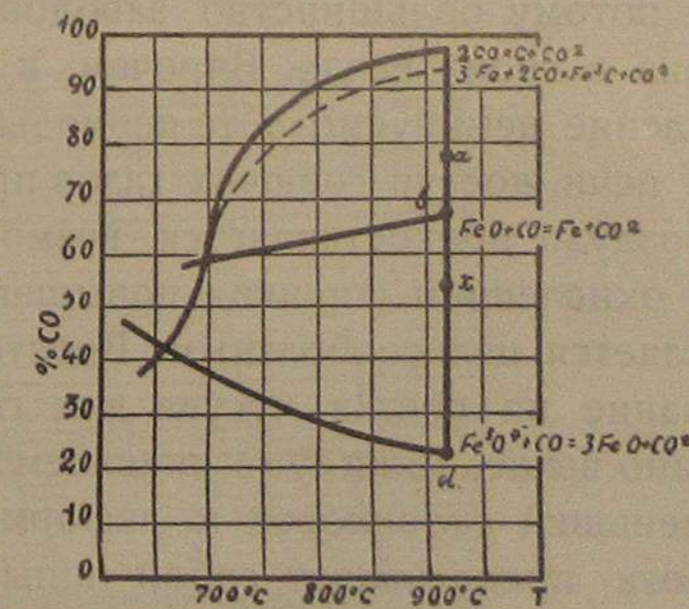
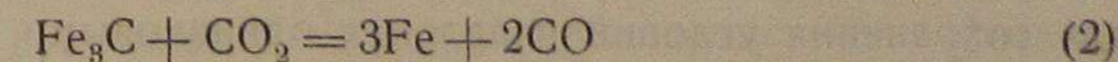
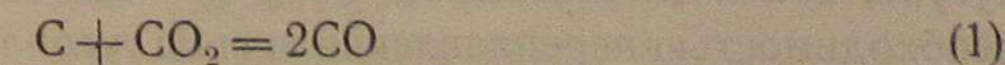
Фиг. 2.



Фиг. 3.

в противном случае возможно образование трещин вследствие появления натяжений, особенно при недостаточно прочном материале.

В противоположность всем вышеуказанным факторам, имеющим, главным образом, влияние на появление трещин, состав газов, а в некоторой степени и род топлива обуславливают собой степень окисления горшков во время томления. Основные теоретические предпосылки в этом отношении дает диаграмма равновесия между железом, углеродом и кислородом (см. фиг. 4), подробно рассмотренная автором, совместно с инж. Е. К. Видиным, в работе о теории процесса получения ковкого чугуна. Если газовая фаза, например, при 1000° соответствует точке *a*, окисление самого чугуна невозможно. При этом может идти только обезуглероживание металла согласно реакциям

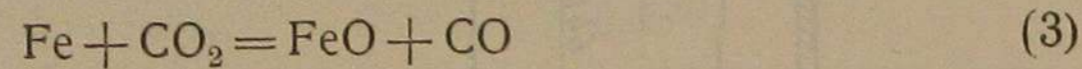


Фиг. 4.

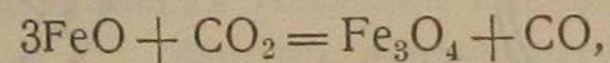
Кривые равновесия реакций между углеродом, железом и кислородом по данным Матсубара.

Печные газы проникают на некоторую глубину вглубь стенок горшка и реагируют с углеродом чугуна, окисляя и удаляя его в виде газа, вследствие чего в наружных слоях образуется ненасыщенный аустенит, что, в свою очередь, дает толчок диффузии углерода из центра к периферии.

Окисление чугуна (вернее его составной массы Fe) становится возможным только тогда, когда состав печных газов соответствует какой-нибудь точке *X* ниже *b*. В этом случае, согласно диаграмме фиг. 4, идет реакция



с интенсивностью прямо пропорциональной величине отрезка *Xb*, а образованная закись железа диффундирует внутрь стенки горшка, увеличивая, таким образом, толщину образующегося слоя окислов. Наконец, при еще более окислительном характере печных газов соответственно точке *d* закись железа превращается в магнитную окись



чем и объясняется применение некоторыми заводами полученной таким путем окалины в качестве паковочного материала.

Из вышесказанного ясно, что в отношении стойкости горшков было бы весьма целесообразным вести процесс отжига на чисто восстановительном или нейтральном пламени, но последнее обстоятельство, естественно, имеет своим следствием повышенный расход топлива, а потому большинство заводов, наоборот, добивается полного горения в своих печах. Впрочем, и при восстановительной атмосфере окисление неминуемо в те периоды, когда, для выравнивания температуры в печи, доступ горючих газов прекращается и кислороду засасываемого воздуха предоставляется возможность окисления. Поэтому бороться с окислением горшков повышением расхода топлива нам не представляется целесообразным. Вместо этого следует обратить должное внимание на состав чугуна для горшков, с целью достижения, как указано выше, минимума окисляемости при достаточной прочности и наименьшей склонности к деформациям и трещинам. Предлагаемая работа представляет собой попытку разрешения этого вопроса.

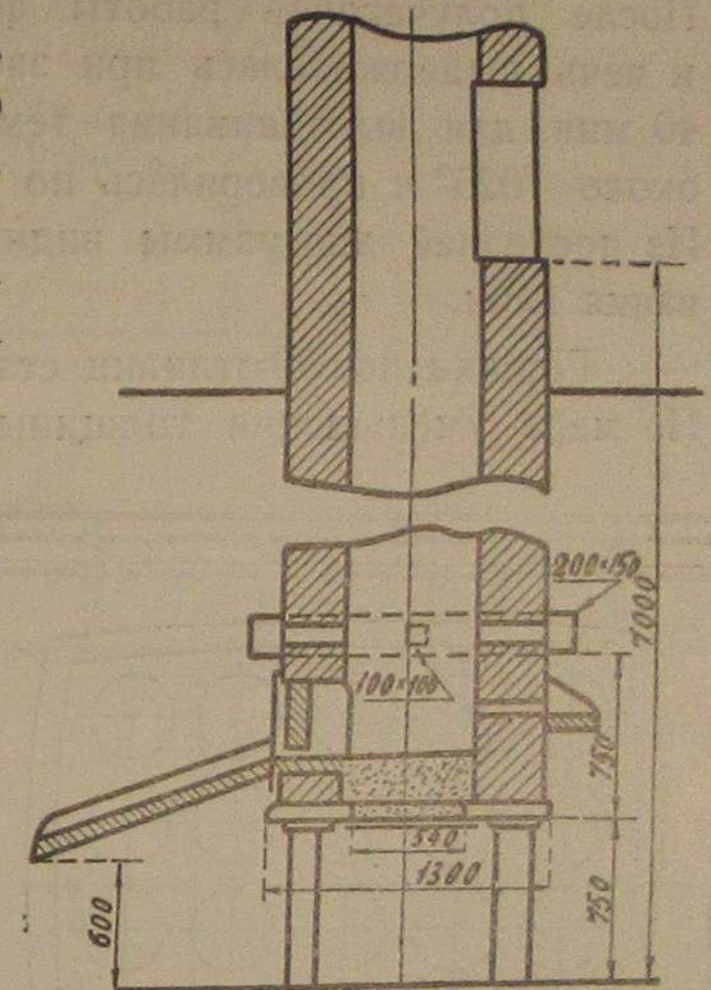
#### Условия опыта.

Чугун плавился в вагранке обычной конструкции (см. фиг. 5) с одним рядом прямоугольных форм, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга. Металлическая колоша состояла из 230 кг чугуна, коксовая составляла 16% от металлической, что вызывалось необходимостью переплавления весьма тугоплавких материалов. Однако, для сохранения условий плавления одинаковыми, такое же количество

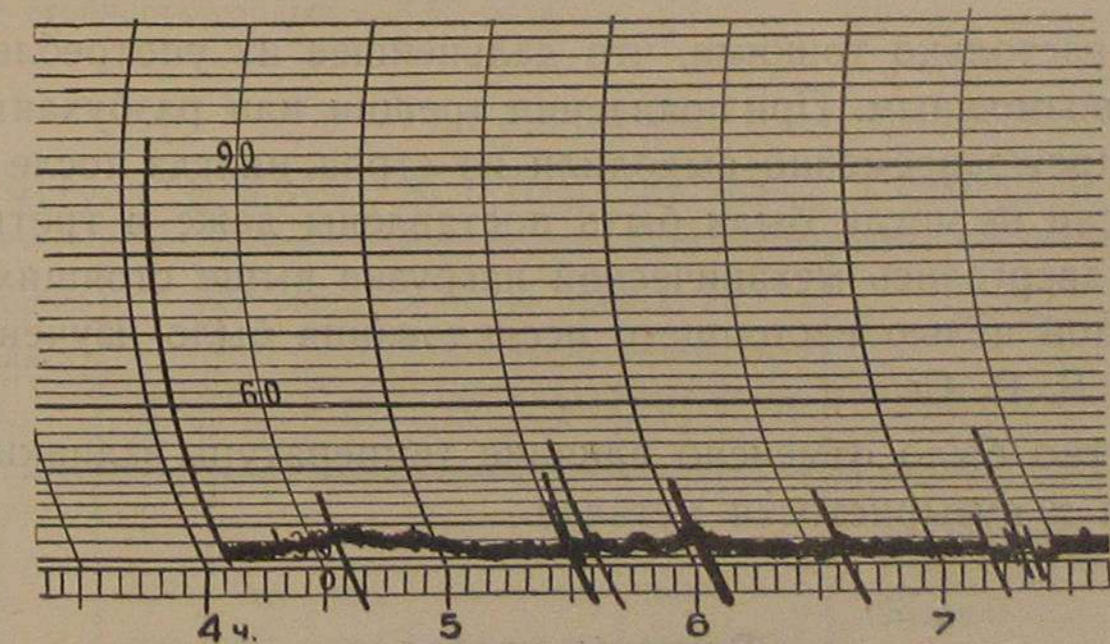
топлива давалось и при обыкновенной легкоплавкой шихте. Расход известняка составлял 40% от количества расходуемого кокса. Воздух подавался в вагранку центробежным вентилятором Sturtevant, под давлением 450 мм водяного столба в количестве около 35 м<sup>3</sup> в минуту (см. фиг. 6) и количество проверялось по самопишущему прибору фирмы J. S. Eckardt A. g.

Формовка горшков производилась в земле, согласно фиг. 1, по металлической модели с отъемным фланцем (см. фиг. 2 и 3). Заливка формы производилась сверху. Каждый раз во время отливки горшков заливались пробным чугуном особого состава (который заваливался в вагранку первым во избежание смешения его с обыкновенной шихтой), несколько горшков, обыкновенно четыре, которые с соответствующими метками поступали в отжигательную мастерскую, где за ними устанавливалось тщательное наблюдение.

После каждого отжига производилось взвешивание этих опытных горшков. Результаты записывались в особый журнал вместе с указа-



Фиг. 5.



Фиг. 6.

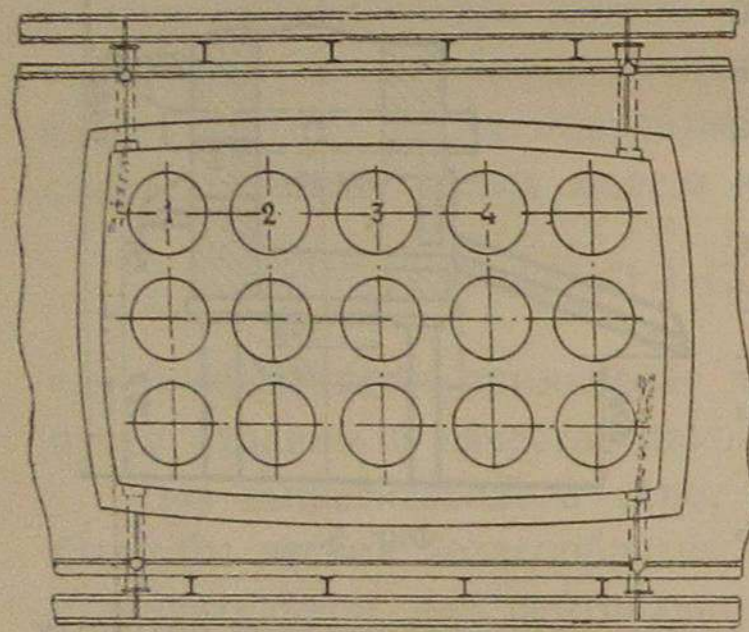
ниями о месте, занимаемом горшком в печи, о появлении трещин и вообще о поведении каждого горшка в течение всей кампании.

Расположение опытных горшков в печи обозначено соответствующими цифрами на фиг. 7. Топливом служила нефть, подававшаяся в печь под давлением 5—6 атмосфер посредством 4 форсунок,

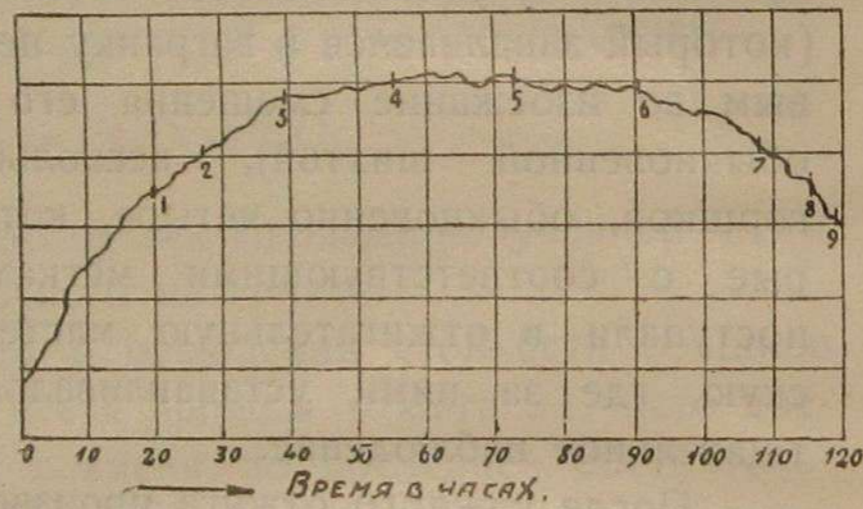


работавших попеременно и попарно по диагонали. Воздух засасывался естественной тягой дымовой трубы. Атмосфера в печи была восстановительная благодаря плохому перемешиванию топлива с воздухом. После получасовой работы форсунок приток нефти прекращался, и печь выдерживалась при закрытом шибере в течение, примерно, 40 мин. для выравнивания температуры. Последняя поддерживалась около 1025° и проверялась по самопишущему пирометру (см. фиг. 8). Из последней диаграммы видна продолжительность отжига и остывания печи.

Горшки после отливки ставились в нижний ряд согласно фиг. 7. По мере уменьшения толщины стенок горшков, последние переставлялись сначала в средний, затем в верхний третий ряд, пока не ста-



Фиг. 7.



Фиг. 8.

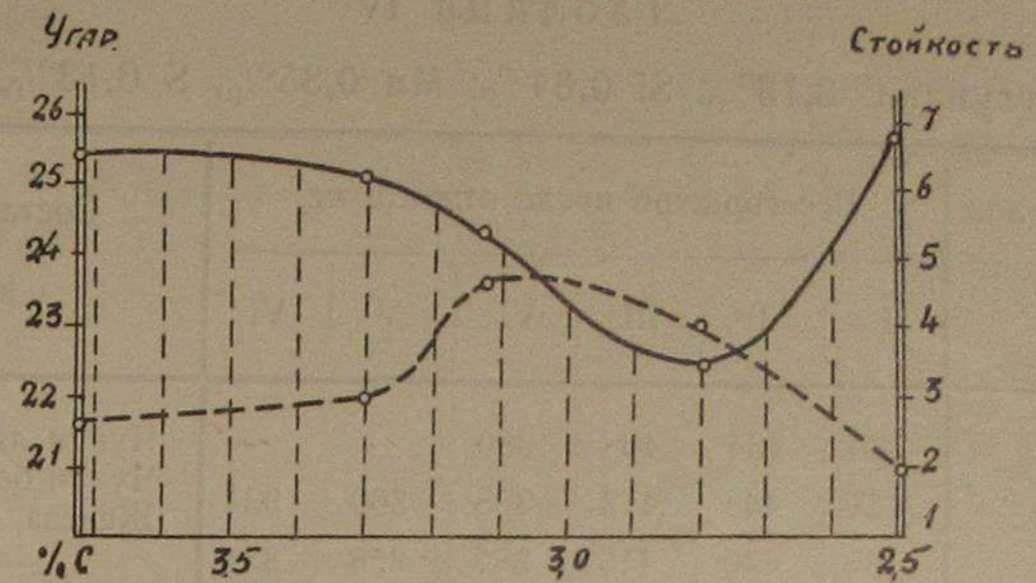
новились настолько тонкими, что дальнейшее их употребление оказывалось невозможным. При появлении трещин или разбухания горшки, конечно, преждевременно выходили из строя, иногда после первого же отжига, если не могли быть поставлены даже в третий ряд, где они не подвергались механической нагрузке выше стоящих рядов.

Главной целью настоящего исследования было изучение влияния C, Si, Mn, S, P, Cr.

Попутно было отмечено влияние температуры заливки, шлаковых включений и пузыристости металла.

### Влияние углерода.

Для выяснения влияния углерода было сделано 5 плавов с содержанием этого элемента в 3,72—2,5%. Уменьшение концентрации углерода в чугуне достигалось добавлением железных обрезков в шихту. Изменение веса горшков во время отжига и соответствующий анализ металла представлены в таблицах II—VI и на диаграмме фиг. 9.



Фиг. 9.

Таблица II.

Анализ чугуна: C 3,72%; Si 0,63; Mn 0,20%; S 0,09%; P 0,10%.

| № горшка | Вес горшка до отжига кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши                                  |
|----------|-------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
|          |                         | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  | VII |   |
| 1        | 471                     | 459                          | 449 | 423 | 398 | 368 | 347 | —   | Чугун лит. 1) № 3 . 90 кг<br>Чугун белый ков. 2) 140 кг |
| 2        | 473                     | 461                          | 452 | 425 | 399 | 370 | 350 | —   |   |
| 3        | 468                     | 457                          | 448 | 421 | 397 | 366 | 338 | 310 | Итого . . . . . 230 кг                                  |
| 4        | 476                     | 464                          | 453 | 427 | 400 | 371 | 344 | 316 |   |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 21,7 кг.

Средняя стойкость горшка = 6,50 раза.

Таблица III.

Анализ чугуна: C 3,31%; Si 0,70%; Mn 0,3%; S 0,10%; P 0,11%.

| № горшка | Вес горшка до отжига кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши   |
|----------|-------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
|          |                         | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  | VII |  |
| 1        | 467                     | 458                          | 444 | 418 | 393 | 368 | 368 | —   | Чугун лит. № 3 . 110 кг<br>Чугун бел. ковкий 80 кг<br>Железа . . . . . 40 кг |
| 2        | 476                     | 466                          | 449 | 422 | 396 | 369 | 341 | —   |  |
| 3        | 472                     | 462                          | 445 | 419 | 393 | 367 | 338 | 314 | Итого . . . . . 230 кг   |
| 4        | 468                     | 459                          | 441 | 415 | 390 | 364 | 337 | —   |  |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 22,0 кг.

Средняя стойкость горшка = 6,25 раза.

1) Литейный чугун Краматорского завода.

2) Специальный чугун „белый ковкий“ Надеждинского завода.

Таблица IV.

Анализ чугуна: С 3,13<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Si 0,64<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Mn 0,35<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; S 0,13<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; P 0,12<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

| № горшка | Вес горшка до отжига кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши   |
|----------|-------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|--|
|          |                         | I                            | II  | III | VI  | V   | VI  |  |
| 1        | 471                     | 460                          | 434 | 408 | 380 | —   | —   | Чугун лит. № 3 110 кг<br>Чугун бел. ковкий . 60 кг<br>Железа . . . . . 60 кг<br>Итого . . . . . 230 кг |
| 2        | 473                     | 464                          | 438 | 413 | 388 | 360 | 334 |  |
| 3        | 475                     | 465                          | 440 | 415 | 387 | 358 | 331 |  |
| 4        | 477                     | 466                          | 441 | 412 | 384 | 355 | 329 |  |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 23,7 кг.

Средняя стойкость горшка = 5,5 раза.

Таблица V.

Анализ чугуна: С 2,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Mn 0,50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Mn 0,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; S 0,15<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; P 0,09<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

| № горшка | Вес горшка до отжига кг | Всего горшков после отжига, кг |     |     |     |     | Состав чугунной колоши   |
|----------|-------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|--|
|          |                         | I                              | II  | III | IV  | V   |  |
| 1        | 471                     | 459                            | —   | —   | —   | —   | Чугун лит. № 3 . 130 кг<br>Железа . . . . . 100 кг<br>Итого . . . . . 230 кг |
| 2        | 473                     | 461                            | 433 | 408 | —   | —   |  |
| 3        | 475                     | 464                            | 467 | 408 | 379 | 348 |  |
| 4        | 469                     | 460                            | 431 | 407 | 380 | 351 |  |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 23,0 кг.

Средняя стойкость горшка = 3,5 раза.

Таблица VI.

Анализ чугуна: С 2,50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Si 0,65<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Mn 0,37<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; S 0,17<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; P 0,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

| № горшка | Вес горшка до отжига кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши  |
|----------|-------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
|          |                         | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  | VII |   |
| 1        | 470                     | 468                          | 456 | 447 | 415 | 388 | 358 | 334 | Чугун лит. № 3 . 90 кг<br>Железа . . . . . 140 кг<br>Ферросилиция . . 12 кг<br>Итого . . . . . 242 кг |
| 2        | 465                     | 461                          | 447 | 432 | 410 | 380 | 334 | 307 |   |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 21,0 кг.

Средняя стойкость горшка = 7,0 раза.

Преждевременный выход из строя горшков, согласно предыдущим таблицам, обуславливался появлением трещин. Явление усиливалось с понижением содержания углерода в чугуне, что вместе с увеличением угара горшков значительно уменьшало их стойкость (см. фиг. 9) при снижении концентрации углерода от 3,72<sup>0</sup>/<sub>0</sub> до 2,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Однако, с дальнейшим уменьшением количества углерода в чугуне, стойкость горшков как-будто снова увеличивается, а угар уменьшается.

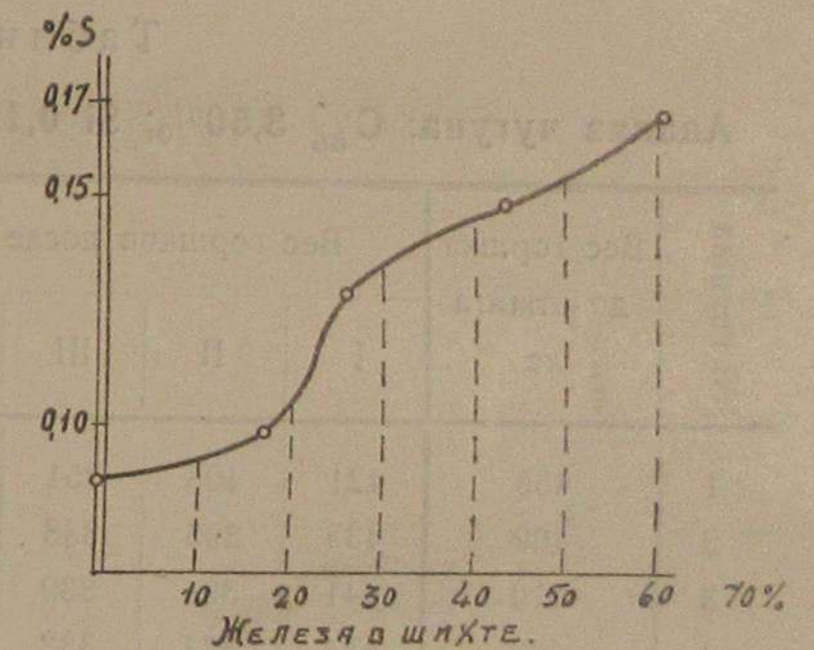
Возможно, что этот перегиб в кривой стойкости горшков является причиной того, почему некоторые исследователи требуют повышенного, другие пониженного содержания углерода. По всей видимости, наилучшие результаты дает чугун с весьма большим (3,7—3,5%) или, наоборот, с очень низким (2,5—2,4%) содержанием углерода. Средние же значения углерода влекут за собой пониженную стойкость горшков, а потому по возможности их следует избегать на практике.

Интересно попутно отметить, что количество серы в металле, согласно вышеприведенным анализам, все время возрастает с увеличением употребления железных обрезков в шихту (см. фиг. 10), что вполне согласуется с соответствующими литературными данными. Однако, по нашему мнению, это увеличение концентрации серы в чугуне не могло в заметных размерах стусевать влияние углерода, служившего предметом нашего исследования в данном случае потому, что параллельно с серой возрастало и содержание марганца, нейтрализующего влияние первой.

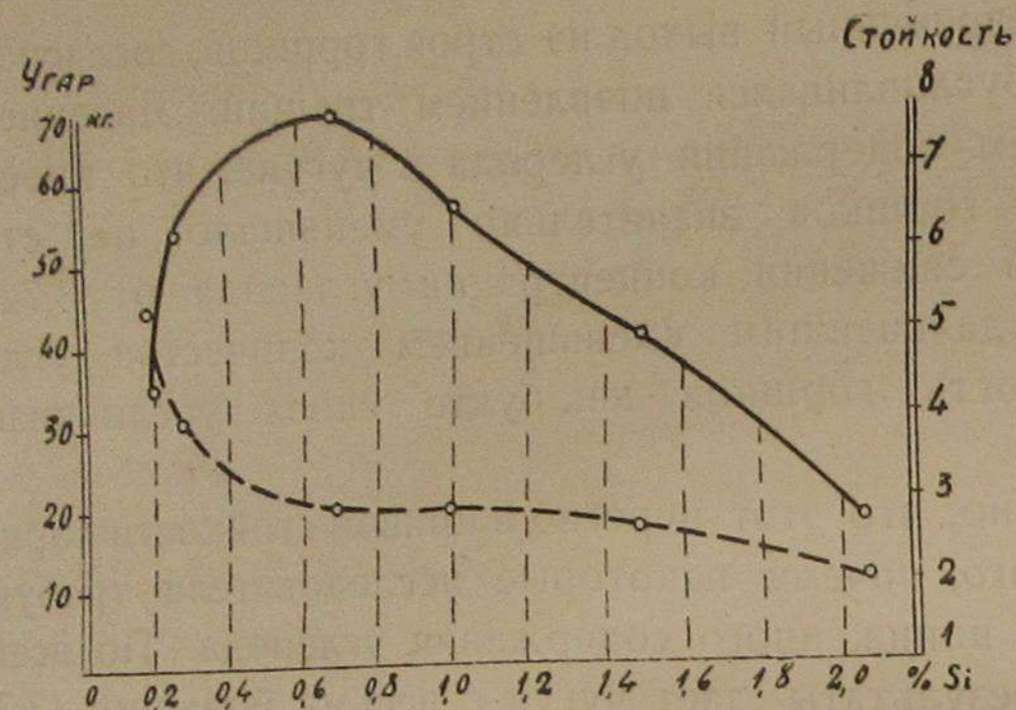
Считаем также необходимым отметить, что вообще сравнительно повышенное содержание серы во всех предыдущих плавках следует объяснить влиянием холостой колоши на первые порции чугуна, которыми мы все время заливали опытные горшки.

### Влияние кремния.

Для выяснения влияния кремния было сделано 6 плавов из бедного кремнием древесно-угольного чугуна Надеждинского завода и литейного чугуна № 1 Краматорского завода. Результаты отжига полученных горшков представлены в таблицах VII—XII и на фиг. 11.



Фиг. 10.



Фиг. 11.

Таблица VII.

Анализ чугуна:  $C_{об} 3,50\%$ ;  $Si 0,19\%$ ;  $Mn 0,22\%$ ;  $S 0,08\%$ ;  $P 0,13\%$ .

| № горшка | Вес горшка до отжига кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     | Состав чугунной колоши       |
|----------|-------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|------------------------------|
|          |                         | I                            | II  | III | IV  | V   |                              |
| 1        | 455                     | 421                          | 406 | 351 | 250 | —   | Чугуна белого ковкого 230 кг |
| 2        | 469                     | 435                          | 395 | 338 | 315 | —   |                              |
| 3        | 479                     | 441                          | 391 | 339 | 310 | 260 |                              |
| 4        | 460                     | 424                          | 374 | 332 | 300 | 255 |                              |
| 5        | 476                     | 442                          | 413 | 240 | 220 | 200 |                              |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 46 кг.

Средняя стойкость горшка = 4,6 раза.

Таблица VIII.

Анализ чугуна:  $C 3,52\%$ ;  $Si 0,28\%$ ;  $Mn 0,11\%$ ;  $S 0,05\%$ ;  $P 0,10\%$ .

| № горшка | Вес горшка до отжига кг | Вес горшка после отжига, кг |     |     |     |     |     |     |      | Состав чугунной колоши  |
|----------|-------------------------|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|---|
|          |                         | I                           | II  | III | IV  | V   | VI  | VII | VIII |   |
| 1        | 437                     | 408                         | 332 | 303 | 273 | 258 | 229 | —   | —    | Чугуна лит. № 1 . 35 кг<br>Чугуна ковкого белого . . . . 195 кг<br>Итого . . . . 230 кг |
| 2        | 478                     | 442                         | 367 | 328 | 298 | 252 | —   | —   | —    |   |
| 3        | 458                     | 423                         | 365 | 332 | 301 | 278 | 261 | 230 | 205  |   |
| 4        | 443                     | 412                         | 349 | 314 | 285 | 261 | 238 | 218 | 196  |   |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 30,9 кг.

Средняя стойкость горшка = 6,75 раза.

Таблица IX.

Анализ чугуна:  $C_{об} 3,61\%$ ;  $C_{гр} 0,95\%$ ;  $Si 0,7\%$ ;  $Mn 0,24\%$ ;  $S 0,08\%$ ;  $P 0,08\%$ .

| № горшка | Вес горшка до отжига кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши   |
|----------|-------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
|          |                         | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  | VII | VII |  |
| 1        | 463                     | 451                          | 442 | 429 | 412 | 392 | 364 | 333 | 302 | Чугуна лит. № 160 кг<br>Чугуна ковкого белого . . . . 170 кг<br>Итого . . . . 230 кг |
| 2        | 467                     | 458                          | 447 | 435 | 415 | 396 | 367 | 336 | 304 |  |
| 3        | 470                     | 461                          | 450 | 438 | 417 | 393 | 369 | 342 | 308 |  |
| 4        | 461                     | 453                          | 442 | 431 | 411 | 390 | 361 | 330 | 301 |  |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 20,2 кг.

Средняя стойкость горшка = 8,0 раз.

Таблица X.

Анализ чугуна:  $C_{об} 3,65\%$ ;  $C_{гр} 1,75\%$ ;  $Si 1,00\%$ ;  $Mn 0,28\%$ ;  $S 0,07\%$ ;  $P 0,09\%$ .

| № горшка | Вес горшка до отжига кг | Вес горшков после обжига, кг |     |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши   |
|----------|-------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
|          |                         | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  | VII |  |
| 1        | 471                     | 434                          | 425 | 406 | 394 | 372 | 350 | —   | Чугун лит. № 1 . 90 кг<br>„ бел. ковк. . 140 „<br>Итого . . . . 230 кг |
| 2        | 469                     | 431                          | 418 | 403 | 392 | 371 | 352 | 325 |  |
| 3        | 474                     | 441                          | 432 | 411 | 397 | 378 | 357 | 330 |  |
| 4        | 477                     | 443                          | 431 | 413 | 399 | 381 | 361 | 332 |  |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 20,5 кг.

Средняя стойкость горшка = 6,75 раза.

Таблица XI.

Анализ чугуна:  $C_{об} 3,43\%$ ;  $C_{гр} 2,16\%$ ;  $Si 1,5\%$ ;  $Mn 0,28\%$ ;  $S 0,05\%$ ;  $P 0,09\%$ .

| № горшка | Вес горшка до отжига, кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     | Состав чугунной колоши   |
|----------|--------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|--|
|          |                          | I                            | II  | III | IV  | V   |  |
| 1        | 458                      | 452                          | 445 | 432 | 403 | 374 | Чугун лит. № 1—120 кг<br>„ бел. ковк. . 40 „<br>Итого . . . . 230 кг |
| 2        | 462                      | 455                          | 447 | 433 | 405 | 378 |  |
| 3        | 457                      | 450                          | 441 | 428 | 398 | 371 |  |
| 4        | 449                      | 442                          | 434 | 421 | 392 | 368 |  |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 16,7 кг.

Средняя стойкость горшка = 5,0 раза.

Таблица XII.

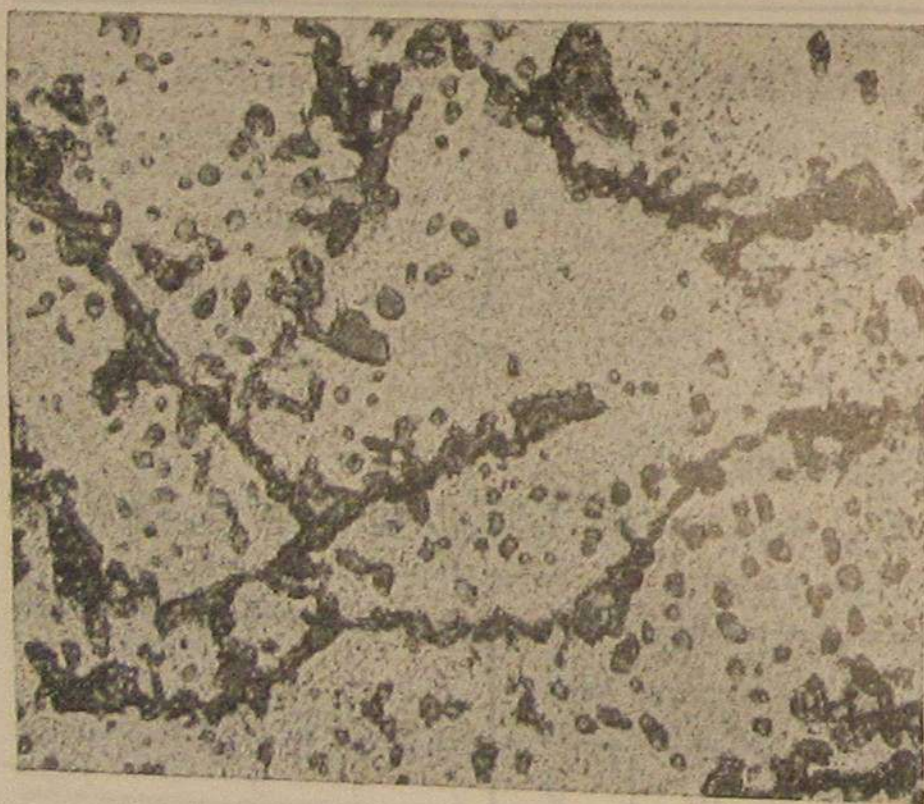
Анализ чугуна:  $C_{об}$  3,66%;  $C_{гр}$  2,52%;  $Si$  2,08%;  $Mn$  0,31%;  $S$  0,07%;  
 $P$  0,10%.

| № горшка | Вес горшка до отжига, кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     | Состав чугунной колоши   |
|----------|--------------------------|------------------------------|-----|-----|--|
|          |                          | I                            | II  | III |  |
| 1        | 461                      | 452                          | 449 | 440 | Чугун лит. № 1—160 кг<br>„ бел. ковк. 70 „<br>Итого . . . 230 кг |
| 2        | 458                      | 449                          | 438 | 428 |  |
| 3        | 466                      | 457                          | 446 | 437 |  |
| 4        | 462                      | 453                          | 441 | —   |  |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 10,1 кг.

Средняя стойкость горшка = 2,75 раза.

Из вышеприведенных данных и диаграммы фиг 11, мы замечаем, что с увеличением концентрации кремния в чугуне, и связанного с этим количеством графита, окисляемость чугуна все время понижается, но стойкость горшков возрастает только лишь до определенного предела (0,7% Si), после



Фиг. 12.

чего, благодаря сминанию стенок под влиянием тяжести выше стоящих горшков и появлению трещин, стойкость их с увеличением количества графита в чугуне быстро падает. Настоящие опыты показали, что боязнь перед кремнием, высказанная некоторыми исследователями, необоснована, так как кремний в небольшом количестве до известного предела не только не приносит никакого вреда горшкам для отжига, но, наоборот, способствуя образованию более плотного металла, препятствует проникновению окислительных газов далеко внутрь стенок горшка, увеличивает их прочность при высоких температурах, а следовательно, уменьшает окисляемость чугуна и его склонность к образованию трещин и деформаций.

Точно также и требования полного отсутствия графита в металле (Vulcan) лишены основания. Из таблицы IX мы видим, что несмотря на содержание 0,95% свободного углерода горшки отличались прекрасной стойкостью и выдержали до 8 отжигов.

Дальнейшее же увеличение количества графита оказывается весьма опасным и сильно сокращает срок службы изделий (см. табл. XI—XII). Объяснение этого явления следует искать в грубой форме выделений графита при большом количестве кремния. Сетка графита в этом случае представляет собой путь, по которому окислительные газы проникают далеко внутрь металла и после окисления и удаления свободного углерода реагируют с поверхностями ферритовых зерен, окаймляющих пустоты, образованные после окисления графита (см. фиг. 12) <sup>1)</sup>.

Последнее обстоятельство в сильной степени уменьшает прочность чугуна и ведет к образованию трещин и деформаций, быстро выводящих горшок из строя.

Интересно попутно отметить, что несмотря на полную декарбюрацию наружного слоя центр остается почти нетронутым (см. фиг. 13), что объясняется весьма медленной растворимостью, а следовательно, малой скоростью диффузии графита <sup>2)</sup>.

Что касается кривой окисляемости (пунктирная линия фиг. 11), то она, после резкого падения до содержания 0,7% Si в чугуне, начинает падать весьма медленно. По нашему мнению эта кривая угара должна была идти, собственно, параллельно оси абсцисс и ее небольшой уклон следует объяснить некоторым увеличением веса вследствие окисления ферритовых зерен внутри чугунной массы, происходящим в тем большей степени, чем больше графита в металле и чем дальше и легче таким образом окислительные газы имеют возможность проникать вглубь стенок горшков. Подводя итог всему вышесказанному, необходимо отметить, что количество кремния полезно держать

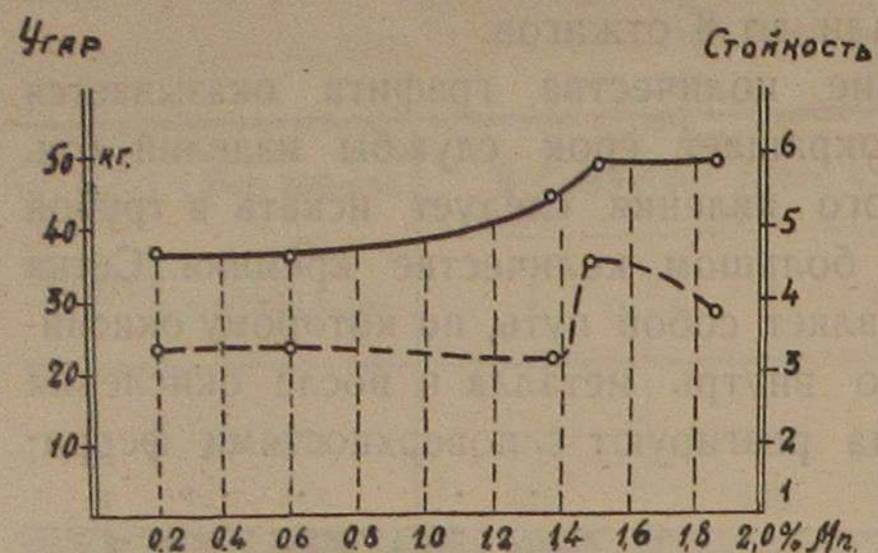


Фиг. 13.

<sup>1)</sup> Металлографическое исследование материала горшков до и после отжига производилось инж. Е. К. Видиным.

<sup>2)</sup> Н. Гиршович и Е. Видин. К теории процесса получения ковкого чугуна. Тр. Ин-та Мет., 1929 г., вып. 4.

в чугуна для горшков около 0,7%, корректируя его таким образом, чтобы концентрация свободного углерода не превосходила 1,0% при мелких, не переплетающихся друг с другом листочках графита.



Фиг. 14.

### Влияние марганца.

Выяснению влияния марганца на стойкость горшков при отжиге было посвящено 5 плавов, результаты которых представлены в таблицах XIII и XVII и на диаграмме фиг. 14.

Таблица XIII.

Анализ чугуна: C<sub>об</sub> 2,88%; Si 0,94%; Mn 0,20%; S 0,29%; P 0,13%.

| № горшка | Вес горшка до отжига, кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши   |
|----------|--------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|--|
|          |                          | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  |  |
| 1        | 466                      | 455                          | 428 | 400 | 370 | 342 | 311 | Старых горшков . 20 кг<br>Брака после отжига 50 "<br>Скрапа . . . . . 110 "<br>Гематита . . . . . 50 "<br>Итого . . . . . 230 кг |
| 2        | 474                      | 458                          | —   | —   | —   | —   | —   |  |
| 3        | 472                      | 460                          | 432 | 406 | 374 | 347 | 317 |  |
| 4        | 469                      | 465                          | 438 | 411 | 385 | 354 | 325 |  |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 24,2 кг.  
Средняя стойкость горшка = 4,75 раза.

Таблица XIV.

Анализ чугуна: C<sub>об</sub> 2,92%; Si 1,11%; Mn 0,62%; S 0,14%; P 0,16%.

| № горшка | Вес горшка до отжига, кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши  |
|----------|--------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---|
|          |                          | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  |   |
| 1        | 470                      | 461                          | 432 | 402 | 369 | —   | —   | Старых горшков . 20 кг<br>Брака после отжига 40 "<br>Скрапа . . . . . 105 "<br>Гематита . . . . . 50 "<br>Зеркального чугуна 15 "<br>Итого . . . . . 230 кг |
| 2        | 477                      | 469                          | 431 | 400 | —   | —   | —   |   |
| 3        | 474                      | 464                          | 436 | 421 | 390 | 361 | 330 |   |
| 4        | 478                      | 470                          | 442 | 418 | 388 | 359 | 330 |   |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 24,2 кг.  
Средняя стойкость горшка = 4,75 раза.

Таблица XV.

Анализ чугуна: C 3,06%; Si 1,07%; Mn 1,39%; S 0,12%; P 0,18%.

| № горшка | Вес горшка до отжига, кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши  |
|----------|--------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---|
|          |                          | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  |   |
| 1        | 468                      | 461                          | 438 | 413 | 388 | 360 | 334 | Старых горшков . 20 кг<br>Брака после отжига 40 "<br>Скрапа . . . . . 105 "<br>Гематита . . . . . 40 "<br>Зеркального чугуна 25 "<br>Итого . . . . . 230 кг |
| 2        | 469                      | 460                          | 434 | 409 | 382 | —   | —   |   |
| 3        | 471                      | 463                          | 439 | 416 | 390 | 363 | 338 |   |
| 4        | 474                      | 465                          | 467 | 411 | 385 | 357 | 330 |   |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 22,6 кг.  
Средняя стойкость горшка = 5,5 раза.

Таблица XVI.

Анализ чугуна: C 2,94%; Si 0,92%; Mn 1,51%; S 0,11%; P 0,18%.

| № горшка | Вес горшка до отжига, кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши  |
|----------|--------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
|          |                          | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  | VII |   |
| 1        | 493                      | 460                          | 415 | 375 | 340 | 300 | 265 | 232 | Старых горшков . 20 кг<br>Брака после отжига 75 "<br>Бел. кован. чугуна . 15 "<br>Гематита . . . . . 50 "<br>Зеркального чугуна 30 "<br>Скрапа . . . . . 30 "<br>Итого . . . . . 230 кг |
| 2        | 481                      | 444                          | 420 | 380 | 344 | 306 | —   | —   |   |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 36,3 кг.  
Средняя стойкость горшка = 6 раз.

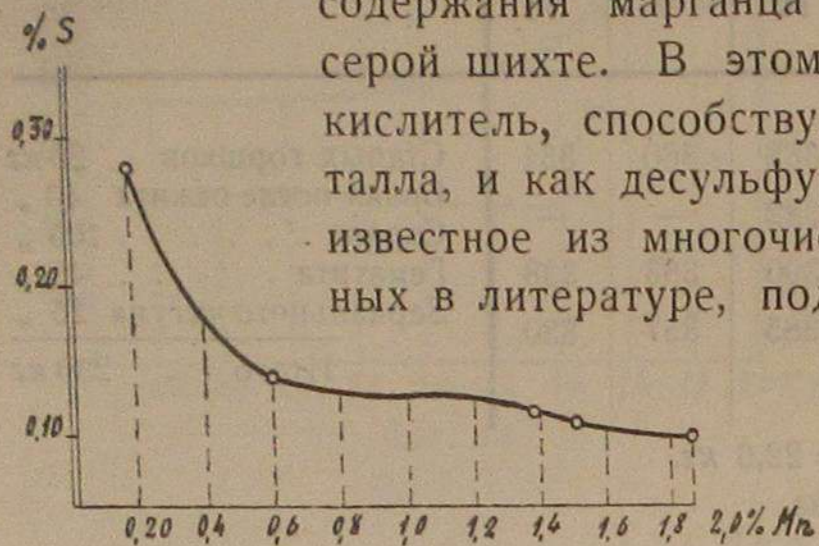
Таблица XVII.

Анализ чугуна: C 2,91%; Si 1,11%; Mn 1,86; S 0,10%; P 0,17%.

| № горшка | Вес горшка до отжига, кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши   |
|----------|--------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|--|
|          |                          | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  |  |
| 1        | 470                      | 460                          | 432 | 409 | 380 | 353 | 327 | Старых горшков . 20 кг<br>Брака после отжига 40 "<br>Скрапа . . . . . 95 "<br>Гематита . . . . . 40 "<br>Зеркального чугуна 35 "<br>Итого . . . . . 230 кг |
| 2        | 473                      | 464                          | 438 | 411 | 384 | 358 | 330 |  |
| 3        | 478                      | 468                          | 441 | 414 | 388 | 362 | 334 |  |
| 4        | 466                      | 458                          | 431 | 404 | 377 | 340 | 313 |  |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 24,3 кг.  
Средняя стойкость горшка = 6,0 раз.

Из вышеприведенных таблиц и диаграммы фиг. 14 мы видим, таким образом, что влияние марганца на окисляемость чугуна незначительно, хотя и имеет некоторую тенденцию к повышению в то время, как стойкость горшков заметно увеличивается с повышением концентрации этого элемента. Особенно полезно применение повышенного содержания марганца при загрязненной окислами и серой шихте. В этом случае он действует, как раскислитель, способствуя получению более плотного металла, и как десульфуратор. Последнее обстоятельство известно из многочисленных исследований, приведенных в литературе, подтверждается и нашими опытами



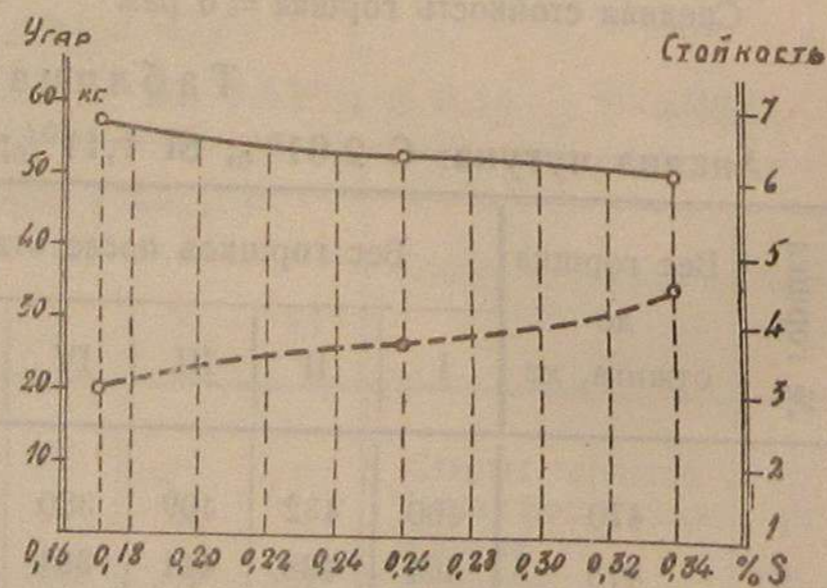
Фиг. 15.

благодаря подобному действию марганца чугун становится более прочным и менее склонным к образованию трещин при высоких температурах. Таким образом, наши исследования не оправдали страха некоторых авторов перед „старым другом металлурга“, а, наоборот, показали, что в нашем случае при литье горшков для отжига, когда для уменьшения их стоимости, литейные стараются вести шихту на самых дешевых материалах, марганец может принести несомненную пользу. В общем его следует держать в количестве в 2—3 раза больше, чем серу.

### Влияние серы.

Для выяснения влияния серы на стойкость горшков при отжиге были сделаны 3 плавки, результаты которых представлены в таблицах XVIII—XX и на диаграмме 16.

Как видно из вышеприведенных данных, сера, несомненно, несколько уменьшает стойкость горшков, способствуя окислению чугуна и образованию трещин. Из таблиц XVIII—XX мы можем заметить, что, с увеличением концентрации серы, горшки все чаще и чаще выходят преждевременно из строя, при чем содержание серы в 0,17%



Фиг. 16.

не является опасным для службы изделий. Таким образом, по нашему мнению, нельзя согласиться с требованиями некоторых авторов (Osann, Irresberger и др.) установления верх-

Таблица XVIII.

Анализ чугуна: С 2,47%; Si 0,61%; Mn 0,28%; S 0,17%; P 0,20%.

| № горшка | Вес горшка до отжига, кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши  |
|----------|--------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
|          |                          | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  | VII |   |
| 1        | 462                      | 460                          | 449 | 438 | 407 | 379 | 351 | 326 | Лом чугуна . . . 80 кг<br>Железа . . . 140 „<br>Ферросилиция . . . 10 „ |
| 2        | 464                      | 459                          | 447 | 433 | 408 | 381 | 333 | 308 | Итого . . . 230 кг  |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 20,9 кг.

Средняя стойкость горшка = 7,0 раза.

Таблица XIX.

Анализ чугуна: С 2,41%; Si 0,57%; Mn 0,29%; S 0,26%; P 0,18%.

| № горшка | Вес горшка до отжига, кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     |     | Состав чугунной колоши  |
|----------|--------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
|          |                          | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  | VII |   |
| 1        | 468                      | 454                          | 436 | 408 | 400 | 307 | 307 | —   | Старых горшков 50 кг<br>Брака после отжига 50 „<br>Скрапа . . . 100 „<br>Чугуна бел. ковкого 30 „ |
| 2        | 466                      | 449                          | 431 | 403 | 377 | 344 | 332 | 266 | Итого . . . 230 кг  |

Таблица XX.

Анализ чугуна: С 2,45%; Si 0,54%; Mn 0,25%; S 0,34%; P 0,29%.

| № горшка | Вес горшка до отжига, кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     |     |      | Состав чугунной колоши  |
|----------|--------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|---|
|          |                          | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  | VII | VIII |   |
| 1        | 443                      | 438                          | 310 | 280 | 240 | —   | —   | —   | —    | Старых горшков 50 кг<br>Брака после отжига 80 кг<br>Скрапа . . . 120 кг<br>Итого . . . 230 кг |
| 2        | 472                      | 456                          | 410 | 375 | 350 | 327 | —   | —   | —    |   |
| 3        | 485                      | 454                          | 406 | 370 | 330 | 300 | 255 | 228 | —    |   |
| 4        | 470                      | 445                          | 419 | 380 | 355 | 335 | 270 | 220 | —    |   |
| 5        | 468                      | 446                          | 393 | 350 | 320 | 290 | 240 | 231 | 203  |   |
| 6        | 477                      | 448                          | 410 | 375 | 350 | 329 | 270 | 205 | —    |   |

Средний угар за 1 отжиг = 36,6 кг.

Средняя стойкость горшка = 6,33 раза.

Таблица XXI.

Сравнительная калькуляция горшков на чистой и загрязненной серой шихте

| Наименование материалов                                   | Вес в кг | Цена за т |    | Себестоимость на 1 т горшков |    | Количество отливок ковкого чугуна, отжигаемых в 1 т горшков | Себестоим. горшков на 1 т ковкого чугуна |      |
|---|----------|-----------|----|------------------------------|----|---|--|------|
|   |          | Руб.      | К. | Руб.                         | К. |   | т  | Руб. |
| Калькуляция при употреблении дешевых материалов.          |          |           |    |                              |    |   |  |      |
| Старые горшки . . . . .                                   | 500      | 10        | —  | 5                            | —  |   |  |      |
| Брак после отжига . . . . .                               | 130      | 40        | —  | 4                            | 20 |   |  |      |
| Скрап и литники . . . . .                                 | 200      | 35        | —  | 7                            | —  |   |  |      |
| Литой чугун № 1 . . . . .                                 | 330      | 80        | —  | 26                           | 40 |   |  |      |
| Итого . . . . .   | —        | —         | —  | 43                           | 60 |   |  |      |
| Возврат отходов . . . . .                                 | 100      | 35        | —  | 3                            | 50 |   |  |      |
| Итого . . . . .   | —        | —         | —  | 40                           | 10 |   |  |      |
| Топливо и флюсы . . . . .                                 | —        | —         | —  | 11                           | —  |   |  |      |
| Зарплата . . . . .  | —        | —         | —  | 10                           | —  |   |  |      |
| Цеховые расходы . . . . .                                 | —        | —         | —  | 14                           | —  |   |  |      |
| Итого . . . . .   | —        | —         | —  | 75                           | 10 | 2,1 <sup>1)</sup>   | 35                                       | 76   |
| Калькуляция при употреблении чистых и дорогих материалов. |          |           |    |                              |    |   |  |      |
| Литой чугун № 3 . . . . .                                 | 500      | 72        | —  | 36                           | —  |   |  |      |
| Белый ковкий чугун . . . . .                              | 200      | 112       | —  | 22                           | 40 |   |  |      |
| Железа . . . . .  | 330      | 30        | —  | 9                            | 90 |   |  |      |
| Литники . . . . .   | 100      | 35        | —  | 3                            | 50 |   |  |      |
| Итого . . . . .   | —        | —         | —  | 71                           | 80 |   |  |      |
| Возврат отходов . . . . .                                 | 100      | 35        | —  | 3                            | 50 |   |  |      |
| Итого . . . . .   | —        | —         | —  | 68                           | 30 |   |  |      |
| Топливо и флюсы . . . . .                                 | —        | —         | —  | 10                           | —  |   |  |      |
| Зарплата . . . . .  | —        | —         | —  | 10                           | —  |   |  |      |
| Цеховые расходы . . . . .                                 | —        | —         | —  | 14                           | —  |   |  |      |
| Итого . . . . .   | —        | —         | —  | 102                          | 30 | 2,45 <sup>2)</sup>  | 41                                       | 75   |

1) Стойкость принимаем = 6 раз, угар при плавке = 6%.

2) Стойкость принимаем = 7 раз, угар при плавке = 3%.

него предела для содержания серы в 0,06—0,07%, для достижения которого необходимо употребление дорого стоящих чистых по сере материалов, что при литье таких изделий, как горшки для отжига, несомненно себя экономически не оправдывает, как это видно из сравнительной калькуляции, приведенной в таблице XXI.

Мы видим, таким образом, что несмотря на повышение стойкости горшков на 16,67% при чистых по сере материалах подобная шихтовка себя экономически не оправдывает. Необходимо при этом отметить, что результат подсчета экономической выгоды той или другой комбинации при шихтовке может меняться, в зависимости от удельного значения материалов и других элементов в общей себестоимости горшков, и поэтому дело литейщика каждый раз, в зависимости от условий производства, выбирать тот или иной состав шихты. Несмотря на это, можно определенно утверждать, что употребление своих отбросов производства, например, старых горшков после отжига, является несомненно экономически более целесообразным, чем применение дорогого чушкового чугуна, так как до 0,2% сера не может принести значительного вреда в этих изделиях, а предел этот вполне достижим и при применении некоторого количества зеркального чугуна в шихту, что, кроме того, будет иметь еще своим следствием понижение содержания серы в чугуне, переводение остатков ее в MnS и большую плотность отливок.

Влияние фосфора.

Как видно из таблицы XX содержание фосфора в 0,29% не оказывает еще заметного влияния на стойкость горшков, но, как показали нам последующие опыты, дальнейшее увеличение концентрации этого элемента чрезвычайно опасно и вызывает разбухание горшков и сминание их стенок, что в сильной степени понижает срок службы изделий, как это видно из таблицы XXII.

Таблица XXII.

Анализ чугуна: С 3,4%; Si 0,57%; Mn 0,15%; S 0,21%; P 0,36%.

| № горшка | Вес горшка до отжига кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |    | Состав чугунной колоши                            |
|----------|-------------------------|------------------------------|-----|-----|----|---|
|          |                         | I                            | II  | III | IV |   |
| 1        | 466                     | 432                          | —   | —   | —  | Старых горшков . 130 кг<br>Лом чугуна . . . 130 " |
| 2        | 449                     | 415                          | 380 | —   | —  |   |
| 3        | 462                     | 429                          | 393 | 364 | —  |   |
| 4        | 458                     | 425                          | 391 | 358 | —  |   |
|          |                         |                              |     |     |    | Итого . . . 230 кг                                |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 33,5 кг.

Средняя стойкость горшка = 2,25 раза.

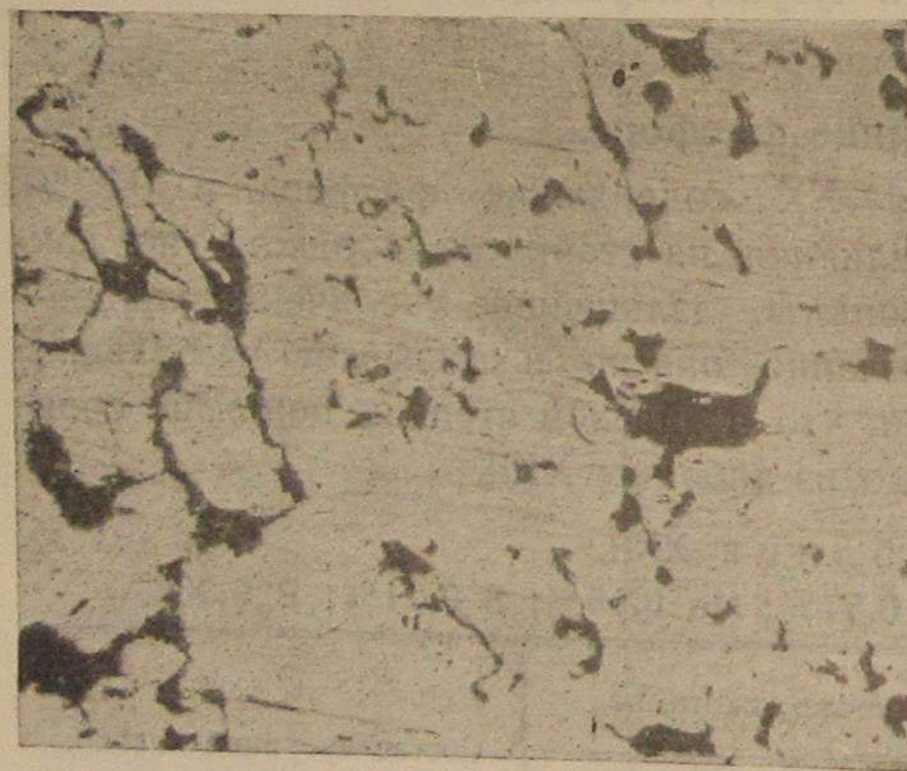
При дальнейшем увеличении содержания фосфора в чугуне горшки приходилось выбрасывать после первого же отжига. Стенки горшков садились почти наполовину своей высоты, образуя большие трещины, делавшие дальнейшее употребление этих изделий невозможным. Соответствующие анализы металла приведены в таблице XXIII.

Таблица XXIII.

| C %  | Si % | Mn % | S %  | P %  | Примечание  |
|------|------|------|------|------|---|
| 2,66 | 0,51 | 1,00 | 0,21 | 0,39 | После первого же отжига горшки разбухли, дали трещины и вышли из строя. |
| 2,52 | 0,48 | 1,11 | 0,23 | 0,41 |   |
| 2,94 | 0,82 | 0,27 | 0,26 | 0,61 |   |

Таким образом, ни повышенное содержание марганца (первые два анализа таблицы XXIII), ни увеличение концентрации углерода и кремния (третий анализ) не были в состоянии уничтожить вредного влияния фосфора. Подобное неблагоприятное действие фосфора на стойкость горшков для отжига ковкого чугуна следует по нашему мнению объяснить двумя причинами. С одной стороны тройная фосфористая эвтектика Fe—C—P, образующаяся в

чугуне при том или ином содержании фосфора, в зависимости от концентрации углерода, плавится при очень низкой температуре, около 953° С и, будучи, таким образом, расплавленной при температуре отжига европейского ковкого чугуна, образует места малого сопротивления, по которым и происходят деформации под влиянием нагрузки верхних горшков.

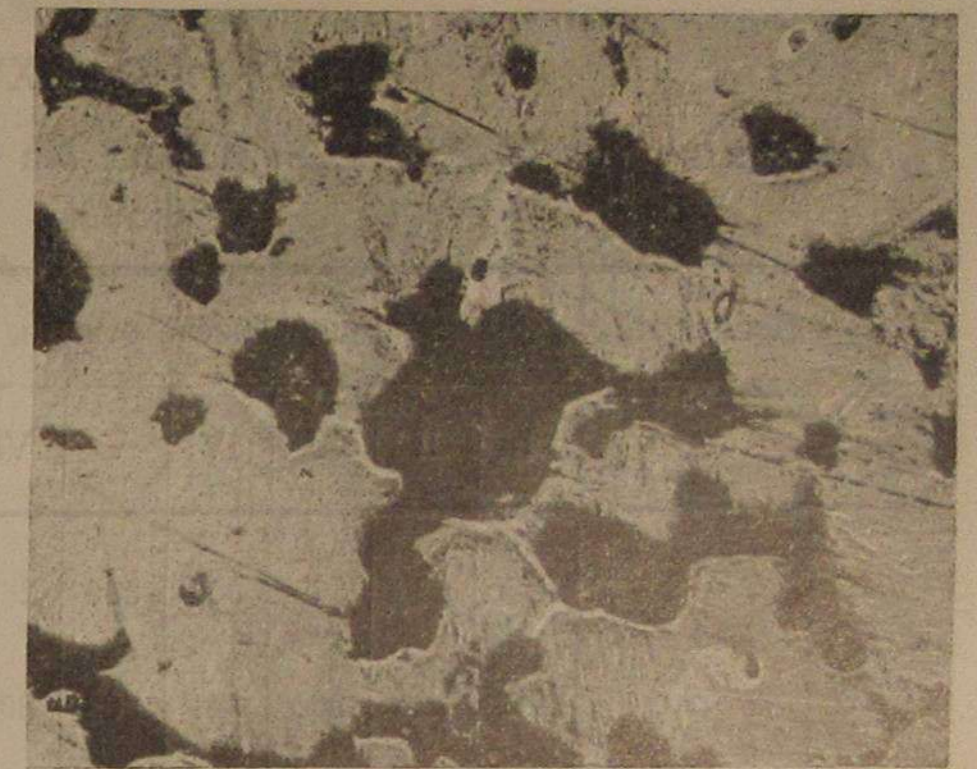


Фиг. 17.

С другой стороны присутствие жидкой составляющей способствует грубому выделению углерода, часто в форме, весьма напоминающей графит (см. фиг. 17, 18 и 19), что влечет за собой понижение механических свойств металла со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Эти соображения вынуждают нас в отношении фосфора формулировать категорическое требование полного отсутствия фосфорной эвтектики в чугуне. Предельное содержание этого элемента зависит

от содержания углерода, при чем с уменьшением последнего можно допускать большую концентрацию фосфора. Как общее правило, количество фосфора не должно превосходить 0,3%. Последнее обстоятельство диктует необходимость тщательной сортировки материалов идущих в плавку при производстве горшков, и употребление покупного лома в более или менее значительном количестве, как то показали наши опыты, ни в коем случае недопустимо, если анализ его нам заведомо неизвестен и по разнохарактерности этого лома заводом не может быть определен. Между тем употребление чугуна лома в шихту горшков, как средство снижения их себестоимости, естественно, является весьма заманчивым, а потому нам кажется практически важным нахождение условий, при которых вредное влияние фосфора было бы нейтрализовано. Эти условия нам удалось обнаружить в дальнейшем при изучении влияния хрома на стойкость горшков при отжиге. Однако, от категорического мнения мы в виду малочисленности этих опытов пока воздерживаемся.



Фиг. 18.



Фиг. 19.

### Влияние хрома.

Хром, как известно, увеличивает стойкость карбидов и уменьшает окисляемость металла. Поэтому вполне естественно было ожидать благотворного влияния этого элемента на стойкость горшков при отжиге. С целью выяснения действия хрома нами были проведены



3 плавки. Введение хрома в металл производилось посредством при-  
садки ферро-хрома в вагранку. Результаты этих плавок приведены  
в таблице XXIV—XXVI и на фиг. 20.

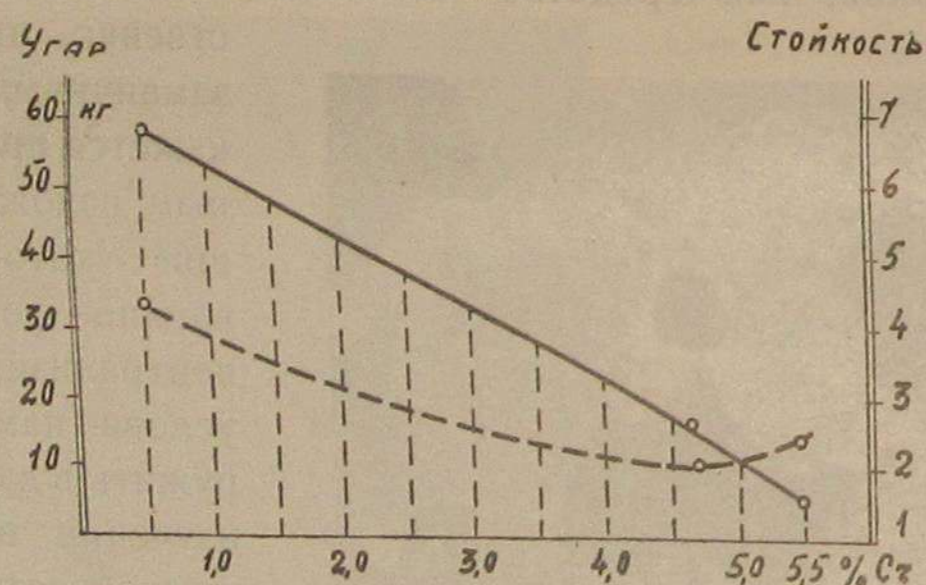
Таблица XXVI.

Анализ чугуна: С 2,57%; Si 0,29%; Mn 0,20%; S 0,43%; P 0,41%;  
Cr 0,59%.

| № горшка | Вес горшка<br>до отжига<br>кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     |     |     |     | Состав чугунной<br>колоши, кг  |
|----------|-------------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
|          |                               | I                            | II  | III | IV  | V   | VI  | VII |  |
| 1        | 472                           | 455                          | 430 | 395 | 362 | 329 | 268 | 232 | Старых горшков . . 120<br>Скрапа . . . . . 70<br>Лома чугуна . . . . 60<br>Ферро-хрома . . . . 4 |
| 2        | 480                           | 452                          | 425 | 390 | 341 | 303 | 291 | 248 | Итого . . . 254  |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 33,6 кг.

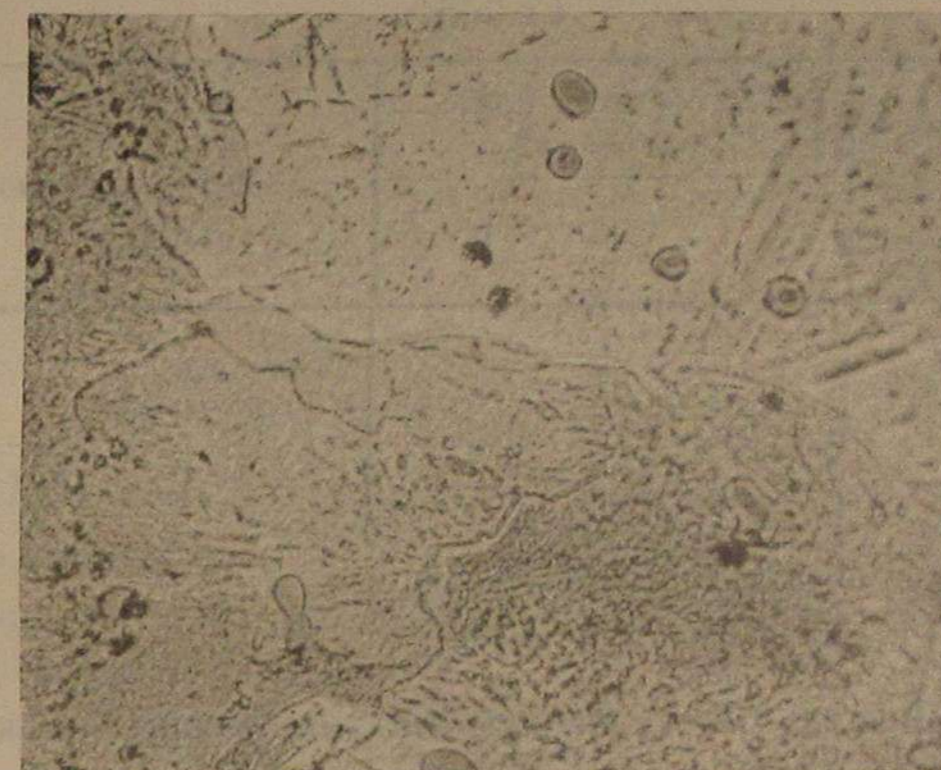
Средняя стойкость горшков = 7,0 раз.



Фиг. 20.

Из предыдущей таблицы мы видим, что несмотря на весьма низ-  
кое содержание Si и Mn и высокое содержание S и P, хром в коли-  
честве 0,59% настолько улучшил качество горшков, главным образом  
уменьшив их склонности к трещинам и деформациям, что они пре-  
красно вынесли 7 отжигов. Особенно замечательно то, что хром в дан-  
ном случае уничтожил вредное влияние фосфора, введенного нами  
преднамеренно в таком количестве, в каком он в случае отсутствия  
хрома сделал бы горшки негодными к употреблению. Дальнейшее  
увеличение хрома в металле мы производили параллельно с увеличе-  
нием концентрации кремния в виду опасения, что хром, препятствуя  
декарбюрации и разложению цементита, вызовет хрупкость горшков

после отжига. Практика подтвердила наши опасения, но, к сожалению  
кремний не уничтожил эту хрупкость. При содержании хрома в 4,75%  
горшки в изломе обнаружили совершенно незначительную обезугле-  
роженную зону (см. фиг. 21 и 22), но вместе с тем остались такими же



Фиг. 21.

хрупкими, как и до отжига, вследствие чего при выколачивании отли-  
вок посредством ударов молота, ломались, чем и объясняется их малая  
стойкость (см. табл. XXV).

Таблица XXV.

Анализ чугуна: С 2,88%, Si 1,09%, Mn 0,4%, S 0,13%, P 0,18%,  
Cr 4,75%.

| № горшка | Вес горшка<br>до отжига<br>кг | Вес горшков после отжига, кг |     |     |     | Состав чугунной<br>колоши кг                      |
|----------|-------------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|---|
|          |                               | I                            | II  | III | IV  |   |
| 1        | 476                           | 466                          | 455 | —   | —   | Старых горшков . . 30<br>Брака после отжига . 20  |
| 2        | 474                           | 463                          | 452 | —   | —   | Скрапа . . . . . 80                               |
| 3        | 477                           | 468                          | 468 | —   | —   | Литейного № 3 . . . 40                            |
| 4        | 471                           | 460                          | 448 | 439 | 412 | Чехо-словак. чугуна. 30<br>Ферро-хрома . . . . 30 |
|          |                               |                              |     |     |     | Итого . . . 230                                   |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 11,1 кг.

Средняя стойкость горшка = 2,25 раза.

Дальнейшее увеличение количества кремния и углерода также не привело к желаемым результатам (см. табл. XXVI).

Таблица XXVI.

Анализ чугуна: С 3,32%, Si 2,50%, Mn 0,51%, S 0,08%, P 0,09%, Cr 5,5%.

| № горшка | Вес горшка до отжига кг | Вес горшков после отжига, кг |     | Состав чугунной колоши, кг                         |
|----------|-------------------------|------------------------------|-----|--|
|          |                         | I                            | II  |  |
| 1        | 478                     | 470                          | 445 | Гематита . . . . . 230<br>Ферро-хрома . . . . . 35 |
| 2        | 477                     | 467                          | —   | Итого . . . . . 265                                |

Средний угар горшка за 1 отжиг = 14,3 кг.  
Средняя стойкость горшка = 1,5 раза.

Таким образом, мы из наших опытов можем заключить, что хром несомненно оказывает весьма благоприятное влияние на стойкость горшков против окисления при отжиге. Особенно ярко выражено влияние этого элемента при высоком содержании (около 5%), но при этом необходимо найти условия, при которых металл обладал бы достаточным сопротивлением удару. Этому вопросу мы намерены в ближайшем будущем посвятить специальное исследование.



Фиг. 22.

Здесь же заметим, что те заводы, которые разгружают изделия из горшков не посредством ударов, а другим способом, могут получить большую экономию при употреблении для горшков металла с большим содержанием хрома. В противном случае следует ограничиться 0,6% этого элемента. Такое количество хрома, улучшая механические качества металла и повышая стойкость горшков, одновременно позволяет держать и несколько повышенные концентрации фосфора (до 0,4%) и серы, что со своей стороны делает возможным употребление в некотором количестве более дешевого покупного лома чугуна. Подобная

этом необходимо найти условия, при которых металл обладал бы достаточным сопротивлением удару. Этому вопросу мы намерены в ближайшем будущем посвятить специальное исследование. Здесь же заметим, что те заводы, которые разгружают изделия из горшков не посредством ударов, а другим способом, могут получить большую экономию при употреблении для горшков металла с большим содержанием хрома.

шихтовка должна дать определенные экономические выгоды, как это видно из таблицы XXVII, представляющей предварительную калькуляцию горшков с содержанием хрома, примерно, в 0,6% и общими расходами производства соответственно калькуляции табл. XXI.

Таблица XXVII.

Калькуляция хромистых горшков.

| Наименование  | Колич. в кг | Себестоимость на 1 т горшков Руб. Коп. |
|---|-------------|--|
| Материалы:  |             |  |
| Старые горшки . . . . .   | 500         | 5 —                                    |
| Брак после отжига . . . . .   | 130         | 5 20                                   |
| Скrap и литники . . . . .   | 200         | 7 —                                    |
| Лом чугуна . . . . .  | 200         | 10 —                                   |
| Чугун лит. № 1 (Крамат. завода) . .                                   | 130         | 10 40                                  |
| Ферро-хром . . . . .  | 4           | 1 —                                    |
| Итого . . . . .   | —           | 38 60                                  |
| Возврат отходов . . . . .   | 100         | 3 50                                   |
| Итого . . . . .   | —           | 35 10                                  |
| Топливо и флюсы . . . . .   | —           | 11 —                                   |
| Зарплата . . . . .  | —           | 10 —                                   |
| Цеховые расходы . . . . .   | —           | 14 —                                   |
| Итого . . . . .   | —           | 70 10                                  |
| Количество отливок ковкого чугуна, отжигаемое в 1 т горшков . . . . . | —           | 2,45 <sup>1)</sup>                     |
| Себестоимость горшк. на 1 т ковкого чугуна . . . . .                  | —           | 28 61                                  |

Таким образом, употребление хромистых горшков является экономически рациональным и его следует рекомендовать всем заводам, изготовляющим отливки из ковкого чугуна.

Однако, необходимо отметить, что полная замена малофосфористого чугуна — чугуном ломом неизвестного состава ни в коем случае недопустима, так как последующие еще незаконченные нами исследования по этому вопросу показали, что при содержании фосфора свыше 0,4% горшки разбухали, несмотря на наличие хрома в количестве 0,7%.

1) Стойкость горшков принимаем = 7,0 раза, угар при плавке = 6%.

### Влияние температуры отливки, шлаковых включений и пузыристости металла.

Влияние температуры отливки, шлаковых включений и пузыристости металла не входило в задачу настоящего исследования, а потому ему не были посвящены отдельные опытные плавки, но оно было отмечено в процессе производства вышеприведенных опытов. Все вышеуказанные факторы, как нам удалось заметить, имеют несомненное влияние на стойкость горшков, и практика должна им уделять соответствующее внимание. Если просмотреть все приведенные таблицы, то легко заметить, что почти во всех случаях первые два горшка отличаются меньшей стойкостью, чем остальные два, что необходимо приписать влиянию температуры жидкого металла. Как указано выше, все опытные горшки были залиты первым чугуном, при чем как ковш, из которого производилась заливка, так и скоп в вагранке были вместимостью около 1200 кг, так что за каждый выпуск чугуна заливались два горшка. Естественно, что первая порция металла из еще недостаточно прогретой вагранки всегда получалась несколько более холодной, что, как мы видели выше, очевидно, и было причиной меньшей стойкости первых двух горшков. Кроме того, необходимо отметить, что при нашем простом способе формовки (см. фиг. 1) применение горячего металла при заливке особенно важно и целесообразно, так как холодный чугун не в состоянии в достаточной мере поднять вверх попадающие вместе с ним в форму шлаки, и последние остаются в стенках горшка, удержанные быстро застывающим и мало подвижным металлом.

Применение же более сложной и дорого стоящей формовки для этих изделий нельзя признать экономически целесообразным. Попадая в стенки горшка, шлаковые и земляные включения ослабляют его и часто ведут к трещинам и смятию стенок, преждевременно выводящих горшки из строя. Все эти соображения заставляют нас рекомендовать применение достаточно горячего чугуна и тщательную очистку жидкого металла от шлака.

По отношению к формовщику также необходимо поставить ряд требований, с целью получения доброкачественной отливки. Требования эти в общем сводятся к следующему: внимательность работы во избежание намоев земли, применение достаточно пластичного материала для свободной усадки металла во избежание натяжений в изделии и надлежащая набивка и вентиляция болвана во избежание вскипания.

Последние обстоятельства, как и применение большого количества сильно окисленных материалов в шихту (например, старых горшков после отжига), могут иметь своим следствием пузыристость металла и весьма кратковременную службу этих вспомогательных отливок. Мы неоднократно имели случай убедиться в том, что горшки с большим

количеством газовых пузырей, являющихся следствием плохо провентилированной формы или сильно окисленного металла, быстро приходили в негодность вследствие того, что стенки их разбухали, садились и давали трещины. Поэтому литейщику, при применении большого количества старых горшков в шихту, необходимо иметь в виду, что металл должен быть обязательно раскислен введением достаточного количества кремния или марганца.

### Заключение.

На основании произведенного нами исследования можно сделать следующие выводы.

1. Вопрос о стойкости горшков для отжига ковкого чугуна имеет большое практическое значение, от благоприятного разрешения которого в значительной степени зависит себестоимость производства.

2. Кратковременная служба этих отливок может иметь место вследствие: а) большой окисляемости чугуна, б) появления трещин, в) разбухания и смятия стенок горшков.

3. С уменьшенным содержанием углерода в чугуне стойкость горшков сначала падает, а затем, по всей вероятности, снова повышается. Выделение свободного углерода в металле допустимо только до 1,0%.

4. С увеличением содержания кремния до некоторого предела, зависящего от концентрации остальных элементов, стойкость горшков значительно повышается вследствие уменьшения окисляемости металла и его склонности к деформациям. С дальнейшим же повышением количества кремния в чугуне и связанного с этим выделения графита стойкость горшков очень быстро падает.

5. Марганец сам по себе имеет весьма незначительное влияние на стойкость горшков, проявляя, однако, некоторую тенденцию к увеличению окисляемости металла, но в присутствии серы он увеличивает стойкость горшков, уменьшая их стойкость к образованию трещин.

6. Сера несколько уменьшает стойкость горшков, способствуя появлению трещин и увеличивая окисляемость металла, при чем содержание серы до 0,2% можно считать вполне допустимым.

7. Фосфор является одним из самых опасных элементов, весьма сильно понижающих стойкость горшков, благодаря разбуханию их при высокой температуре, а потому содержание фосфора в обыкновенном чугуне без специальных примесей ни в коем случае нельзя допускать выше 0,3%.

8. Хром, по всей видимости, уничтожает до некоторой степени вредное влияние фосфора и весьма благотворно действует на стойкость горшков. Однако, высокое содержание хрома вызывает хрупкость горшков, а потому следует ограничить его содержание в чугуне 0,6%. Количество фосфора в хромистых горшках во всяком случае не должно превосходить 0,4%.

9. Наилучшим составом чугуна для горшков следует считать:

C — около 3,5% или около 2,5%,

Si — 0,7%,

Mn — примерно в 2—3 раза больше S,

S — по возможности меньше 0,2%,

P — не больше 0,3%,

Cr — 0,6%.

10. Металл для горшков должен быть в достаточной степени горяч, раскислен и не содержать значительного количества шлаковых включений и газовых пузырей.

11. Литейная форма для горшка должна быть приготовлена таким образом, чтобы образующимся газам был предоставлен свободный выход, а остывающей отливке—беспрепятственная усадка во избежание остаточных напряжений.

12. Конструкция горшка должна гарантировать равномерность охлаждения отливки и отсутствие значительных усадочных раковин.

13. Выбор того или иного состава металла или способа формовки должен быть всегда оправдан соответствующей калькуляцией себестоимости горшков.

### СОДЕРЖАНИЕ.

СТР.

|   |   |
|---|---|
| <i>О. Вер, Н. Логинов и Н. Агеев.</i> Предохранение стали от ржавления . . . . .    | 3 |
| <i>Н. Г. Гиршович.</i> Влияние состава чугуна на стойкость горшков для отжига . . . | 8 |

Transactions of the Institute of Metals. № 5

## INVESTIGATIONS CONCERNING METALS RESISTANCE AGAINST OXYDATION

### I

1. *O. Vehr, N. Loginow and N. Ageew.* The protection of steel against corrosion (oxides and phosphides coating).
2. *N. Gtirshowich.* The influence of the pig iron composition on the service of the annealing pots.

Цена 60 коп.

3274

## ТРУДЫ

### ИНСТИТУТА МЕТАЛЛОВ

ЛЕНИНГРАД, улица Красной связи, 17.

1. **А. Ф. Стогов** и **В. С. Меськин**. Исследование высокоуглеродистой медистой стали. 1928.
2. **А. Ф. Стогов** и **В. С. Меськин**. I. Исследование молибденовой стали для постоянных магнитов. II. Влияние ванадия на магнитные свойства хром-содержащей стали. 1928.
3. **А. Ф. Стогов** и **В. С. Меськин**. Исследование температурной зависимости постоянного магнетизма. 1929.
4. **Н. Г. Гиршович** и **Е. К. Видин**. К теории процесса получения ковкого чугуна. 1929.
5. Материалы по изучению стойкости металлов против окисления. I. 1929.
6. Проф. **И. И. Бентковский**. Бетон на металлургических шлаках. 1930.

С. С. С. Р.

№ 354 НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВСНХ № 354

Труды Института Металлов. Выпуск 7

2 219  
1 24

## МАТЕРИАЛЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРОТИВ ОКИСЛЕНИЯ

II

*О. И. Вер* и *Н. В. Агеев*. Алитирование стали.

*Н. В. Агеев*. Окисление никкеля и его хрупкость.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

МОСКВА — 1930

Научно-Техническое Управление В. С. Н. Х. имеет в своем составе  
нижеследующие исследовательские научно-технические институты  
и учреждения, труды которых печатаются в общей серии:

1. Государственный Институт Прикладной Химии.
2. Институт Чистых Химических Реактивов.
3. Научный Химико-Фармацевтический Институт.
4. Научный Институт по Удобрениям.
5. Химический Институт имени Л. Я. Карпова.
6. Государственный Экспериментальный Институт Силикатов.
7. Государственный Экспериментальный Электротехнический Институт.
8. Центральный Аэро-Гидродинамический Институт.
9. Научный Автомоторный Институт.
10. Институт Прикладной Минералогии и Цветной Металлургии.
11. Институт по Изучению Севера.
12. Ленинградская Лаборатория Тепловых Двигателей.
13. Государственная Физико-Техническая Лаборатория.
14. Бюро Металлургических и Теплотехнических Конструкций.
15. Институт Механической Обработки Полезных Ископаемых.
16. Государственный Исследовательский Керамический Институт.
17. Центральный Комитет Водоохранения.
18. Государственный Научно-Исследовательский Нефтяной Институт.
19. Институт Металлов.
20. Государственный Научно-Экспериментальный Институт Гражданских, Промышленных и Инженерных Сооружений.
21. Институт Сельскохозяйственной Механики.
22. Научно-Исследовательский Текстильный Институт.

Научно-Техническое Управление издает труды перечисленных  
институтов в виде отдельных выпусков, из которых каждый содержит  
труды только одного института.

По заданиям Научно-Технического Управления ведется целый ряд  
работ по актуальным вопросам промышленности и техники и вне  
институтов НТУ. Эти работы выполняются различными учеными и  
специалистами за счет особого фонда на научно-технические работы.  
Работы, выполненные в указанном порядке, войдут в настоящие вы-  
пуски трудов в виде ли самостоятельных выпусков, или в серии работ  
соответствующего института, к которым они подходят по теме и своему  
характеру.

Каждый выпуск имеет два номера: верхний—общий порядковый  
и нижний—порядковый по данному институту.

С. С. С. Р.

№ 354 НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВСНХ № 354

Труды Института Металлов. Выпуск 7

R 219  
R 24

## МАТЕРИАЛЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРОТИВ ОКИСЛЕНИЯ

II

*О. И. Вер* и *Н. В. Агеев*. Алитирование стали.

*Н. В. Агеев*. Окисление никкеля и его хрупкость.



XXX-366

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

МОСКВА — 1930

## Алитирование стали.

О. И. Вер и Н. В. Агеев.

### Введение.

Вопрос о предохранении стали от окисления при высоких температурах можно считать технически решенным.

Решение свелось к получению на поверхности стального изделия слоя, стойкого против окисления.

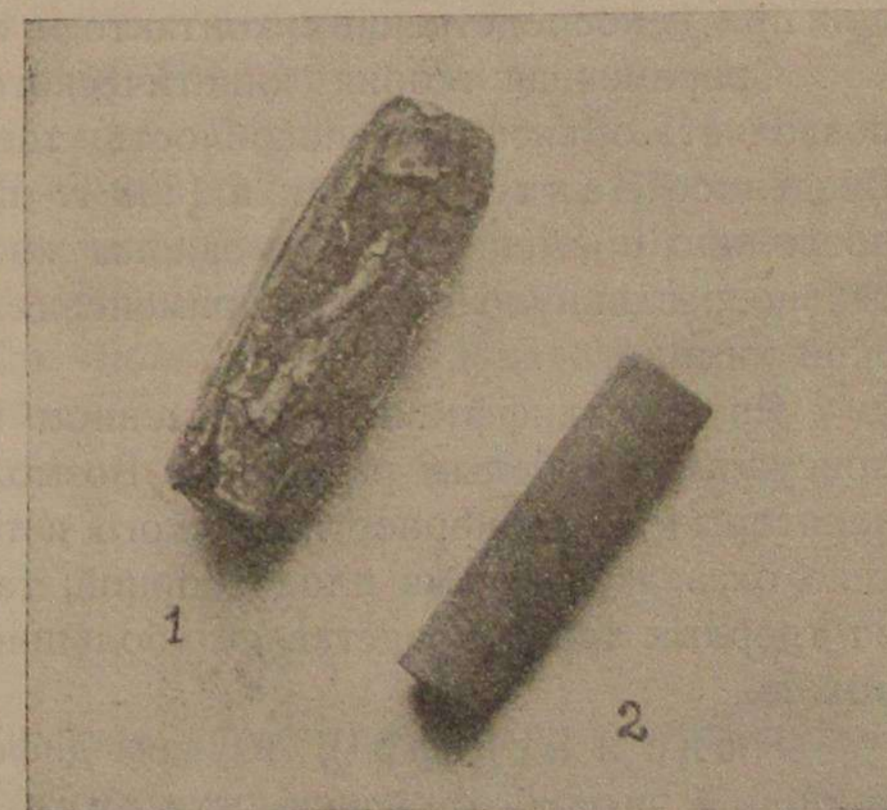
Целый ряд опытов привел к необходимости использовать явление диффузии одного металла в другой для получения слоя, прочно связанного с основной массой всего изделия.

Давно известное предохранительное действие пленки окиси алюминия пригodiлось и в этом случае. Алюминий при нагреве покрывается тонкой плотной пленкой и дальнейшее окисление останавливается.

Предохранение стали от окисления было сведено к задаче получения, путем диффузии, на поверхности изделия сплава алюминия с железом. При нагреве сплав этот покрывается слоем окиси алюминия, останавливающей дальнейшее окисление.

Процесс этот, известный под названием алитирования или калоризации, вышел уже из стадии лабораторного исследования и применяется в Америке и Германии в заводском масштабе.

Повышение стойкости стали против окисления после алитирования можно видеть, сравнив два образца, представленные на фиг. 1. Оба стальные образца одновременно нагревались в обычной атмосфере (на воздухе) при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 81 часа. Образец 1 не алитирован, а 2 был предварительно алитирован, т.-е. покрыт предо-



Фиг. 1. Окисление алитированного и неалитированного стальных образцов.

хранительным слоем. Стальной не алитированный образец исчез полностью, превратившись в окислы, тогда как алитированный не изменился.

В литературе указываются несколько способов ведения процесса алитирования.

Для выбора метода алитирования и ведения процесса в промышленном масштабе надо иметь целый ряд опытных количественных данных.

Для научного выяснения всех факторов, влияющих на ход процесса, необходимо освещение теоретической стороны данного способа.

Освещение обоих вопросов доступными нам способами и средствами и будет нашей целью. Поставленная задача принуждает разбить исследование на две части: в первой выяснить теорию алитирования, а во второй—разобраться в практических методах обработки.

### I. Теория алитирования.

#### *Диффузия металлов в твердом состоянии.*

Хорошо известное утверждение древней химии—*corpora non agunt nisi soluta*—было отвергнуто Гей-Люссаком в 1846 г.

Работы Робертс-Остена, Спринга, Арнольда и Мак-Вильяма, Массинга, Гюйе и Бернара, Вейсса, Фри, Мартина, Лесю, Циглера доказали способность твердых тел к реакции при непосредственном контакте и соответствующей температуре.

Современная теория кинетического строения атомов и молекул позволяет объяснить способность твердых тел к взаимодействию. Введенное Вант-Гоффом в 1890 г. понятие о твердых растворах позволило применить к ним законы жидких растворов, и этим значительно раздвинуло область применения основных положений физической химии.

Явление диффузии, свойственное газам и жидкостям, оказалось присущим и твердым растворам. Возможность перенести, по аналогии, некоторые закономерности жидкого и газового состояния на твердые тела оказалась весьма плодотворной, так как изучение тех же законов на твердых телах представляет большие трудности, а иногда и невозможно.

Гюйе и Бернар<sup>1)</sup>, изучая диффузию в твердом состоянии, пришли к выводу о зависимости этого явления от диаграммы состояния взаимодействующих твердых тел. Диффузия возможна при образовании двумя металлами твердых растворов или химического соединения, растворяющегося в одном из исходных компонентов. В случае ограниченной растворимости концентрация диффундирующего вещества в диффузионном слое не превосходит предельного содержания насыщенного твердого раствора.

<sup>1)</sup> L. Guillet et V. Bernard. Rev. de Met. 11, 1914, 752.

Изучение кривых изменения концентрации с глубиной, при диффузии серы, фосфора, кремния, марганца в железо, произведенное Фри<sup>1)</sup>, подтвердило мнение Гюйе и Бернара при условии „чистой диффузии“, т.-е. в твердом растворе. Но возможна также „реакционная диффузия“, с образованием химического соединения на границе соприкосновения двух металлов; в этом случае концентрация на поверхности может быть значительно выше предельной для твердого раствора.

Вейсс<sup>2)</sup> в первой части своей работы также установил возможность диффузии в твердом состоянии двумя путями:

а) через образование промежуточной зоны определенных металлических соединений и

б) путем проникновения при образовании твердого раствора.

Автор указывает на большое значение температуры при диффузии и благоприятное влияние повышенной упругости пара диффундирующего металла, улучшающей контакт между веществами.

Вторая часть капитальной работы Вейсса посвящена количественному выяснению влияния температуры и времени на диффузию.

Зависимость скорости диффузии от температуры установлена автором при изучении сплава серебра с сурьмой, содержащего 14% сурьмы. Сплав этот представляет собой, в равновесном состоянии, однородный твердый раствор. При соответствующих условиях охлаждения возможно получить выделение соединения  $Ag_3Sb$  на однородном поле твердого раствора. В случае растворения (диффузии) соединения  $Ag_3Sb$  в твердом растворе, зависимость скорости диффузии от температуры будет подобна таковой при диффузии на границе соприкосновения двух веществ. Как полагает исследователь, время  $\Theta$ , необходимое для равной глубины проникновения, в обоих случаях зависит от температуры  $t$ , концентрации  $C$  и различных других факторов  $m, n, p, \dots$ . Зависимость эта может быть представлена в виде формулы

$$\Theta = f_1(t) \times f_2(c, m, n, p, \dots).$$

При постоянстве всех факторов, кроме температуры, можно установить функцию  $f_1$ . Произведенные Вейссом опыты установили выражение

$$v = \frac{1}{\Theta} = K(a^T - 1),$$

где  $v$ —скорость—величина обратная времени,  $\Theta$ —время,  $T$ —абсолютная температура,  $a$  и  $K$ —константы, определяемые из опыта.

<sup>1)</sup> A. Fry. Stahl u. Eisen. 43, 1923, 1039.

<sup>2)</sup> H. Weiss. Annales de Chimie. XIX. 1923, 201; XX, 1923, 131.



При температурах достаточно высоких можно пренебречь единицей в скобках, так как величина  $T$  сравнительно большая и тогда выражение примет вид

$$\frac{1}{\Theta} = Ka^T,$$

откуда видим, что при изменении температуры в арифметической прогрессии, скорость меняется в геометрической.

Выводя приведенную зависимость скорости от температуры, автор делает предположение о неизменяемости растворимости в серебре с повышением температуры. К сожалению, доказательств верности своего предположения исследователь не дает, что понижает ценность полученных результатов. Диаграмма равновесия сплавов серебра с сурьмой, изученная Петренко<sup>1)</sup>, также не разрешает выдвинутого вопроса.

Пользуясь формулой, выведенной для температур 380°—560°, Вейсс вычисляет продолжительность отжига для полной гомогенизации серебряно-сурьмяного сплава с 15% сурьмы при более низких температурах и получает следующий интересный результат:

|                     |           |           |
|---------------------|-----------|-----------|
| при 280°            | требуется | 162 дня,  |
| „ 215°              | „         | 10 лет,   |
| при комн. $t^\circ$ | „         | 1500 лет. |

Влияние времени изучалось Вейссом отдельно для случая диффузии при образовании химического соединения на границе соприкосновения двух металлов и при диффузии в твердом растворе.

Примерами первого рода служили приведенные в соприкосновение пары металлов: серебро-сурьма, медь-сурьма, серебро-олово, золото-сурьма, золото-свинец.

Теоретические соображения и экспериментальный материал привели автора к зависимости следующего вида (в случае образования химического соединения)

$$\Theta = \frac{n}{2} x^2,$$

где  $\Theta$  — время,  $x$  — толщина слоя, образующегося соединения, и  $\frac{n}{2}$  — время, необходимое для образования слоя толщиной в 1 мм.

При диффузии в твердом растворе, при постоянной концентрации, глубина проникновения пропорциональна корню квадратному из времени, т.е.

$$(z - z^1)^2 = m \Theta.$$

Влияние концентрации на диффузию автором определено не было, так как металлографический метод оказывается несостоятельным и приходится искать других способов решения этого вопроса. Инте-

<sup>1)</sup> G. I. Petrenko. ZS anorg. Chemie. 50, 1906, 139.

ресная и важная практически работа была опубликована Гейссом и Лимпом<sup>1)</sup>. Исследователи изучили диффузию вольфрама и молибдена, вольфрама и железа, вольфрама и углерода. Вольфрам и молибден имеют одинаковую кристаллографическую решетку и близкий параметр, что позволяет получить их в однокристалльной форме, осаждая молибден на кристалле вольфрама. Приготовленный кристалл вольфрама диаметром 50  $\mu$  был сверху покрыт, путем осаждения, однокристалльным молибденом толщиной 2,5 мм и последний—сверху вновь однокристалльным вольфрамом. В таком виде образец был подвергнут отжигу в атмосфере водорода в течение 3 часов, при температуре 2400°. Авторами был измерен температурный коэффициент электросопротивления образца до отжига и после. В обоих случаях температурный коэффициент оказался равным  $463 \times 10^{-5}$ . Образование твердых растворов при диффузии молибдена и вольфрама должно было вызвать резкое падение температурного коэффициента. Порошки вольфрама и молибдена (крупность зерна 1—20  $\mu$ ), спрессованные в столбик (6  $\times$  6  $\times$  400 мм), отжигались в атмосфере водорода при  $t$  1300°, при чем уже такой отжиг вызвал заметное понижение температурного коэффициента, указав наличие диффузии порошков.

Опыт, проделанный с вольфрамом и железом, дал аналогичные результаты. Стержень вольфрама был помещен в порошок железа и отожжен. До температуры 1450° диффузии практически не заметно. При смешении порошков вольфрама и железа получасовой отжиг при температуре 1460° заметно понизил температурный коэффициент электросопротивления, благодаря быстрой диффузии.

Углерод начинает диффундировать в стержень вольфрама при температуре 1550°. В однокристалльный вольфрам ни малейших следов диффузии углерода не наблюдается даже при температуре 1900°, что было подтверждено и химическим анализом.

Опыты эти указывают, как с увеличением дисперсности металлов быстро растет коэффициент диффузии, и, благодаря им, становится понятна роль величины кристаллов при диффузии твердых тел.

Изучение состава диффузионной зоны может быть полезно при выяснении вопроса о природе и характере диффузии. Работа в этом направлении проделана Грубе<sup>2)</sup>, изучившим диффузию алюминия в железо, хрома—в никкель, вольфрама и молибдена—в железо. Приводимые автором кривые указывают, что скорость диффузии не одинакова по всей глубине диффузионной зоны; при некоторой определенной глубине и концентрации наблюдается максимальная скорость. С повышением температуры положение максимальной скорости диффузии перемещается в сторону большей глубины и большей концентрации. Зона максимальной скорости объясняется, по мнению Грубе,

<sup>1)</sup> W. Geiss u. J. A. M. V. Liempt. ZS für Metallkunde. 16, 1924, 317.

<sup>2)</sup> Grube. ZS für Metallkunde. 19, 1927, 438.

ориентировкой всех кристаллов диффузионной зоны по направлению максимальной скорости диффузии в кристалле, совпадающей с направлением самой диффузии.

Явление роста зерна при диффузии, известное уже и раньше, недавно было вновь подвергнуто изучению Келлей<sup>1)</sup>. Автор приходит к важным во многих отношениях положениям, на основании изучения диффузии хрома, кремния, олова, молибдена, алюминия и марганца в железо. При малой упругости пара диффундирующего вещества, диффузия наблюдается только в местах соприкосновения частиц. Частицы железа поглощают диффундирующий элемент, при чем направление диффузии определяет расположение вытянутых осей зерен. Рост зерна начинается от поверхности зерен железа и идет внутрь перемещением границ зерна. Поглощаемые зерна железа при этом меняют свою ориентацию и располагаются подобно поглощающим зернам. Силу, вызывающую перегруппировку атомов решетки при проникновении групп посторонних атомов, Келлей называет „силой диффузии“. Резкая граница на шлифах между диффузионной зоной и основными зернами является границей измененной кристаллической решетки. Совпадение ориентации зерна основного металла с зерном диффузионной зоны не дает повода образоваться резкой границе, что видно на некоторых микрофотографиях автора.

При изучении явления диффузии металлов, образующих определенные химические соединения, возникает вопрос о механизме самого процесса диффузии—диффундирует ли в этом случае молекула соединения или отдельные атомы образующих металлов. Вопрос этот тесно связан с изучением внутренней природы твердых растворов и его нельзя считать в настоящее время решенным. Работы М. К. Циглера<sup>2)</sup> и Джеффриса с Арчером<sup>3)</sup> позволяют предполагать возможность диффузии обоими путями—отдельными атомами, с разложением соединения, и целой молекулой.

М. К. Циглер изучал диффузию различных примесей в мягкую сталь. Произведенные им опыты показали, что химические соединения имеют свою скорость диффузии, независимую от скорости диффузии составляющих компонентов.

Опыты Джеффриса и Арчера над диффузией нерастворимых соединений показывают, что диффузия в этом случае происходит путем разложения молекулы соединения и переносом отдельных атомов.

Изложенные экспериментальные работы различных исследователей позволяют представить современное положение вопроса о реакции между твердыми телами и показывают путь, пройденный для решения этого сложного и интересного вопроса физической химии.

<sup>1)</sup> F. Kelley. Technical Publication. № 89. A. I. M. a. M. E. 1928.

<sup>2)</sup> Н. Агеев и М. Замоторин. Изв. Лен. Полит. Ин-та. 31, 1928, 184.

<sup>3)</sup> Jeffries a. Archer. The Science of Metals, p. 526.

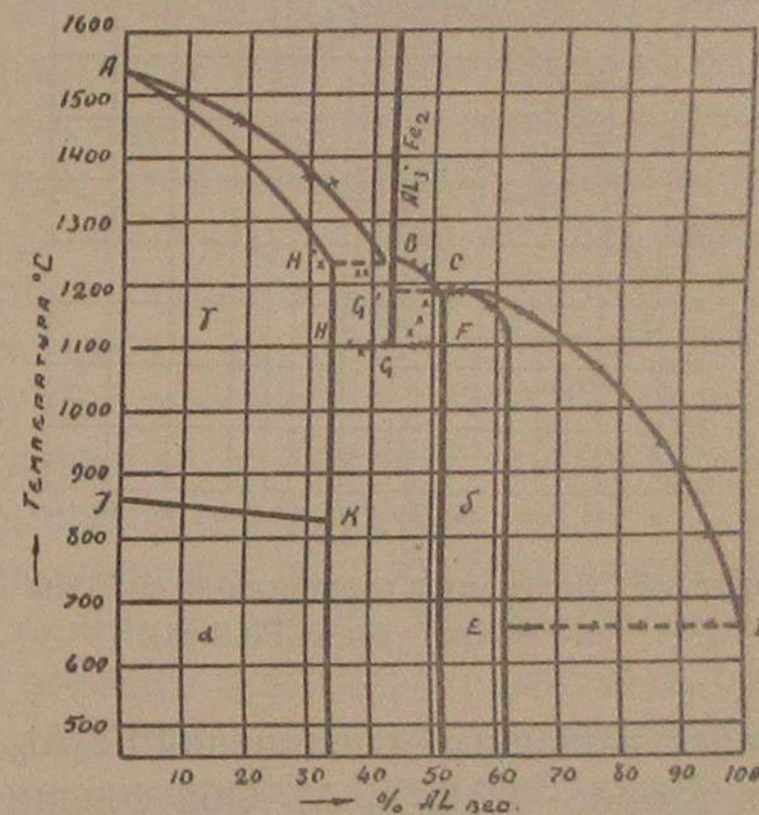
Диаграмма состояния железо-алюминий и диффузия алюминия в железо.

Первая полная диаграмма состояния системы железо-алюминий была опубликована Гвейером<sup>1)</sup> в 1908 г. Пользуясь методом плавкости и микроструктуры, автор установил, что растворимость алюминия в железе доходит до 34% Al, а также указал положение линии магнитных превращений в пределах данного твердого раствора, отвечающей переходу из состояния  $\alpha$ -железа в  $\gamma$ -железо. В пределах от 34% до 60% Al диаграмма равновесия не была выяснена исследованиями Гвейера в 1908 г. Удалось лишь установить, что в этом интервале имеется определенное химическое соединение  $FeAl_3$ , содержащее 59,25% Al. При содержании алюминия больше 60%—наблюдается образование эвтектических смесей, составляющими которых являются алюминий и соединение  $FeAl_3$ .

Более поздняя работа Н. С. Курнакова, Г. Г. Уразова и А. Т. Григорьева<sup>2)</sup> внесла следующие изменения и дополнения к исследованиям Гвейера (см. фиг. 2).

На основании данных термического анализа и электропроводности, предел растворения алюминия в железе был установлен в 33,8% Al. В интервале от 50,6% до 60,3% Al существует однородная фаза переменного состава, не отвечающая, как указывает физико-химический анализ, какому-либо определенному химическому соединению. Кроме того, авторами было указано существование определенного химического соединения  $Al_3Fe_2$  (42,1% Al), устойчивого лишь при высоких температурах и распадающегося при  $t$  1099—1100° на эвтектоидную смесь твердых растворов  $\delta$  и  $\gamma$ .

Исследователи подтвердили эвтектическую природу сплавов богатых алюминием (60 — 100%), но составляющими эвтектики, по их мнению, являются алюминий и фаза бертоллидного типа  $\delta$ .



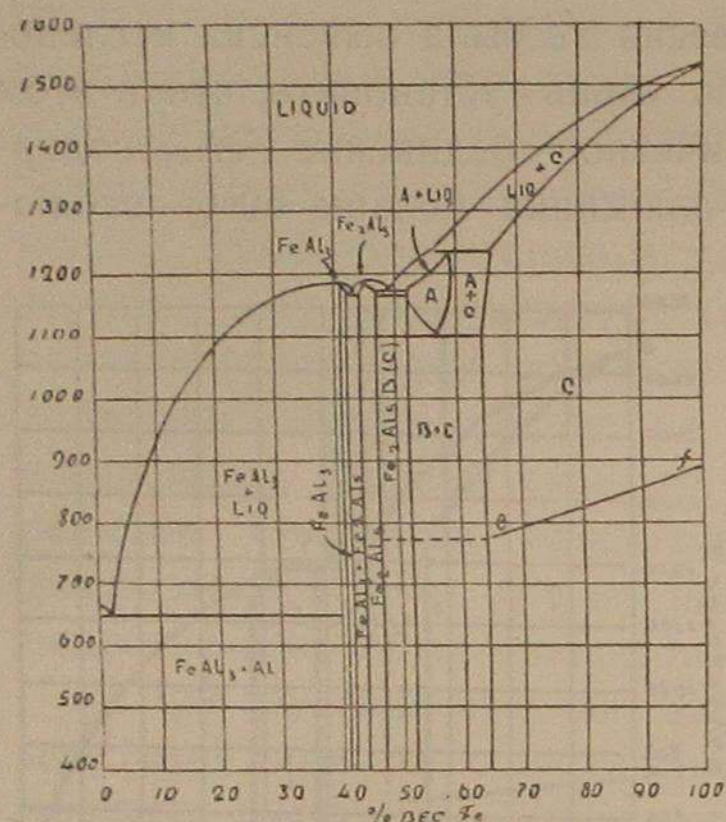
Фиг. 2. Диаграмма состояния сплавов Fe-Al (Курнаков, Уразов, Григорьев).

<sup>1)</sup> Gweyer. ZS anorg. Chemie. 57, 1908, 126.

<sup>2)</sup> Н. С. Курнаков, Г. Г. Уразов и А. Т. Григорьев. Изв. Инст. Ф.-Х. Анал. 1, 1919, 9.

Новые исследования Гвейера и Филлипса<sup>1)</sup> показывают, что предельная растворимость алюминия в железе отвечает концентрации в 35,3% Al. Указанием на достижение предела насыщения твердого раствора *C* (фиг. 3) авторам служило появление на шлифах эвтектоидной смеси  $B + C$ .

Подробно исследовав участок диаграммы от 35,3% до 60% Al, Гвейер и Филлипс подтвердили распадение составляющей *A* (фиг. 3) ниже 1103°С на эвтектоидную смесь, содержащую 43% Al.



Фиг. 3. Диаграмма равновесной системы Al-Fe (Gweyer a. Phillips).

В сторону увеличения содержания алюминия эвтектоидная смесь видна в сплавах, состоящих из составляющих  $B + Fe_2Al_5$ , что показано на диаграмме пунктирной линией, достигающей до 52,7% Al. Эвтектоид имеет пластинчатое строение и виден на нетравленных шлифах. Строение сплавов в интервале эвтектоидных смесей хорошо проявляется кипящим 5% раствором едкого натра, окрашивающим составляющую *B* в серый или коричневый цвет и не действующим на твердый раствор *C*. Дальнейшее увеличение содержания алюминия, как показывает диаграмма исследователей, влечет появление двух новых

составляющих—соединений  $Fe_2Al_5$  и  $FeAl_3$ . Первое содержит 54,81% Al, а второе—59,28% Al. Оба соединения легко различимы на нетравленных шлифах по их цвету, а также по отношению к различным травящим реактивам.

Наличие эвтектических смесей в интервале 60—100% Al также подтверждено исследованием Гвейера и Филлипса, при чем эвтектическая точка лежит при 1,89% Fe и 653°С.

Несколько раньше алюминиевая сторона диаграммы была изучена в работе Розенгейма, Арчбота и Хансона<sup>2)</sup>, нашедших, что эвтектика находится при 2% железа и при температуре 648°С и что соединение  $FeAl_3$  в алюминии нерастворимо.

Дикс<sup>3)</sup>, готовя сплавы из очень чистого алюминия (99,97% Al), поместил эвтектическую точку при 1,7% железа и  $t$  655°С.

<sup>1)</sup> Gweyer a. Phillips. J. Inst. of Met. 2, 1927, 29.

<sup>2)</sup> The Institution Mech. Engineers. Eleventh Report to the Alloys Research Committee, August 1921, стр. 212.

<sup>3)</sup> Dix. Proc. Amer. Soc. Test. Mat., 1925, 25, 11.

Одновременно с Гвейер и Филлипсом диаграмма железо-алюминий была проверена японскими исследователями Исава и Мураками<sup>1)</sup> методами: термическим, дилатометрическим, магнитным и микроскопическим. Прибавление небольших количеств алюминия к железу вызывает быстрое понижение точки  $A_1$  и одновременно повышение точки  $A_2$ . Благодаря этому площади  $\alpha$ -железа и  $\delta$ -железа замыкаются при 1,2% алюминия. Точка  $A_2$  вначале понижается постепенно, а затем быстро, достигая комнатной температуры в сплаве с 16,5% Al,  $\alpha$ -фаза растворяет алюминий до 30% при комнатной  $t$ . Повышение  $t$  вызывает увеличение растворимости, доходящей при 1080°С до 34% Al.

В интервале 41—51% Fe из жидкости кристаллизуется однородная фаза  $\eta$ , представляющая, вероятно, твердый раствор железа в соединении  $FeAl_3$ . Авторы также указывают на существование фазы  $\epsilon$ , распадающейся при 1080°С в эвтектоидную смесь, состоящую из твердого раствора железа в  $FeAl_3$  и твердого раствора алюминия в железе.

Подробный разбор диаграммы состояния сплавов железа с алюминием необходим, так как характер этой диаграммы определяет собой возможность взаимодействия данных металлов и помогает разобраться в сложных составляющих, образующихся при диффузии.

Первое исследование диффузии алюминия в железо было произведено Гюйе и Бернар<sup>2)</sup>. Опыт был произведен при  $t$  635° и выдержке 50 часов, при этом исследователи наблюдали образование сплава, являющегося, по их мнению, соединением  $FeAl_3$ .

Более подробно диффузия алюминия в железо была изучена Н. И. Беркольцевым<sup>3)</sup> по предложению проф. М. К. Циглера. Цилиндрические стальные (0,15% C) образцы с высверленным каналом набивались алюминием и выдерживались при различных температурах и различное время. При  $t$  650° и выдержке 100 часов наблюдалось образование сплава на границе соприкосновения металлов. При  $t$  700° и выдержке 6 часов весь алюминий образовывал сплав с железом, отвечающий составу соединения  $FeAl_3$  (40,9% Fe). Дальнейшее повышение температуры вызывает диффузию образовавшегося сплава в железо. Особенно быстрое распространение диффузионной зоны начинается при  $t$  1000°. Опыты, произведенные М. К. Циглером<sup>4)</sup> лично, также подтвердили такого рода характер взаимодействия железа с расплавленным алюминием.

Остановимся несколько на интересных опытах Грубе<sup>5)</sup>, изучавшего диффузию алюминия в железо. Никаких следов диффузии автором не было обнаружено при нагреве железного стержня в порошке

<sup>1)</sup> M. Isawa a. T. Murakami. Kiuzoku no Kenkyu. 1927, 4, 467. J. Inst. of Met. № 2 (1928), 501.

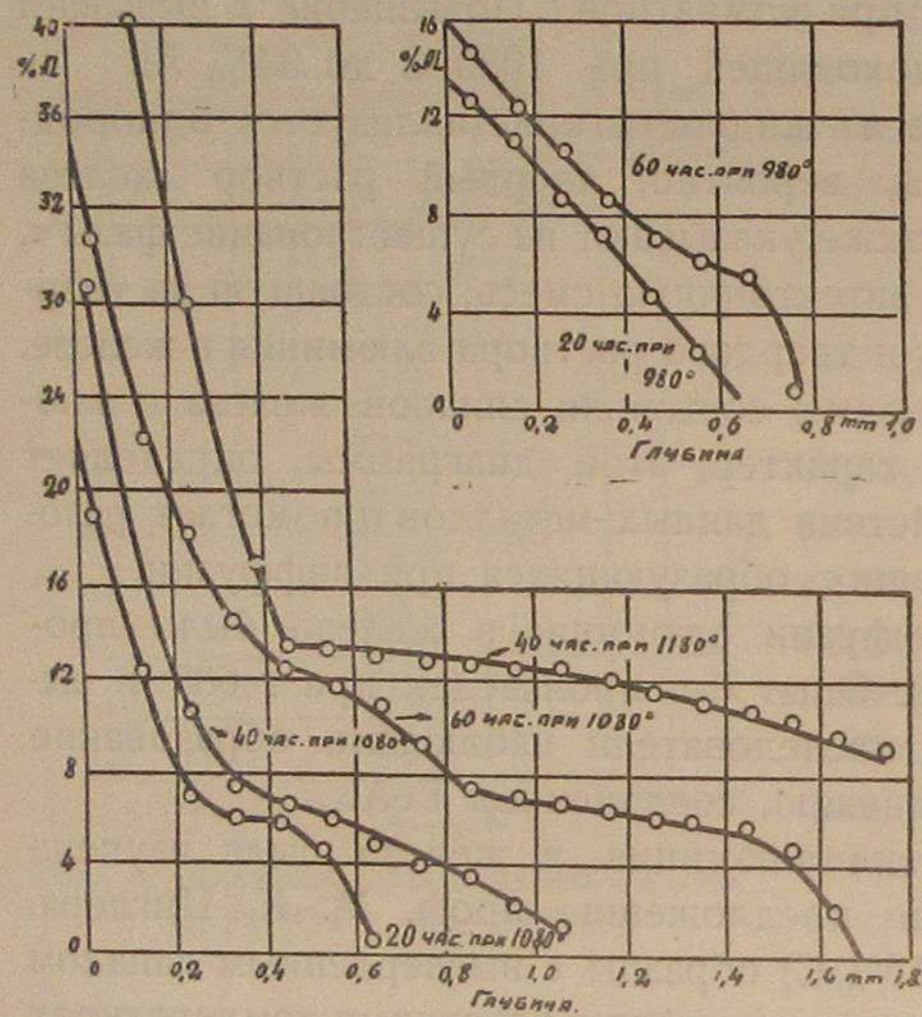
<sup>2)</sup> L. Guillet et V. Bernard. Rev. de Met. 11, 1914, 763.

<sup>3)</sup> М. Славинский. Metallurg, № 2, 1926, 9.

<sup>4)</sup> Н. В. Агеев и М. И. Замоторин, см. выше.

<sup>5)</sup> G. Grube, см. выше.

алюминия, в атмосфере водорода, в течение нескольких дней при  $t$  640°. При дальнейших опытах порошок Al был заменен сплавом железа с алюминием, содержащим 63,5% Al. В мелко измельченный порошок этого сплава помещался цилиндр из электролитического железа диаметром 6 мм и длиной 50 мм. После соответствующей выдержки, при определенной температуре, была снята стружка с диффузионной зоны цилиндров на точном токарном станке, позволяющем брать стружку от 0,1 до 0,05 мм. Результаты произведенного анализа



Фиг. 4 и 5. Кривая диффузии Al в Fe (Grube).

представлены в виде кривых зависимости содержания алюминия от глубины в диффузионной зоне, полученной при различной выдержке и температуре. Кривые, представленные на фиг. 4 и 5, указывают, что содержание Al и глубина проникновения с увеличением температуры и продолжительности нагрева быстро растут. На всех приведенных автором кривых (за исключением кривой для 20-часовой выдержки при 980°), у поверхности образца, с увеличением глубины, концентрация алюминия быстро падает, затем наблюдается горизонтальный участок и далее опять быстрое падение. Горизонтальная часть кривых при повышении температуры и длительности опыта перемещается в сторону большей глубины и большей концентрации. Скорость диффузии, следовательно, не одинакова по всей глубине диффузионной зоны. При этом зоны различной скорости диффузии резко выступают на шлифе. Радиально расположенные вытянутые зерна диффузионной зоны отделены резкой черной границей от зерен феррита. Эта черная линия, как показывает опыт, проходит по части образца, содержащей 6% Al, т.е. отвечает на кривой месту начала быстрого падения.

Черная линия получается при полировке, по мнению автора, из-за разницы в твердости внутренних зерен и зерен диффузионной зоны. Линия эта не является границей диффузии, но отделяет часть диффузионной зоны с содержанием алюминия в 6%.

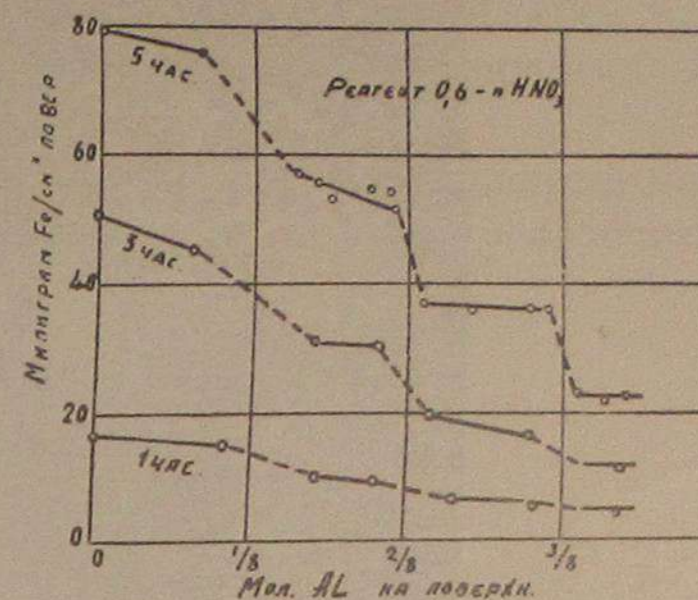
Горизонтальный участок на диффузионных кривых Грубе объясняет тем, что скорость диффузии в кристалле в различных на-

правлениях различна, и кристаллы диффузионной зоны ориентируются в направлении большей скорости диффузии.

Исследователь указывает, что алюминий очень быстро диффундирует в  $\gamma$ -железо, т.е. выше  $t$  906°, ниже этой  $t$  скорость значительно падает.

Изучение химической стойкости сплавов железа с алюминием было произведено Грубе определением количества железа, перешедшего в раствор при воздействии 0,6 норм.  $\text{HNO}_3$  при  $t$  18° С в течение 1,3 и 5 часов. Полученные данные представлены в виде диаграммы, приводимой нами на фиг. 6.

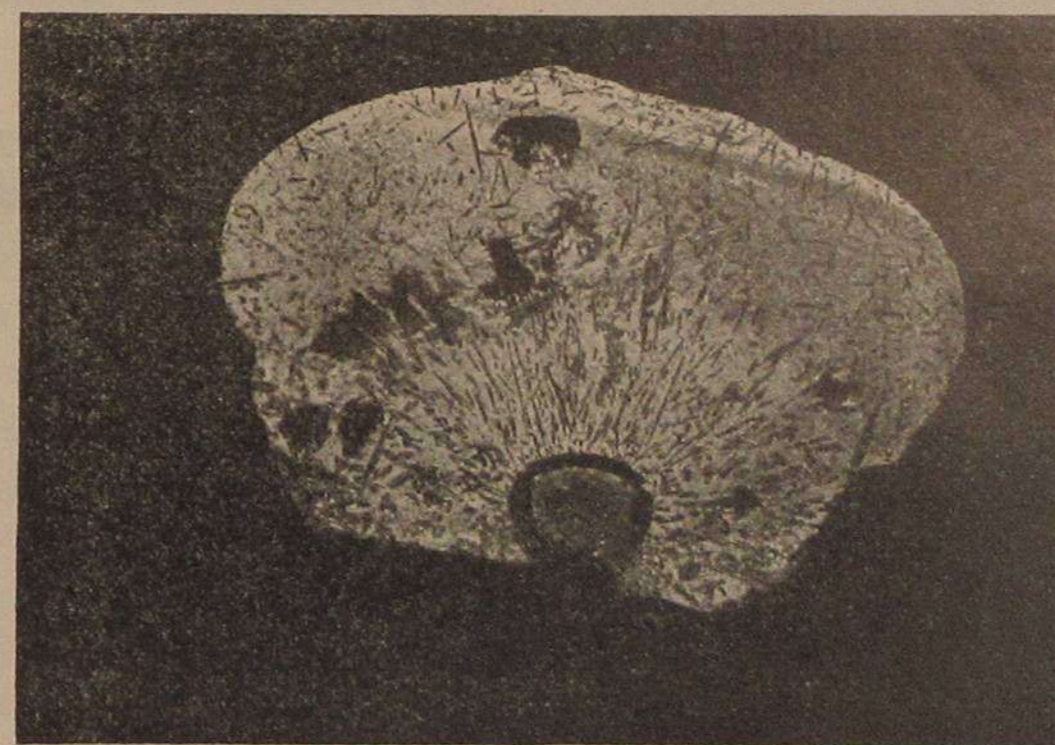
Как видим, увеличение содержания Al значительно понижает растворимость сплавов.



Фиг. 6. Раствор солей Al-Fe в 0,6 н.  $\text{HNO}_3$ .

#### Образование составляющих при диффузии алюминия в железо.

Для нас интерес представляют составляющие, образующиеся при диффузии алюминия в железо при различных температурах. Так как не все фазы, существующие на диаграмме равновесия данной

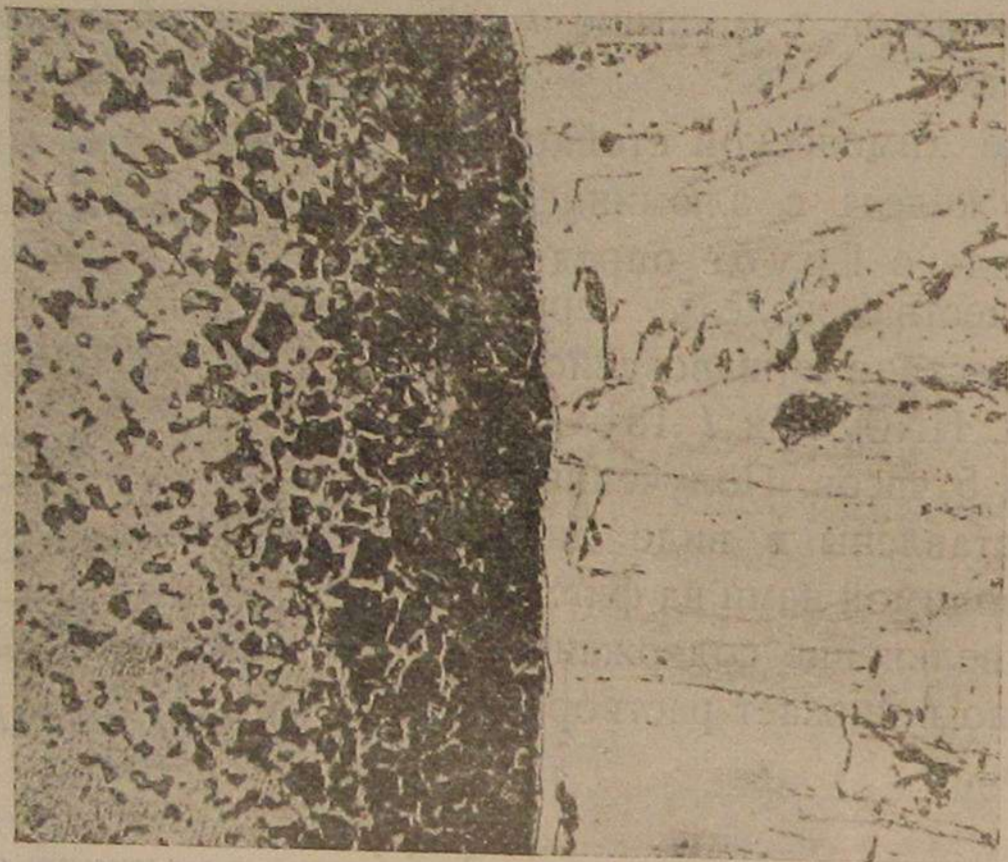


Фиг. 7. Травление NaOH. Растворение Fe в Al.  $\times 2$ .

системы, будут одинаково устойчивы в условиях диффузии, то придется прежде всего остановиться на выяснении этого вопроса.

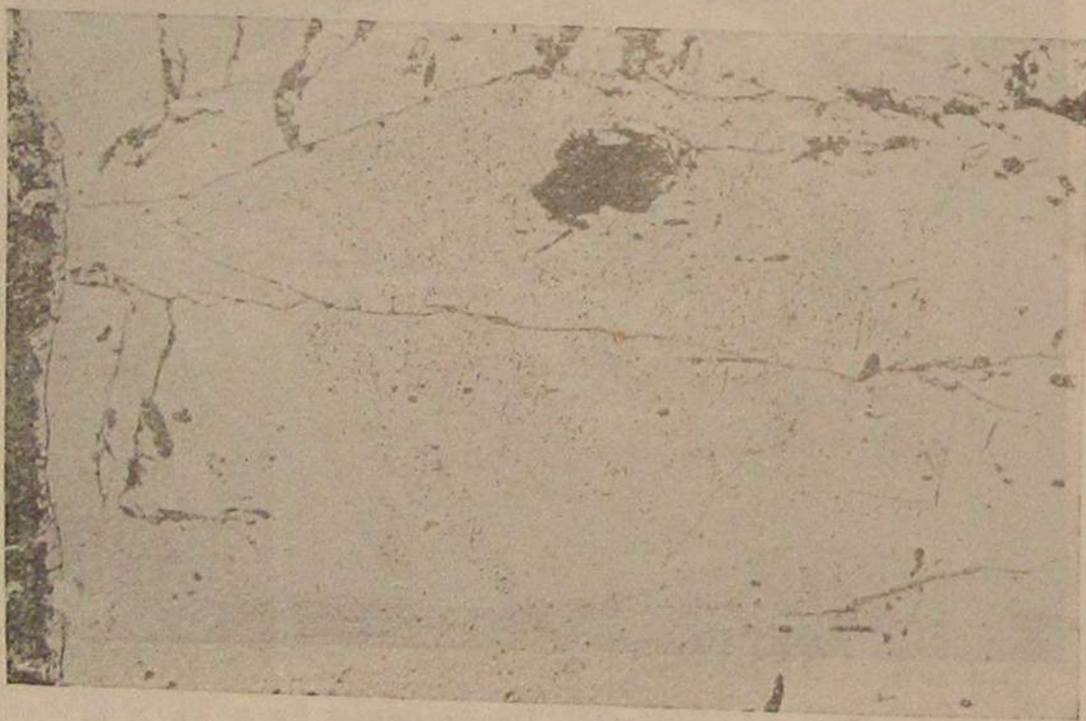
Для выяснения составляющих, устойчивых в различных стадиях процесса диффузии, мы воспользовались хорошо известным способом, позволяющим решить поставленный вопрос.

В вертикально поставленную печь сопротивления вводился фарфоровый тигель, наполненный алюминием. По расплавлению последнего и достижении температуры в  $1100^\circ$  в тигель прибавлялось не-



Фиг. 8. Травление NaOH. Растворение Fe в Al.  $\times 72$ .

которое количество железа. После выдержки в течение 4 часов при  $t 1100^\circ$ , сплав вместе с печью охлаждался. Полученный слиток разрезался пополам и исследовалось микроскопически взаимодействие железа с алюминием при  $1100^\circ$ .



Фиг. 9. Травление NaOH. Растворение Fe в Al.  $\times 155$ .

Приводимая на фиг. 7 фотография дает картину взаимодействия после выдержки в течение 4 часов при  $1100^\circ$ .

Представленная картина есть первая стадия взаимодействия — растворение железа в жидком алюминии. Для более полного выясне-

ния составляющих, получающихся в первой стадии взаимодействия, приходится обратиться к изучению микроструктуры полученных составляющих. Микроструктура представлена на фиг. 8, 9 и 10.

Уже при двойном увеличении (фиг. 7) видно наличие трех зон — большая часть поля занята алюминием, в котором растворялось железо, затем идет блестящий слой (на фотографии черная полоска) и, наконец, не прореагировавшее железо.

Большее увеличение фотографии фиг. 8 позволяет видеть, что железо (левая сторона фотографии) у края обогатоено углеродом.



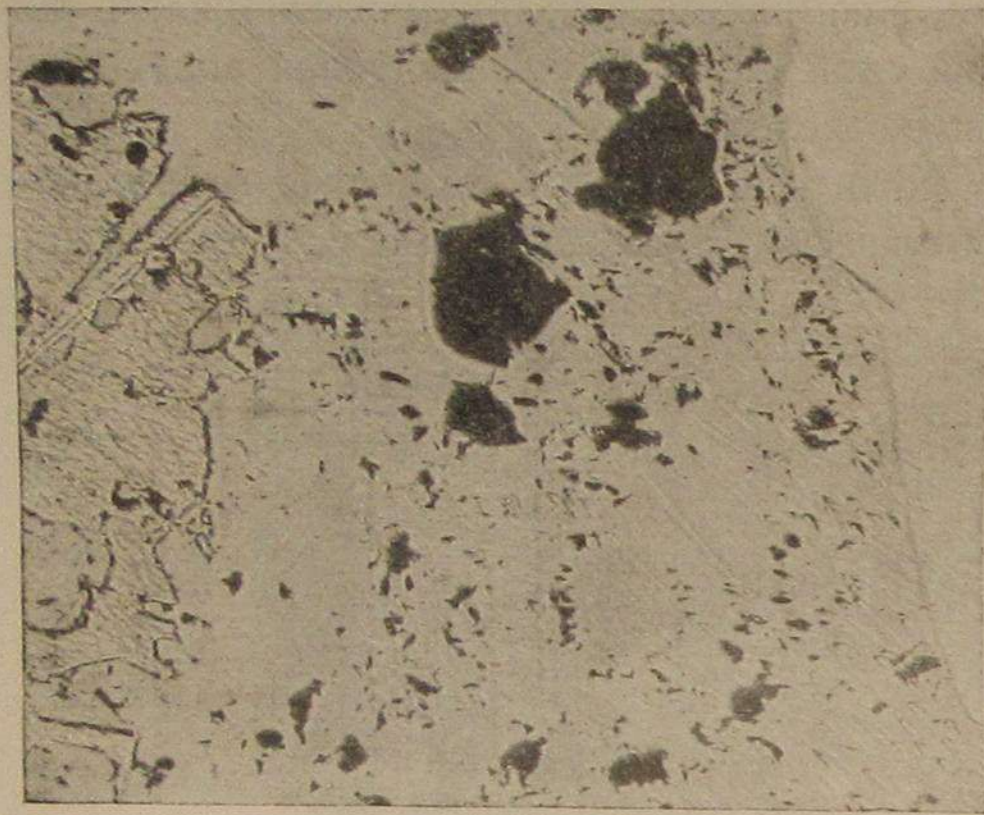
Фиг. 10. Травление NaOH. Растворение Fe в Al.  $\times 155$ .

Это подтверждает лишний раз трудность науглероживания сплавов железа с алюминием <sup>1)</sup>. За науглероженным краем железного куска виден блестящий белый слой, состоящий, как видно на фотографии фиг. 9, из однородных вытянутых зерен, природа которых представляет большой интерес и требует некоторых дополнительных исследований. Третья зона — алюминий, растворивший некоторое количество железа, представлен на фиг. 10, где видим сильно разъеденный алюминий, в котором разбросаны иглы той же составляющей, которая окружает железо и изображена на фиг. 9.

Рассмотренные нами выше диаграммы состояния железо-алюминий заставляют думать, что блестящий белый слой является или соединением  $FeAl_3$  (диаграмма Гвейер и Филлипс), или фазой переменного состава  $\delta$  (диаграмма Н. С. Курнакова, Г. Г. Уразова и А. Т. Григорьева), или же твердым раствором железа в соединении  $FeAl_3$  (диаграмма Исава и Мураками).

<sup>1)</sup> G. Тамманн и K. Schönerl. ZS. anorg. Chemie, 122, 1922, 27.

Окончательное решение вопроса о природе полученного слоя тесно связано с изучением сплавов системы железо-алюминий в интервале 50—60% алюминия. Структура его в нетравленном виде пред-



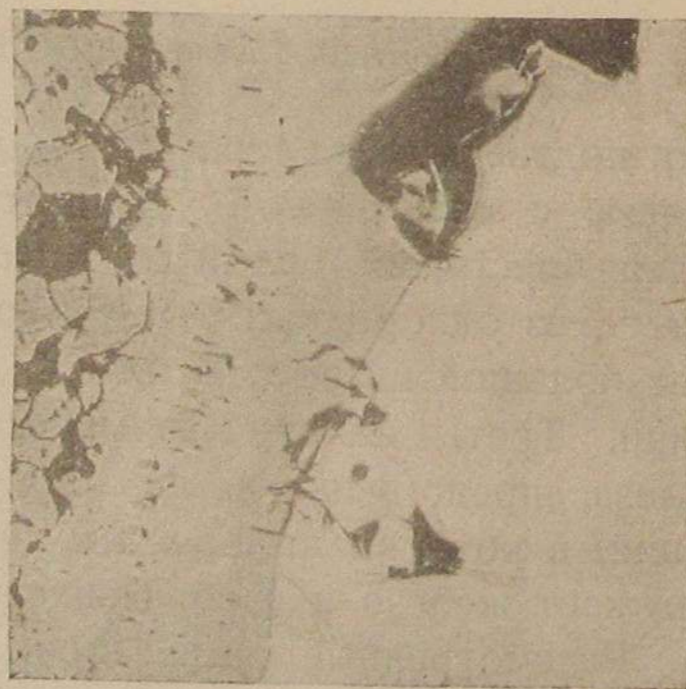
Фиг. 11. Не травлен. Растворение Fe в Al.  $\times 155$ .

ставлена на фиг. 11. При травлении кипящим 5% раствором едкого натра, в течение короткого времени, однородное поле окрашивается в розовый и светло-зеленый цвета, что, вероятно, объясняется окислением различно ориентированных зерен этого слоя. Более продолжительное выдерживание в травящем растворе едкого натра доводит окраску до оранжевого и сине-зеленого цветов.

Наконец, еще большая выдержка сравнивает разницу цветов различно-ориентированных зерен и заставляет их принять однородный серо-фиолетовый цвет.



Фиг. 12. Травлено  $\text{HNO}_3$ . Начало диффузии Al в Fe.  $\times 95$ .



Фиг. 13. Травление  $\text{HNO}_3$ . Начало диффузии Al в Fe.  $\times 230$ .

В дальнейшем, основываясь на данных Н. С. Курнакова и А. Т. Григорьева, а также приведенных опытах Jsaва и Mигакати, мы будем обозначать однородную фазу системы алюминий-железо, кристаллизующуюся в интервале 40—50% двойной

буквой ( $\delta\eta$ ), оставляя открытым вопрос о внутренней природе этой фазы.

Для изучения следующей стадии взаимодействия железа с алюминием, за начало которой можно принять момент насыщения алюминия железом, нами был произведен опыт, подобный по обстановке предыдущему и отличающийся лишь количеством взятой навески железа. Благодаря увеличению количества железа и поверхности его соприкосновения с расплавленным алюминием, растворение шло значительно быстрее и при той же выдержке в 4 часа ( $t 1000^\circ$ ) удалось перевести алюминий в соединение с железом и даже наблюдать начало диффузии образовавшегося сплава в железный образец. Начало



Фиг. 14. Травление  $\text{HNO}_3$ . Диффузия Al в Fe.  $\times 70$ .



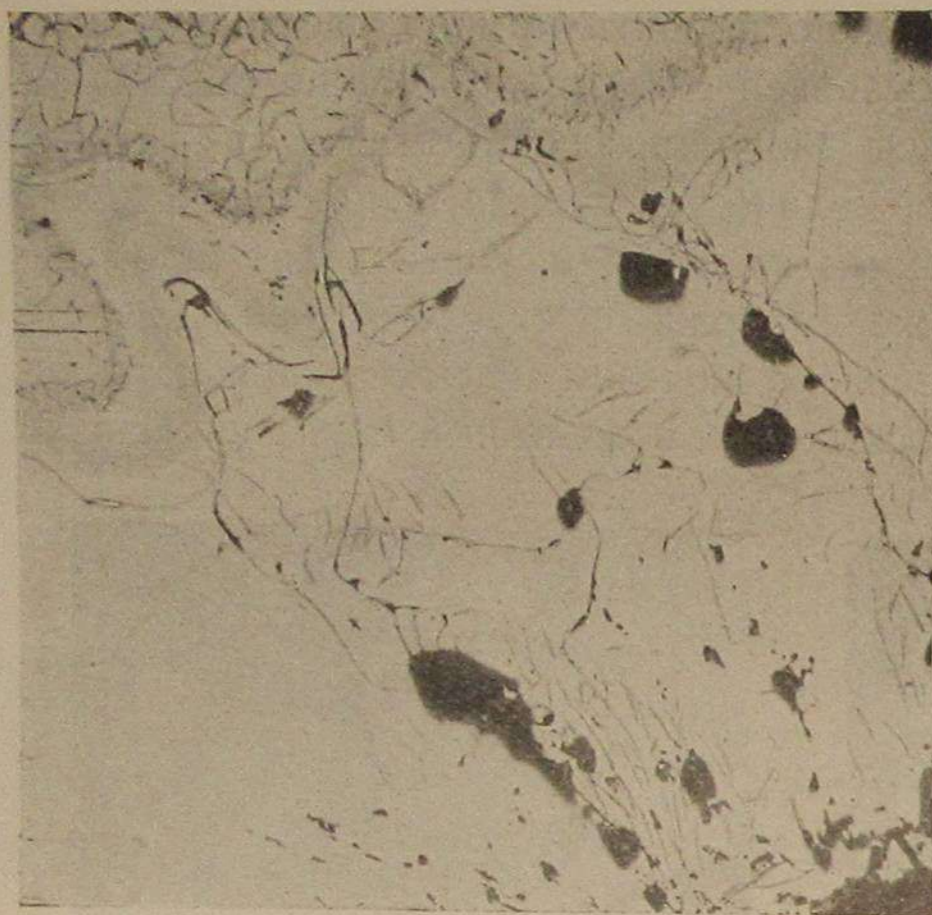
Фиг. 15. Травление  $\text{HNO}_3$ . Диффузия Al в Fe.  $\times 230$ .

диффузии и представлено на photographиях фиг. 12 и 13. На приведенных микрофотографиях резко вырисовывается науглероженное (благодаря нерастворимости углерода в сплаве алюминия с железом) железо, образовавшийся в первой стадии сплав алюминия с железом и промежуточный диффузионный слой в виде белой полоски.

Дальнейшее увеличение времени выдержки влечет лишь продолжение взаимной диффузии. Иллюстрировать это можно photographиями фиг. 14 и 15, снятыми после опыта, продолжавшегося 25 часов при  $1000^\circ$ .

Таким образом, приведенные нами опыты по изучению взаимодействия алюминия с железом, позволяют установить две резко различные стадии: первая — реакция между жидким алюминием и твердым железом, т.е. растворение последнего; и вторая стадия — реакция в твердом состоянии между образовавшимся сплавом алюминия с железом и чистым железом, т.е. диффузия твердых металлов.

Схема эта в общих чертах была установлена уже работой М. К. Циглера <sup>1)</sup> и вполне подтверждается нашими данными.



Фиг. 16. Травлено HNO<sub>3</sub>. Диффузия Al при 1000° в течение 25 часов. × 65.

Опыты покрытия железа алюминием погружением в расплавленный алюминий применялись в промышленности под названием dip-process'a, но оставлены в виду многих неудобств этого способа. Для перехода к условиям, ближе отвечающим методам, в настоящее время применяющимся в практике получения огнестойкого слоя на стальных изделиях, приходится произвести опыты диффузии порошкообразных алюминия и ферроалюминия.

Опыты эти были нами поставлены в следующем

виде: цилиндрический образец стали состава <sup>2)</sup> С — 0,15%; Mn — 0,16%; Si — 0,012%; P — 0,019% и S — 0,010% с высверленным каналом, в который помещался порошкообразный алюминий, нагревался в печи сопротивления в атмосфере азота при температуре 1000° и 1100°С. После соответствующей выдержки образец охлаждался с печью, разрезался поперек и изучался под микроскопом.

Микроструктура, полученная в результате диффузии порошка алюминия при 1000° в течение 25 часов, представлена микрофотографиями фиг. с 16 по 20.

Микрофотография фиг. 16 представляет собой диффузион-



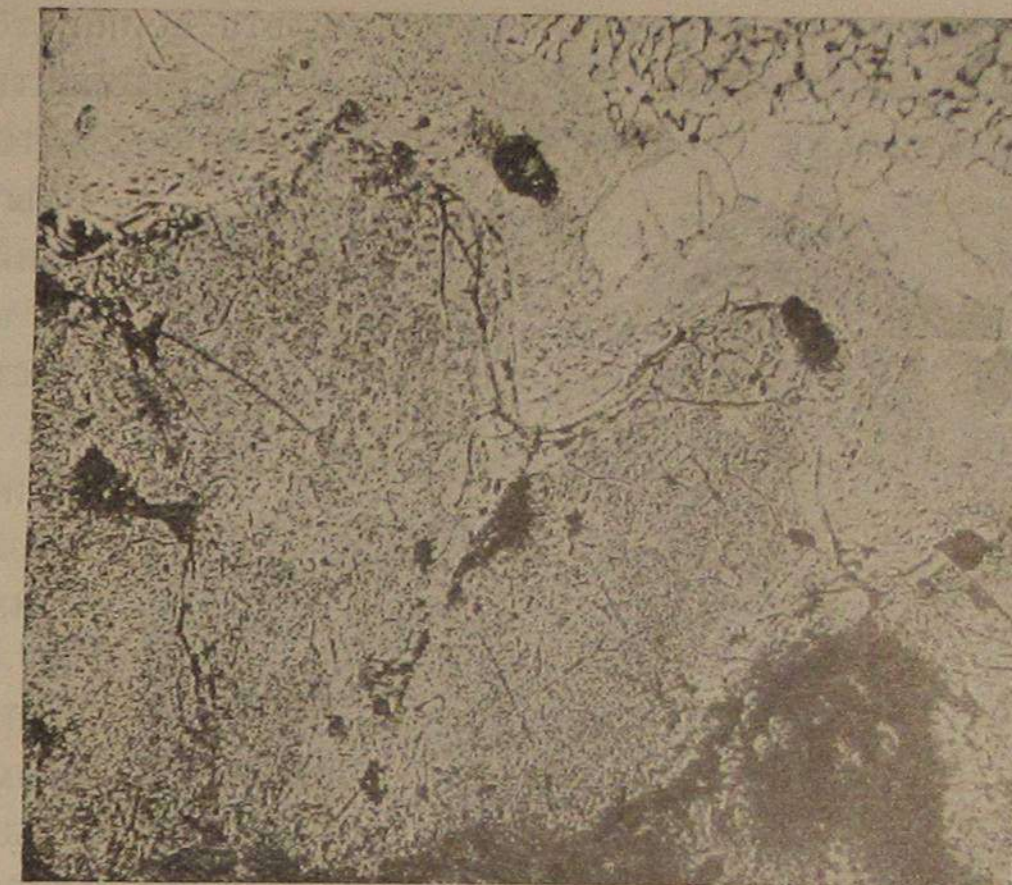
Фиг. 17. Травлено HNO<sub>3</sub>. То же, что фиг. 16. × 230.

<sup>1)</sup> См. выше.

<sup>2)</sup> Образцы стали получены нами от М. П. Славинского (которому мы весьма признательны) и являются цилиндрами, с которым работал М. К. Циглер. Анализ проводим по данным Н. И. Беркольева (Металлург, № 2, 1926, 10).

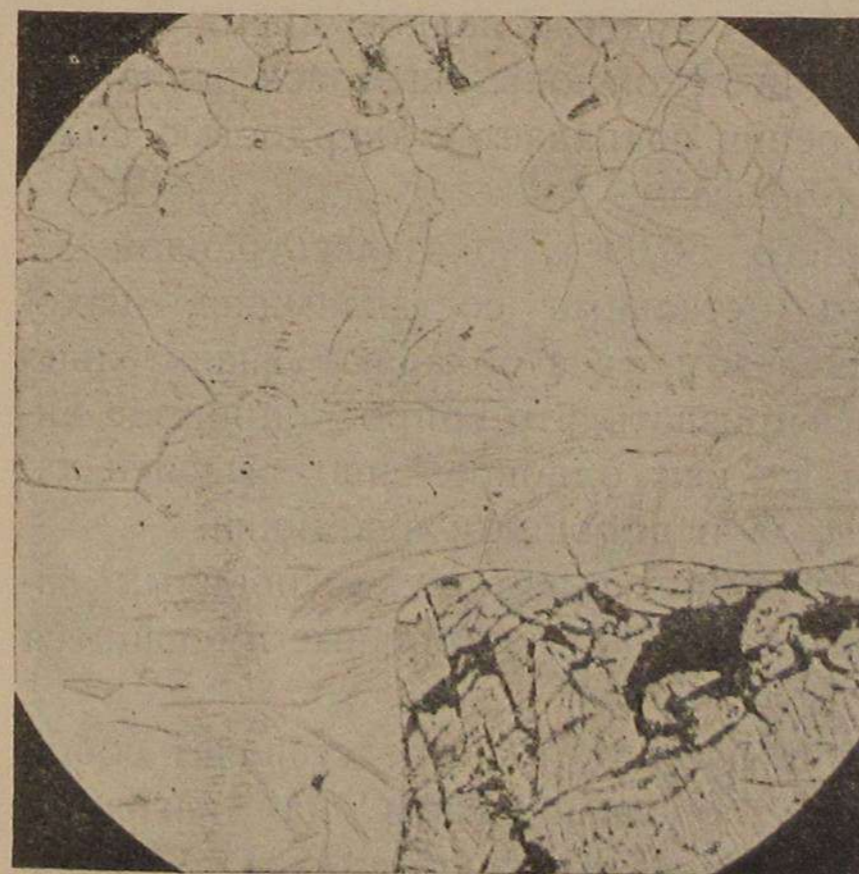
ную зону: после травления 2% раствором HNO<sub>3</sub> в спирту. Тот же шлиф, но при большем увеличении, представлен фотографией фиг. 17.

2% раствор азотной кислоты плохо травит сплавы алюминия с железом и чистый алюминий, но все же приведенные микрофотографии указывают присутствие трех слоев: 1) неизменный феррит образца (верхняя часть фот. 16 и 17), 2) слой с выделениями игл, хорошо видных на фот. 17, являющийся диффузией алюминия в железо и 3) белое поле, занимающее почти все пространство фиг. 16 и видное в правом нижнем краю фиг. 17.



Фиг. 18. Травление NaOH. То же, что фиг. 16. × 65.

Для проявления структуры богатых алюминием составляющих, нами было применено травление в кипящем 5% растворе NaOH.

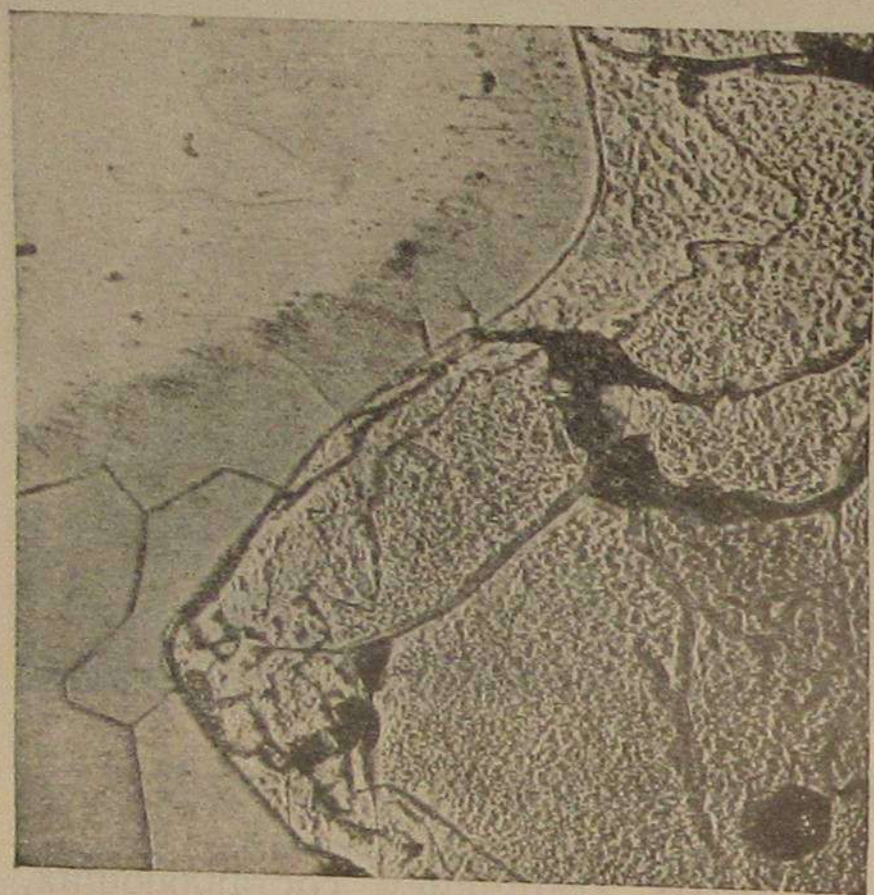


Фиг. 19. Травлено NaOH. То же, что фиг. 16. × 145.

Результаты представлены на фиг. 18, 19 и 20 при различных увеличениях. Применение едкого натра в качестве реактива внесло следующие дополнения к ранее описанной картине строения зоны взаимодействия. Зона диффузии алюминия в железо теперь разделилась на две части: первая — слой вытянутых в направлении диффузии кристаллов и вторая — имеющая игольчатое строение, хорошо выявившееся на фиг. 19. Поле, оставшееся белым при травлении азотной кислотой, теперь обнаруживает явное зернисто-полиэдрическое строение, как видно на фот. 18, 19 и 20.

Прежде всего нам следует разобраться, что представляет из себя эта последняя зона. Про-

изведенное нами ранее исследование *dip-process*'а заставляет предполагать и в данном случае тот же характер взаимодействия. Вначале идет образование фазы ( $\delta\eta$ ) и затем уже диффузия этой составляющей внутрь стали. Если схема эта верна, то интересующая нас зона есть ничто иное, как фаза ( $\delta\eta$ ) и ее свойства, конечно, совершенно отличны от свойств порошка алюминия, который мы загрузили перед



Фиг. 20. Травлено NaOH. То же, что фиг. 16.  $\times 230$ .

полного качания. Твердость полиэдрической зоны оказалась равной 80, что в пределах погрешности измерения совпадает с твердостью сплавов в пределах распространения ( $\delta\eta$ ) фазы.

Твердость сплава, содержащего 56,09%, оказалась равной 87. Если принять во внимание, что остальные составляющие, находящиеся в сплавах алюминия с железом, все обладают значительно меньшей твердостью, то приходится признать, что вопрос о природе интересующей нас зоны решен, так же как одновременно выяснен характер взаимодействия между сталью и порошком алюминия.

Решение поставленного вопроса позволяет без особенных затруднений выяснить, что представляют собой остальные имеющиеся зоны.

Зона диффузии, изображенная на фот. 19, представляет собой твердый раствор алюминия в железе, обозначенный *C* на диаграмме Гвейера и Филлипс и  $\alpha$  на диаграмме Н. С. Курнакова, Г. Г. Уразова и А. Т. Григорьева. Весьма интересным является наличие игольчатых выделений у границы данной зоны. Такого рода строение указывает на распад твердого раствора с понижением температуры, с выделением избыточного компонента в виде игол. Следовательно, линия при

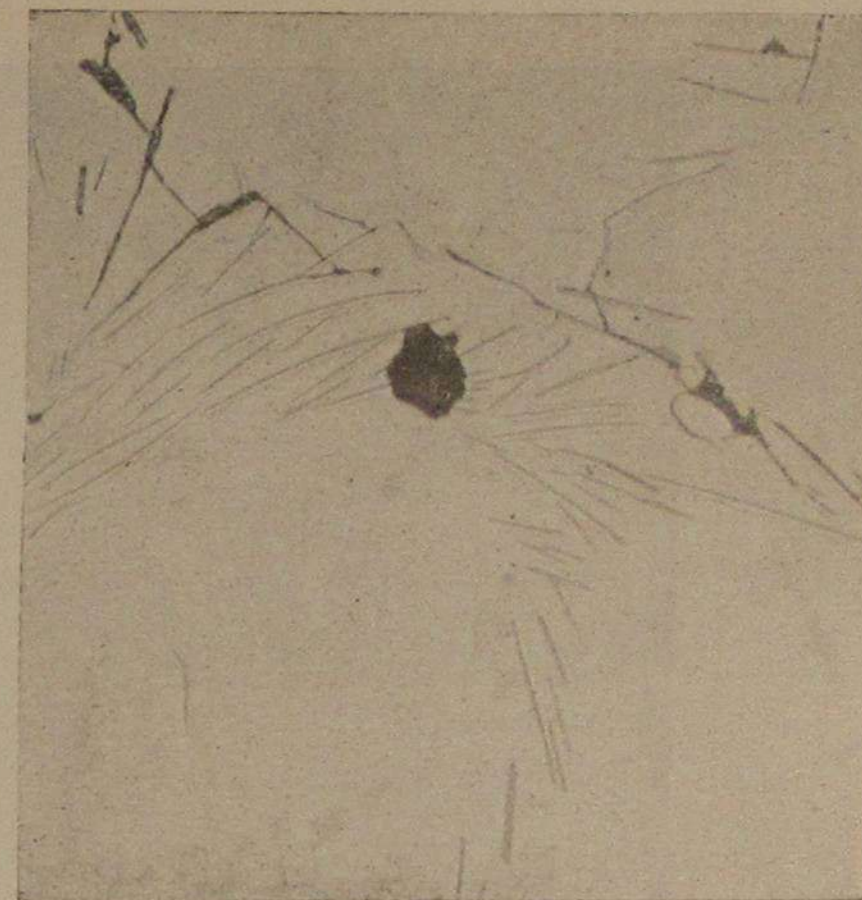
произвести химический анализ не представляется возможным в виду трудности разделения тонких слоев. Приходится разрешить вопрос методом физико-химического анализа, позволяющим произвести измерения на данном объекте исследования. Доступным нам и удобным для данного случая методом оказалось измерение твердости по Herbert'у. Измерение произведено при помощи 2-килограммовой модели маятника Herbert'а со стальным шариком  $d=1$  мм. Число твердости получается, как

удесятеренное время одного

35,3% Al, отделяющая твердый раствор *C* от смеси *B+C* (см. диаграмму Гвейер и Филлипс) не будет строго вертикальной. Предельная концентрация твердого раствора будет уменьшаться с падением температуры. Для проверки этого положения нами был приготовлен сплав, содержащий 34,54% алюминия. После медленного охлаждения с печью он имел структуру, представленную на фиг. 21. Видны выделения игол избыточной составляющей при распаде твердого раствора. Второй сплав, содержащий 38,69% алюминия, обнаружил структуру, представленную на фиг. 22. Виден эвтектид *B+C* и белые поля твердого раствора *C*, внутри которых заметны выделения игол распада. Исследование Исава и Мураками также подтверждают изменение предельной концентрации твердого раствора алюминия в железе с температурой.

Переходя вновь к зонам диффузии, укажем, что дальше за иглами распада находятся вытянутые кристаллы твердого раствора, постепенно переходящие в чистый феррит. Такого рода структура уже наблюдалась другими исследователями (Грубе, Келлей) и ее появлению дано соответствующее объяснение, приведенное нами выше.

Сплавы алюминия с железом образуют выше 1100° твердый раствор, обозначенный на диаграмме Гвейера и Филлипс буквой *A*, распадающийся при понижении температуры в эвтектидную смесь. Интересно, как изменится картина диффузии при ведении процесса выше



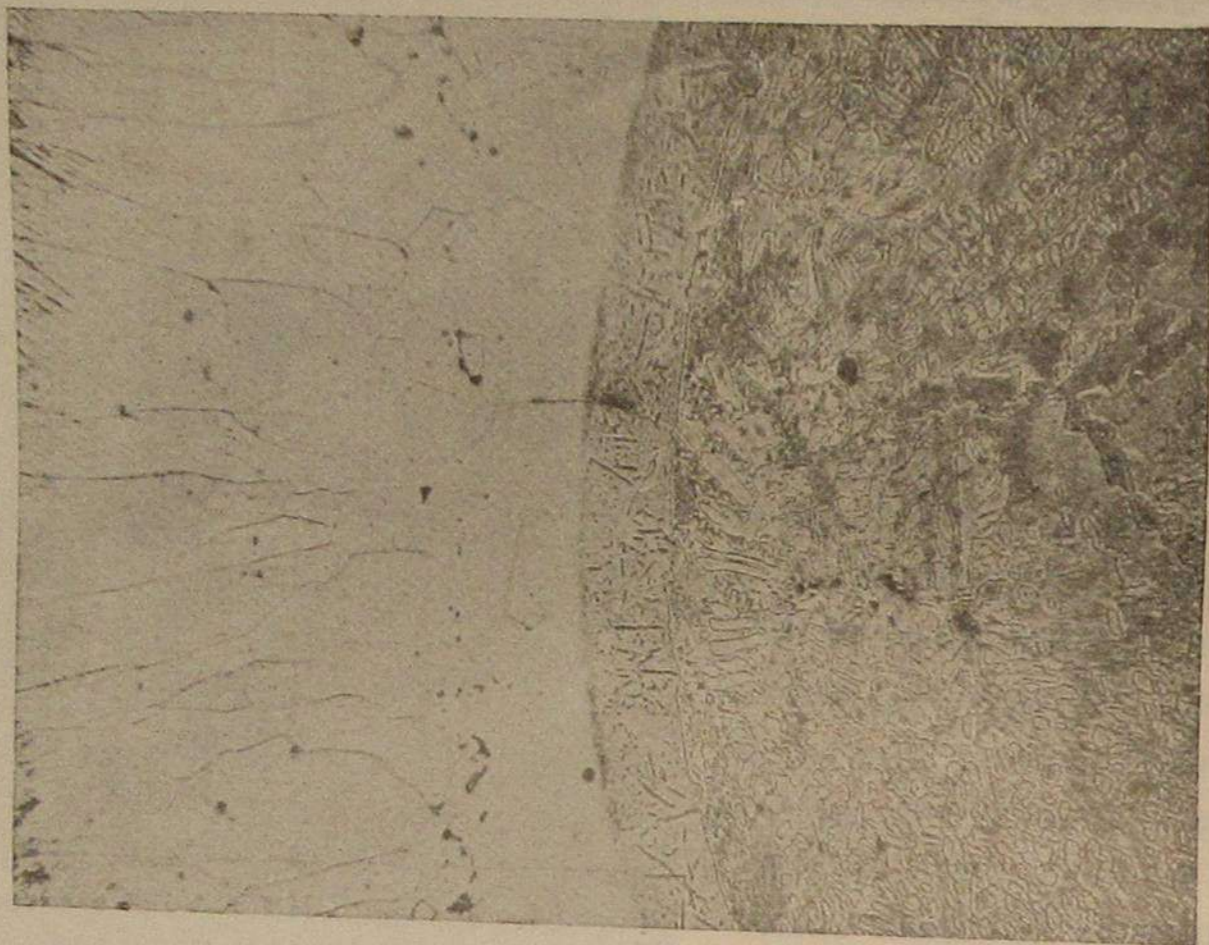
Фиг. 21. Травлено  $HNO_3$ . Распад твердого раствора Al в Fe.  $\times 500$ .



Фиг. 22. Травление NaOH. Сплав Fe Al, содержащий 38,69% Al.  $\times 270$ .



температуры эвтектоидного распада. Нами были произведены опыты диффузии, как порошка алюминия, так и порошка ферро-алюминия в тех же диффузионных цилиндрах из мягкой стали.



Фиг. 23. Травление  $\text{HNO}_3$ . Диффузия Fe Al при  $1100^\circ$  в течение 25 час.  $\times 100$ .

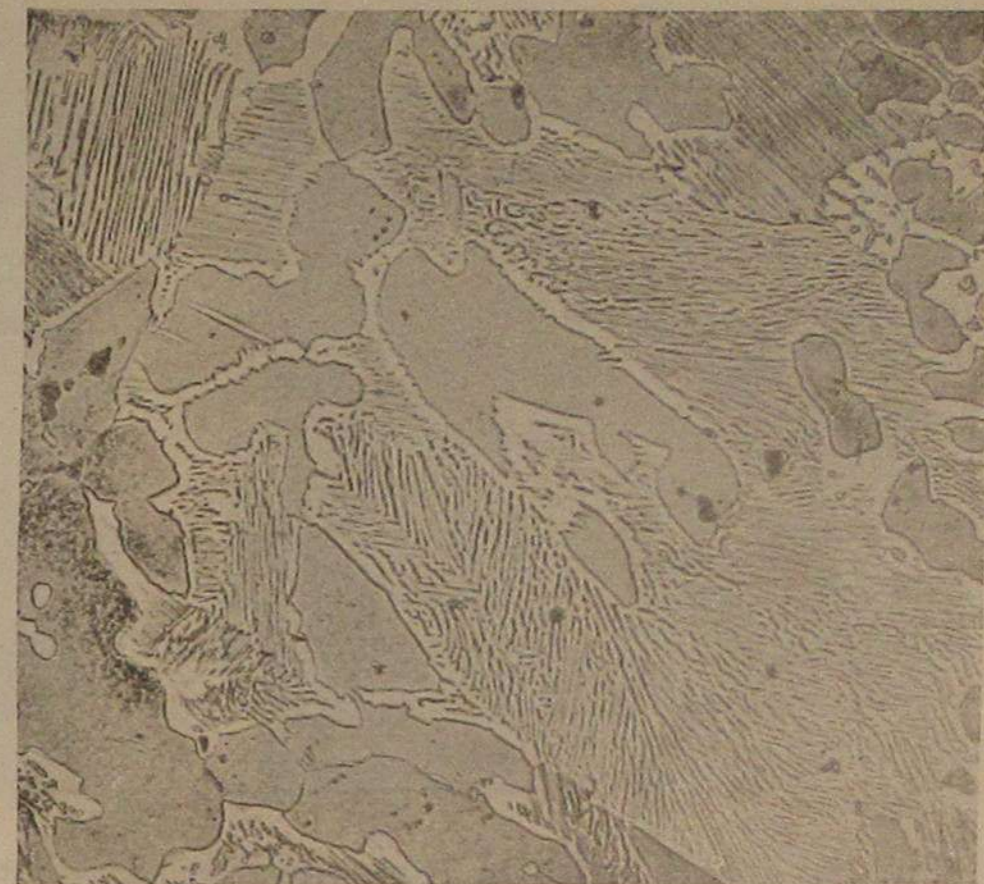
Как было установлено, при диффузии алюминия вначале образуется ферро-алюминий, который и диффундирует затем в сталь, благодаря чему картина диффузии в обоих случаях оказывается подобной.



Фиг. 24. Травление  $\text{HNO}_3$ . То же, что фиг. 23.  $\times 278$ .

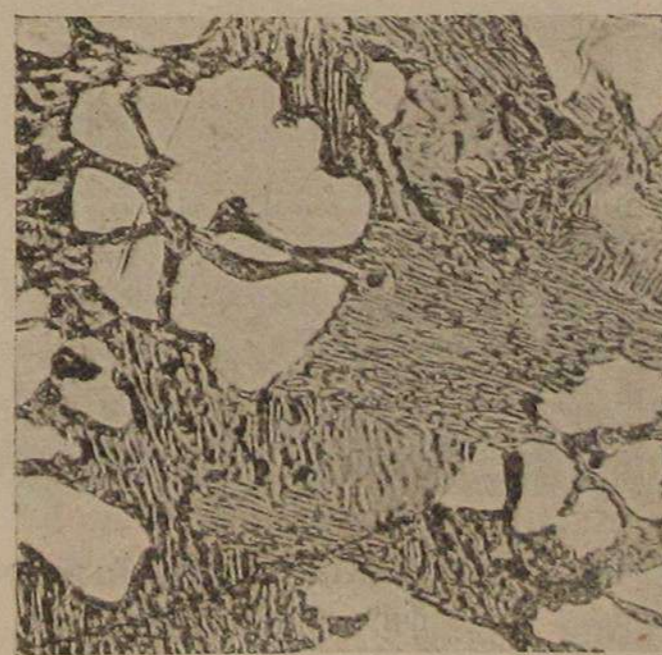
Опишем лишь опыт диффузии ферро-алюминия, содержащего 34,5% Fe при температуре  $1100^\circ$  и выдержке 25 часов. На фиг. 23 представлен, при небольшом сравнительно увеличении, общий вид диффузионной зоны, состоящий из трех резко разграниченных слоев. На следующих фотографиях эти же составляющие представлены при большем увеличении и протравлены 2% спиртовым раствором азотной кислоты или кипящим раствором едкого натра.

Рассмотрение образующихся структур мы начнем, идя от ферро-алюминия к железу. На фиг. 24 дана фотография самого края диффузионной зоны. Видно черное пятно, занятое прежде порошком ферро-алюминия и дальше эвтектоидная смесь распавшегося твердого раствора А (диаграмма Гвейер и Филлипса) с разбросанными кое-где однородными бледно-серыми полями твердого раствора алюминия в железе. По мере продвижения дальше от края увеличивается поле, занятое твердым раствором Al в железе (фиг. 25).



Фиг. 25. Травление  $\text{HNO}_3$ . То же, что фиг. 23.  $\times 278$ .

При применении NaOH в качестве протравителя, картина получилась несколько иная. Твердый раствор алюминия в железе остается ярко белым (фиг. 26), а эвтектоидная смесь травится гораздо легче и выглядит темнее. При очень большом уве-



Фиг. 26. Травлено NaOH. То же, что фиг. 23.  $\times 278$ .



Фиг. 27. Травлено  $\text{HNO}_3$ . То же, что фиг. 23.  $\times 1200$ .

личении ( $\times 1200$ ) хорошо видно строение эвтектоидной смеси, а также неоднородность твердого раствора алюминия в железе (фиг. 27), благодаря выделению при понижении температуры избыточного компонента.

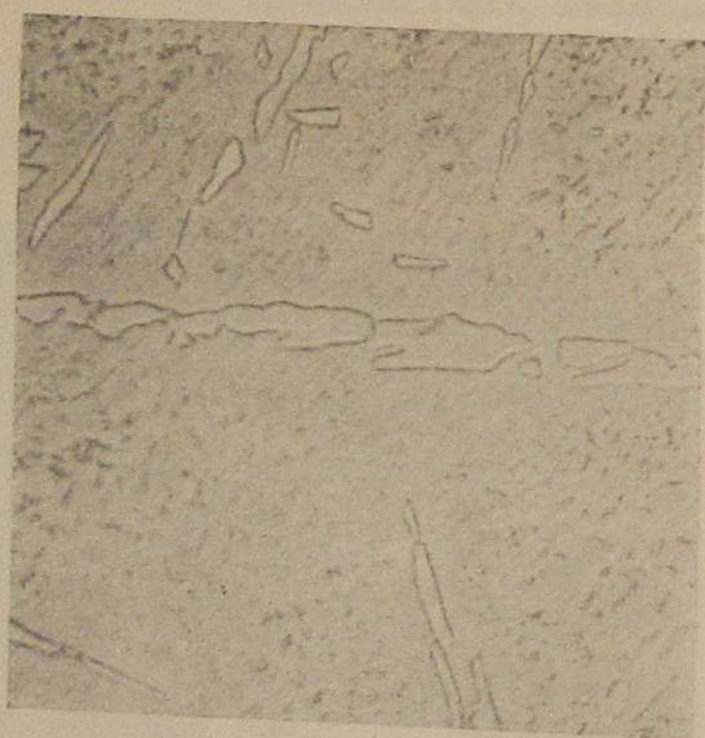
Следующий слой диффузионной зоны представлен на фиг. 28, где видны уже знакомые выделения игол из твердого раствора, меняющего концентрацию с изменением температуры. При травлении азотной кислотой, выделившиеся иглы остаются белыми, а едкий натр



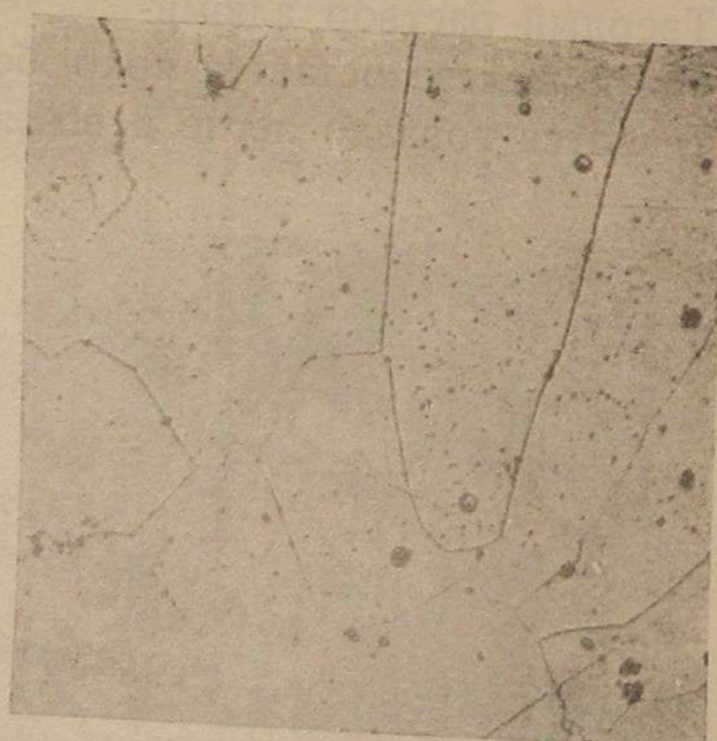
Фиг. 28. Травление  $\text{HNO}_3$ . То же, что фиг. 23.  $\times 278$ .



Фиг. 29. Травление  $\text{NaOH}$ . То же, что фиг. 23.  $\times 278$ .



Фиг. 30. Травление  $\text{HNO}_3$ . То же, что фиг. 23.  $\times 1200$ .

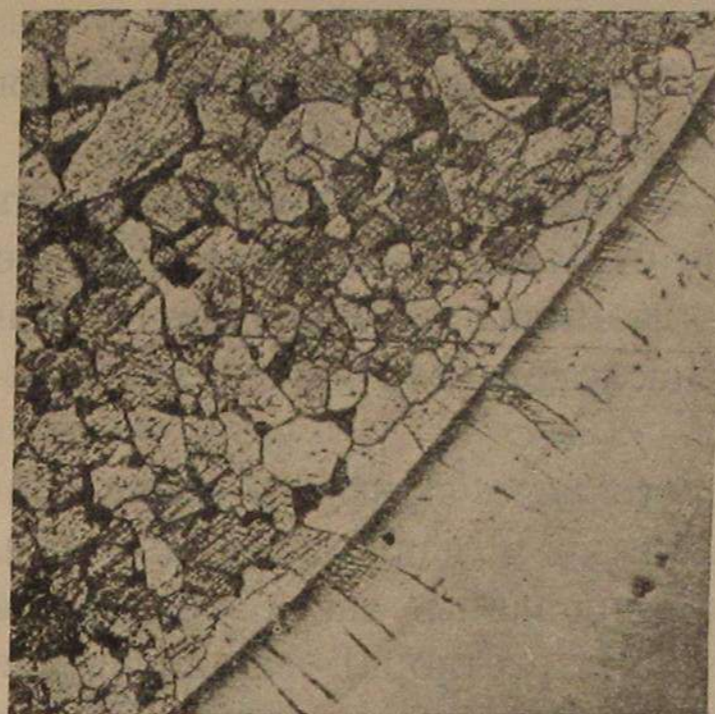


Фиг. 31. Травление  $\text{HNO}_3$ . То же, что фиг. 23.  $\times 278$ .

окрашивает их в темный цвет (фиг. 29), что позволяет считать эти иглы выделениями составляющей *B* диаграммы Гвейер и Филлипс. При большем увеличении строение этой зоны представлено на фиг. 30.

Дальше находится зона вытянутых кристаллов, переходящая постепенно в зерна обычного феррита (фиг. 31).

Рассмотренные нами случаи диффузии алюминия исчерпывают собой всевозможные комбинации, вызывающие образование различных составляющих в процессе диффузии.



Фиг. 32. Глубокое травление  $\text{HNO}_3$ . Граница зоны диффузии.  $\times 70$ .



Фиг. 33. Травление  $\text{HNO}_3$ . То же, что фиг. 32.  $\times 70$ .

Некоторый интерес представляет явление, указанное Грубе<sup>1)</sup>, и на нем мы задержим еще несколько внимание. Явление это заключается в появлении резкой черной границы, отделяющей вытянутые зерна диффузионной зоны от недеформированных зерен феррита середины образца (фиг. 32). Грубе объяснил появление этой границы разностью твердостей диффузионного слоя и феррита, благодаря чему при полировке феррит более стирается и диффузионная зона выступает несколько над ним, отбрасывая тень, которая и видна в виде резкой черной границы. Наши наблюдения, представленные фиг. 32, 33 и 34, не подтверждают вполне взгляда Грубе. Черная граница (тень) получается лишь после глубокого травления (фиг. 32), а не сейчас же после полировки. Даже слабое травление азотной кислотой не дает этого оптического явления, доказательством чего могут служить фиг. 33 и 34.



Фиг. 34. Травление  $\text{HNO}_3$ . То же, что при фиг. 32.  $\times 250$ .

<sup>1)</sup> См. выше.

Если оставить такой алитированный круглый образец лежать некоторое время в растворе кислоты, то ферритная середина растворяется, а кольцо насыщенное алюминием поверхности остается в виде трубки. Несомненное доказательство большой химической стойкости алитированного слоя.

Граница растворения проходит не между зёрнами, а пересекая их (фиг. 34).

Чем же отличается часть зёрна, находящаяся до границы, от части, расположенной по другую сторону от последней? Работа Грубе указывает, что граница проникновения алюминия не совпадает с черной границей (тенью). За последней исследователь нашел содержание алюминия доходящее до 6%.

Если данные этого автора верны, то надо признать единственно возможным в настоящее время объяснение данное Келлейем<sup>1)</sup>. Граница (тень) разделяет различно ориентированные части зёрна. Сила диффузии (осмотическое давление твердого раствора), заставляющая двигаться группы атомов через кристалл, ориентирует кристаллическую решетку зёрен в определенном направлении, отвечающем максимальной скорости диффузии. Тут же надо указать, что некоторые из зёрен могут быть ориентированы уже раньше в направлении наибольшей скорости диффузии и тогда „граница перестроения“ будет в них отсутствовать. Такого рода зёрна, не представляя препятствий для диффузии алюминия, могут быть причиной нахождения некоторых количеств этого металла за границей (тенью), как то нашел Грубе.

*Зависимость диффузии от температуры.*

Влияние температуры на скорость диффузии, при достаточно высокой температуре, была выражена Вейссом в виде формулы

$$v = \frac{1}{\theta} = Ka^T,$$

где  $v$  — скорость,  $\theta$  — время,  $T$  — абсолютная т-ра,  $K$  и  $a$  — константы, определяемые опытным путем. Логарифмируя это выражение, мы получаем:

$$\lg v = \lg K + T \lg a,$$

т.е. уравнение прямой линии. Если зависимость, выведенная Вейссом верна, то, при нанесении на диаграмму изменения  $\lg v$  в зависимости от абсолютной температуры, мы должны получить прямую линию.

Анализируя приведенную логарифмическую формулу, легко видеть, что  $\lg a$  характеризует собой наклон, полученной прямой относительно осей координат, являясь тангенсом угла, образованного прямой с осью температур, т.е. иначе говоря, температурным коэф-

<sup>1)</sup> См. выше.

фициентом логарифма скорости.  $\lg K$  зависит только от выбранной системы координат. При достаточно высоких температурах, при которых верна указанная формула, желательно пользоваться не абсолютной шкалой температур, а отнести ее к координатной системе шкалы Цельсия. Тогда, заменяя  $T$  через  $t^\circ\text{C}$  и полагая  $t=0$ , получаем  $\lg v = \lg K$ , т.е.  $K$  есть скорость при  $0^\circ\text{C}$ .

Для проверки формулы Вейсса, в случае диффузии алюминия в железо, нами были определены скорости при различных температурах и различных продолжительностях опыта. В качестве образцов применялись стальные цилиндрики 8 мм в диаметре и 60 мм длиной состава: С — 0,15%; Si — 0,01%; Mn — 0,46%; S — 0,06%; P — 0,046%. Образцы помещались в стальную трубку диаметром 15 мм, в которой находилась диффузионная смесь одного из следующих трех составов:

- 1) 49% FeAl (содержащего 54,90% Al) + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl
- 2) 49% Al (сумма примесей 0,56%) + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl
- 3) 98% FeAl (содержащего 54,90% Al) + 2% NH<sub>4</sub>Cl.

Полученные результаты приведены в таблице 1 и на диаграммах фиг. 35, 36, 37 и 38.

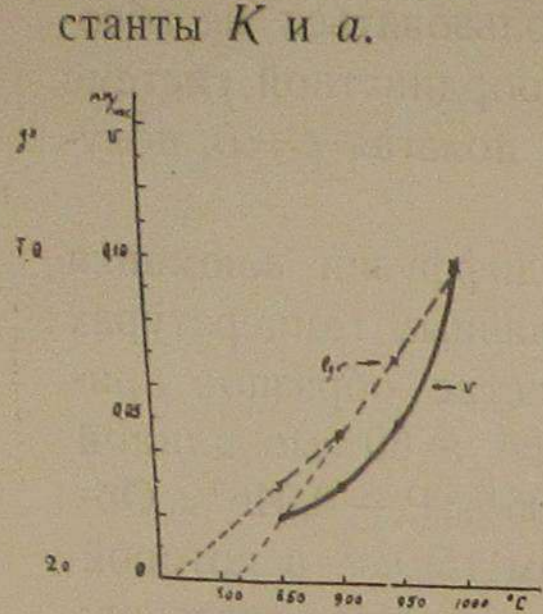
Таблица 1.

**Скорость диффузии алюминия в железо при различных температурах.**

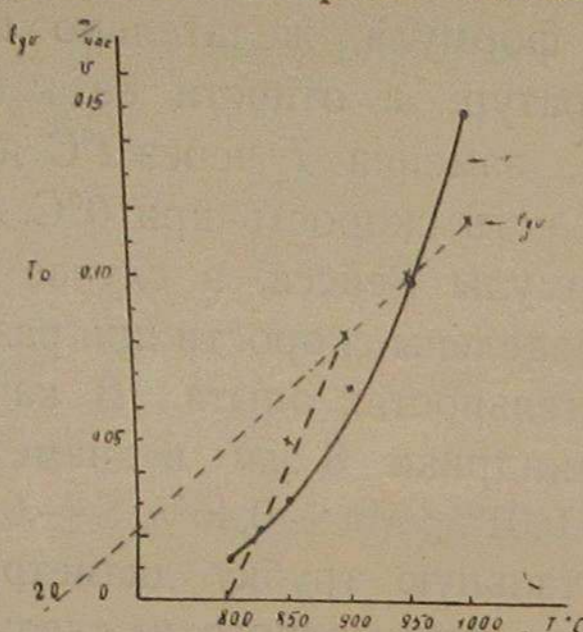
| Температура °C                        | Состав диффузионной смеси   |         |         |   |         |         |                                  |         |         |         |         |         |
|---------------------------------------|---|---------|---------|---|---------|---------|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                                       | 49% Al + 49% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2% NH <sub>4</sub> Cl |         |         | 49% FeAl + 49% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2% NH <sub>4</sub> Cl |         |         | 98% FeAl + 2% NH <sub>4</sub> Cl |         |         |         |         |         |
|                                       | Продолжительность опыта в часах                                     |         |         |   |         |         |                                  |         |         |         |         |         |
|                                       | 2   | 6       |         | 4   | 6       |         | 2                                | 4       |         |         |         |         |
| Средняя скорость мм/час и lg скорости |   |         |         |   |         |         |                                  |         |         |         |         |         |
| $v$                                   | $\lg v$   | $v$     | $\lg v$ | $v$   | $\lg v$ | $v$     | $\lg v$                          | $v$     | $\lg v$ | $v$     | $\lg v$ |         |
| 800                                   | —   | —       | —       | —   | 0,012   | 2,07918 | 0,015                            | 2,17609 | 0,025   | 2,39794 | —       | —       |
| 850                                   | 0,055   | 2,74036 | 0,020   | 2,30103   | 0,032   | 2,50515 | 0,025                            | 2,39794 | 0,037   | 2,56820 | —       | —       |
| 900                                   | —   | —       | 0,030   | 2,47712   | 0,066   | 2,81954 | 0,052                            | 2,71600 | 0,060   | 2,77815 | 0,030   | 2,47712 |
| 950                                   | 0,110   | 1,04139 | 0,050   | 2,69897   | 0,097   | 2,98677 | 0,075                            | 2,87506 | 0,100   | 1,00000 | 0,045   | 2,65321 |
| 1 000                                 | 0,210   | 1,32222 | 0,100   | 1,00000   | 0,150   | 1,17609 | 0,113                            | 1,05308 | 0,150   | 1,17609 | 0,080   | 2,90309 |
| 1 050                                 | —   | —       | —       | —   | —       | —       | —                                | —       | —       | —       | 0,145   | 1,16137 |

Прямолинейная зависимость  $\lg v$  от температуры подтверждается всеми представленными диаграммами. В виде диаграммы не даны лишь цифровые данные первого столбца таблицы 1, так как коли-

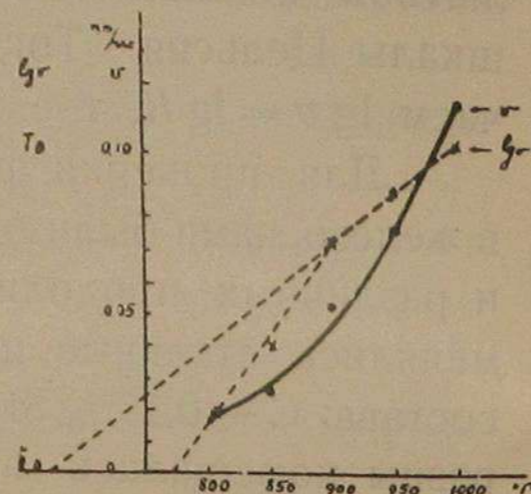
чество точек недостаточно для определенного проведения прямой. Имеющийся количественный материал позволяет вычислить константы  $K$  и  $a$ .



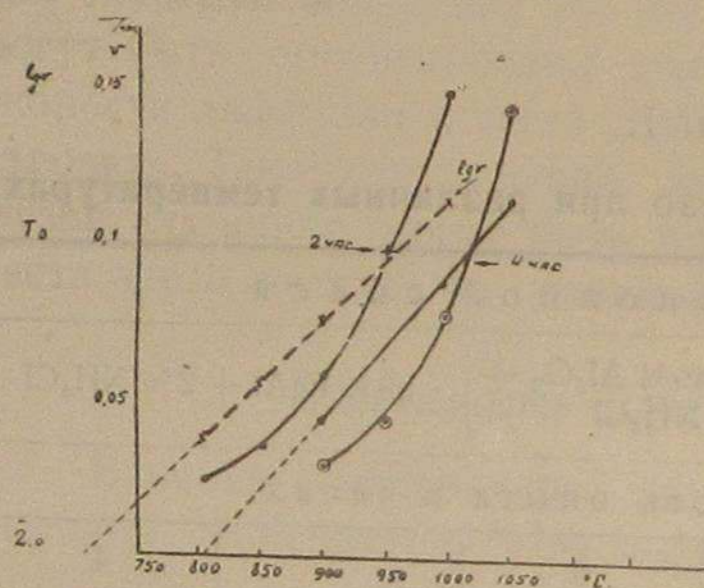
Фиг. 35. Зависимость скорости диффузии от температуры. Состав диффузионной смеси: 49% Al + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl. Продолжительность опыта 6 часов.



Фиг. 36. Зависимость скорости диффузии от температуры. Состав диффузионной смеси: 49% Fe-Al + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl. Продолжительность опыта 4 часа.



Фиг. 37. Зависимость скорости диффузии от температуры. Состав диффузионной смеси: 49% Fe-Al + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl. Продолжительность опыта 6 часов.



Фиг. 38. Зависимость скорости диффузии от температур. Состав смеси: 98% Fe-Al + 2% NH<sub>4</sub>Cl.

Представленные графики указывают, что константы  $K$  и  $a$  меняются с изменением аллотропического состояния железа (перелом на прямых фиг. 35, 36 и 37), с изменением состояния и состава диффузионной смеси (сравнить фиг. 35 с 36 и 38) и с изменением продолжительности опыта (фиг. 38).

Результаты сделанного нами определения  $K$  и  $a$  приводим в таблице 2.

Таблица 2.

Константы  $K$  и  $a$  при диффузии алюминия в железо.

| Состав диффузионной смеси  | Модификации Fe | Время выдерживания | Константы             |        |
|--|----------------|--------------------|-----------------------|--------|
|  |                |                    | $K$                   | $a$    |
| FeAl—49%; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —49%; NH <sub>4</sub> Cl—2% | $\alpha$       | 4                  | $143 \times 10^{-10}$ | 1,0172 |
| FeAl—49%; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —49%; NH <sub>4</sub> Cl—2% | $\gamma$       | 4                  | $408 \times 10^{-7}$  | 1,0082 |
| FeAl—49%; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —49%; NH <sub>4</sub> Cl—2% | $\alpha$       | 6                  | $719 \times 10^{-9}$  | 1,0125 |
| FeAl—49%; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —49%; NH <sub>4</sub> Cl—2% | $\gamma$       | 6                  | $481 \times 10^{-7}$  | 1,0078 |
| FeAl—49%; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —49%; NH <sub>4</sub> Cl—2% | $\alpha$       | 2                  | $227 \times 10^{-7}$  | 1,0088 |
| FeAl—98%; NH <sub>4</sub> Cl—2%                                      | $\gamma$       | 2                  | $157 \times 10^{-7}$  | 1,0092 |
| FeAl—98%; NH <sub>4</sub> Cl—2%                                      | $\gamma$       | 4                  | $235 \times 10^{-8}$  | 1,0106 |

Формула Вейсса довольно точно отвечает действительным соотношениям, наблюдаемым при диффузии алюминия в железо, как это видно из совокупности полученных нами данных.

Влияние времени на скорость диффузии.

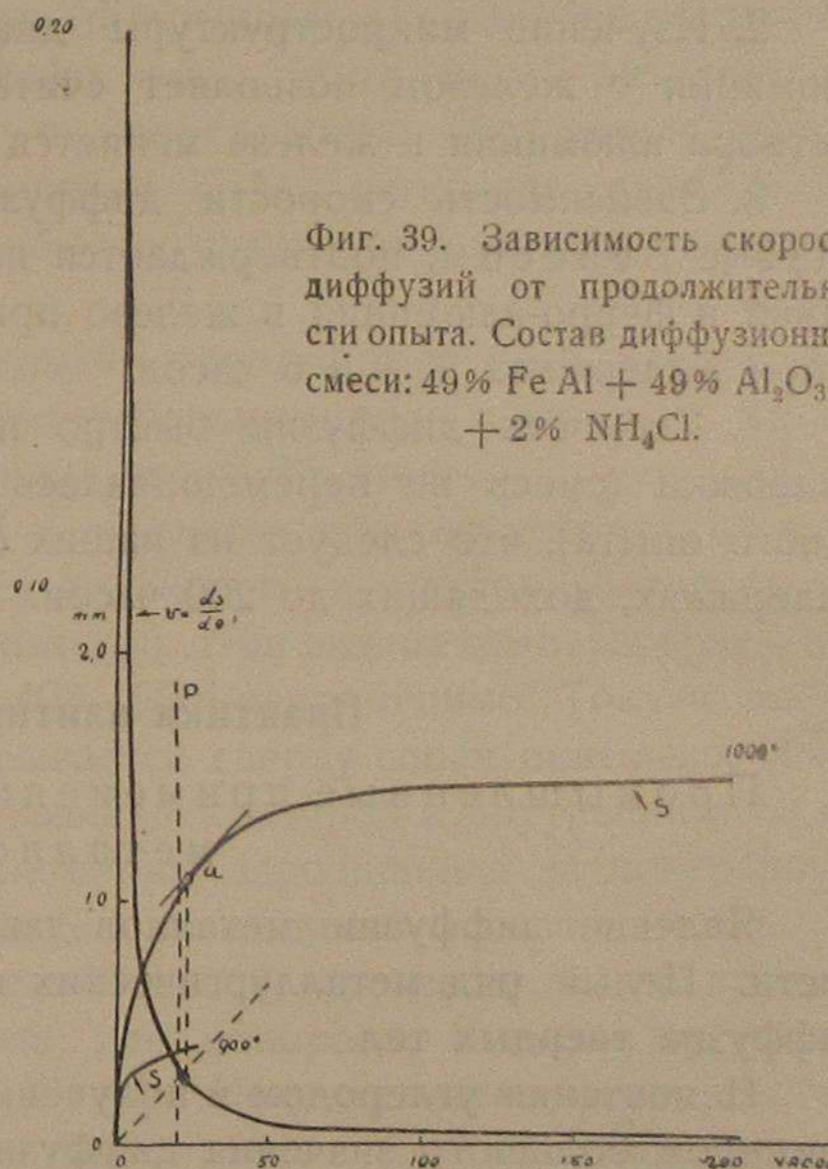
Рассматривая влияние температуры на скорость диффузии, мы должны были указать на влияние продолжительности опыта (времени) на скорость диффузии. Диаграмма фиг. 38 показывает, что с удлинением времени выдержки, при условии неподвижности и неизменяемости смеси, средняя скорость диффузии падает.

В следующей таблице приводим средние скорости диффузии при различных продолжительностях опыта от 2 до 200 часов.

Таблица 3.

Средняя скорость диффузии мм/час, при различной продолжительности опытов.

| Время выдержки час. | 49% FeAl + 49% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2% NH <sub>4</sub> Cl |        |
|---------------------|---|--------|
|                     | 1 000°  | 900°   |
| 2                   | 0,21  | —      |
| 4                   | 0,15  | 0,065  |
| 6                   | 0,113   | 0,051  |
| 25                  | 0,036   | 0,0156 |
| 50                  | 0,027   | —      |
| 200                 | 0,0075  | —      |



Фиг. 39. Зависимость скорости диффузии от продолжительности опыта. Состав диффузионной смеси: 49% Fe-Al + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl.

Для определения истинной скорости диффузии в различные моменты мы применили метод графического определения.

На фиг. 39 изображено изменение глубины диффузионной зоны со временем—кривой  $S$ . Скорость есть первая производная пути  $S$  по времени  $\theta — v = \frac{dS}{dt}$ , т.е., геометрически, это есть тангенс угла, образованного касательной в данной точке с осью  $X$ -ов. Графическое определение изменения тангенса угла с изменением времени (ось  $X$ -ов) проделано нами на фиг. 39. Пример построения приведен на этой фигуре для точки  $a$ , кривой  $S$ . В виду элементарности и общеизвестности применяемого построения, не останавливаемся на нем подробно. Фиг. 39 указывает на быстрое падение скорости диффузии с увели-

чением времени выдержки (кривая  $\nu$ ). Кривая изменения глубины диффузии со временем при  $900^\circ$  показывает, что падение скорости диффузии со временем при этой температуре происходит гораздо быстрее, чем при  $1000^\circ$ . Такого рода зависимость находится в полном соответствии с данными изучения изменения скорости с изменением температуры.

#### Общие выводы.

На основании опытов этой главы можно сделать следующие общие заключения.

1. Взаимодействие алюминия с железом при  $800^\circ\text{C}$  и выше происходит путем растворения последнего в алюминии, с образованием фазы  $\delta\eta$  и диффузии, образовавшейся составляющей в железо.

2. Изучение микроструктуры диффузионных слоев и сплавов алюминия с железом позволяет считать, что концентрация твердого раствора алюминия в железе меняется с температурой.

3. Зависимость скорости диффузии от температуры, указанная впервые Вейссом, подтверждается нашими опытами диффузии алюминия и ферро-алюминия в железо при температурах от  $800^\circ$  до  $1100^\circ$  и при выдержках 2, 4 и 6 часов.

4. Скорость диффузии быстро падает с увеличением времени выдержки (смесь не перемешивалась и не заменялась во все время одного опыта), что следует из наших опытов при  $t 1000^\circ$  и  $900^\circ$  и при выдержках, доходящих до 200 часов.

#### Практика алитирования.

Промышленные применения явления диффузии металлов.

Явление диффузии металлов давно используется в промышленности. Целый ряд металлургических процессов основан на взаимной диффузии твердых тел.

Цементация углеродом и получение ковкого чугуна могут служить примером большого значения диффузии в технике металлургического производства.

Особенно последнее время богато новыми открытиями в области применения явления диффузии в практике металлургических производств. Хромирование, алитирование и азотирование дают возможность получить кислотоупорные, огнестойкие и твердые поверхности изделий на наиболее распространенном металле—железе.

Получение огнестойких изделий давно являлось проблемой, поставленной перед наукой. Большое количество самых разнообразных изделий подвергается воздействию высоких температур и горячих газов.

Части печей, перегонные приборы, цементационные ящики, части моторов, предохранительные чехлы для термометров, колосники, муфеля— вот неполный список этих изделий.

Решение вопроса возможно двумя путями: или полностью готовить изделия из огнестойкого сплава или только поверхность получать огнеупорной, а все изделия готовить из более дешевого металла. Оба пути нашли свое развитие. Мы знаем огнестойкие сплавы—нихромы, но нам также известны способы получения огнестойкой поверхности—алитирование.

Исторически—первые сведения о процессе алитирования можно найти в патентных американских заявках 1911 и 1913 г. г.

В настоящее время, как указывает Курно<sup>1)</sup>, имеются следующие промышленные способы покрытия стальных изделий алюминием.

1. Покрытие погружением (dip-process) состоит в погружении стального изделия в алюминиевую ванну. Этот способ не дает хороших результатов. Во-первых, на поверхности образуется хрупкий слой твердого раствора соединения  $\text{FeAl}_3$ , легко отскакивающий и, во-вторых, алюминиевая ванна быстро приходит в негодность, растворяя железо.

2. Электролитическое покрытие производится погружением изделия, служащего катодом в расплавленную соль алюминия. Способ этот неудобен по той же причине, что и dip-process.

3. Способ Шоопа состоит в покрытии поверхности тонкой пленкой алюминия, разбрызгиванием последнего в жидком состоянии при помощи специального пульверизатора. При низких температурах—предохранение хорошее, но выше  $400\text{--}500^\circ$  неприменимо. Тонкая пленка разбрызганного алюминия покрывается сверху слоем окиси алюминия, достаточно пористой и пропускающей кислород к внутренним частям изделия. Кроме того, слой алюминия, находящийся на поверхности, не связан с основной массой, легко отскакивает и отваливается.

4. Калоризация (американский способ) производится во вращающихся печах, в атмосфере азота или водорода, в смеси, состоящей из  $49\%$  Al,  $49\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $2\%$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Недостатками этого способа являются: хрупкость поверхностного слоя, состоящего из твердого раствора  $\text{FeAl}_3$ , сложность операций, аппаратуры и дороговизна применяющегося алюминиевого порошка, который приходится часто менять.

5. Покрытие по способу Мартина газообразным методом состоит в нагревании обрабатываемого предмета в атмосфере хлористого алюминия при  $t 900^\circ\text{--}1000^\circ$ . Газообразный хлористый алюминий получается нагреванием при  $600^\circ$  смеси  $45\%$  алюминия,  $45\%$  окиси алюминия и  $10\%$  хлористого алюминия. На поверхности железного

<sup>1)</sup> M. J. Cournot. Rev. de Met. 23, 1926, 219.

предмета идет реакция  $\text{Fe} + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_3 + \text{Al}$ . Получающийся на поверхности алюминий диффундирует внутрь изделия. Недостатками этого способа будут опять-таки применение порошка алюминия, невозможность получения глубокого слоя и сложность аппаратуры.

6. Способ покрытия Мекера состоит в применении диффузионной смеси из ферро-алюминия (состава, отвечающего соединению  $\text{FeAl}_3$ ) с 0,5% хлористого аммония. Обработка производится в цементационных ящиках при температуре  $900^\circ - 1000^\circ$  в обычных печах. Применяющийся ферро-алюминий очень удобен, так как он хрупкий и легко рассыпается в порошок. Слой при алитировании этим способом можно получить любой толщины.

Из шести указанных способов лишь три последних заслуживают внимания и детального исследования. Сравнительное исследование способов—американского, Мартина и Мекера является целью настоящей части нашей работы.

Промышленное значение алитирования видно из следующих данных А. Фри<sup>1)</sup> об увеличении стойкости алитированных изделий по сравнению с неалитированными:

|                        |              |
|------------------------|--------------|
| до $850^\circ\text{C}$ | в 50—20 раз, |
| „ $900^\circ\text{C}$  | „ 15—10 „    |
| „ $1000^\circ\text{C}$ | „ 8—6 „      |
| „ $1100^\circ\text{C}$ | „ 4 раза,    |
| „ $1200^\circ\text{C}$ | „ 3 „        |

Считая (по данным А. Фри) повышение стоимости изделий при алитировании в 2—5 раз, можно с выгодой применять алитированные изделия до  $t 1000^\circ\text{C}$ .

Необходимость распространения этого нового вида предохранения железных изделий от окисления не вызывает сомнения. Для промышленной постановки процесса алитирования необходим целый ряд количественных данных, получить которые опытным путем также является нашей задачей.

#### Алитирование порошком алюминия.

Американский метод алитирования (калоризации) в порошке алюминия в смеси с глиноземом и нашатырем—самый старый и самый распространенный в Америке.

Подробное исследование этого способа покрытия стальных изделий алюминием произведено Е. Д. Мартином<sup>2)</sup> в 1924 г.

Исследователь изучил влияние различных факторов на процесс калоризации. Им были сделаны опыты без пропуска струи водо-

<sup>1)</sup> A. d. Fry. Kruppsche Monatshefte, Februar 1925.

<sup>2)</sup> Ed. D. Martin. Contribution à l'étude du revêtement des métaux par des métaux ou alliages métalliques. Диссерт., см. Cournot. Rev. de Met. 22, 1925, 139.

рода с необезжиренным алюминиевым порошком; с алюминиевым порошком, обезжиренным в эфире; с алюминием в виде зерен; с одной обезвоженной мелкой окисью алюминия; с одним хлористым аммонием; смесью алюминия и порошка хлористого аммония в различных пропорциях, в тех же смесях, заменив порошок алюминия зернистым алюминием; в смесях, содержащих алюминий, глинозем и хлористый аммоний в различных пропорциях и в различном виде: в тех же смесях, но без нашатыря.

Другая серия опытов была проделана в струе водорода. Опыты сводились к ряду уже перечисленных выше, но с меньшим числом изменений. Все опыты производились при  $875^\circ$  в течение одного часа.

Результаты опытов сводятся к следующему: лучшее покрытие получается со смесями, содержащими все три компонента; при отсутствии алюминия—покрытия не получается; алюминий в порошке дает более глубокое покрытие, чем в зернах; окись алюминия мешает порошку алюминия коагулировать при температуре  $875^\circ$ , т.-е. выше температуры плавления; окись алюминия должна быть обожжена; хлористый алюминий, во-первых, вытесняет воздух из реакционной камеры, во-вторых, очищает поверхность железного предмета и, в третьих, служит передатчиком алюминия на железную поверхность по реакции  $\text{Fe} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{Al}$ ; водород очищает поверхность железа и поддерживает восстановительную атмосферу, применение водорода вместе с нашатырем делается излишним, если процесс ведется в сосуде, позволяющем газам выходить, но не проникаемому для наружного воздуха. Состав алитирующей смеси имеет большое значение; так, можно усилить диффузию, взяв 150% по весу алюминия по отношению к окиси алюминия, при дальнейшем увеличении алюминия получается пористая поверхность; количество хлористого аммония определяется размерами рабочего пространства, оно не должно превышать 10—12%, иначе покрытие происходит неправильно.

Наилучший состав смеси, по мнению Мартина: алюминия—50%, окиси алюминия—45% и нашатыря—5%.

Получающийся предохранительный слой состоит из двух зон: наружная—пористая, различной толщины (в среднем 0,8 мм, после 1 часа выдержки при  $875^\circ$ ), внутренняя—очень тонкая, не пористая, толщиной около 0,01—0,02 мм. Исследователь предполагает, что наружный слой представляет из себя твердый раствор  $\text{FeAl}_2$  и  $\text{FeAl}_3$  (диаграмма Гюртлера), а внутренний—твердый раствор алюминия в железе. Для предохранения от окисления большое значение имеет второй слой твердого раствора алюминия в железе. Опыты Н. А. Мин-

<sup>1)</sup> См. дальше—покрытие газообразным хлористым алюминием.

кевича<sup>1)</sup> не вносят каких-либо существенных изменений и дополнений в исследования Е. Мартина. Опыты производились с четырьмя сортами стали: двух углеродистых (0,1% и 0,40% С), одной хромониккель-ванадиевой (0,22% С; 1,0% Cr; 4,5% Ni; 0,2% V) и быстрорежущей (0,6% С; 4% Cr; 15% W; 0,2% V). Образцы с алитирующей смесью помещались в стальные трубы, завинчивающиеся с концов пробками и замазывающиеся графито-шамотовой обмазкой.

Наиболее интересными являются опыты влияния состава смеси, показывающие, что увеличение содержания хлористого аммония до 10% благоприятно сказывается на процессе алитирования. Введение в смесь (53% Al—пудры; 40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5% NH<sub>4</sub>Cl) 2% нафталина также повышает глубину диффузии. Все четыре стали могут быть покрыты алюминием американским способом, но глубина покрытия зависит в значительной мере от состава стали. Наилучшие результаты дало железо, далее идет углеродистая сталь и затем уже обе специальные. В остальном опыты не позволяют сделать каких-либо определенных выводов.

Задачей нашего исследования являлось установить количественное значение факторов, влияющих на процесс алитирования американским методом (калоризация) и сравнить его количественно с другими методами алитирования, применяющимися в промышленности.

#### Исходные материалы и применявшиеся установки.

Исходным материалом нам служила мягкая сталь, содержащая по анализу: С—0,15%; Mn—0,46%; Si—0,01%; S—0,06%; P—0,046% в виде цилиндрических образцов длиной 60 мм и диаметром 8 мм.

В состав диффузионной алитирующей смеси входили: 1) алюминий, содержащий Fe—0,25%; Si—0,22%; Cu—0,09%; Al (по разности)—99,44%; Al (прямое определение)—99,63%; 2) окись алюминия (прокаленная)—химически чистая и 3) нашатырь (NH<sub>4</sub>Cl)—также химически чистый.

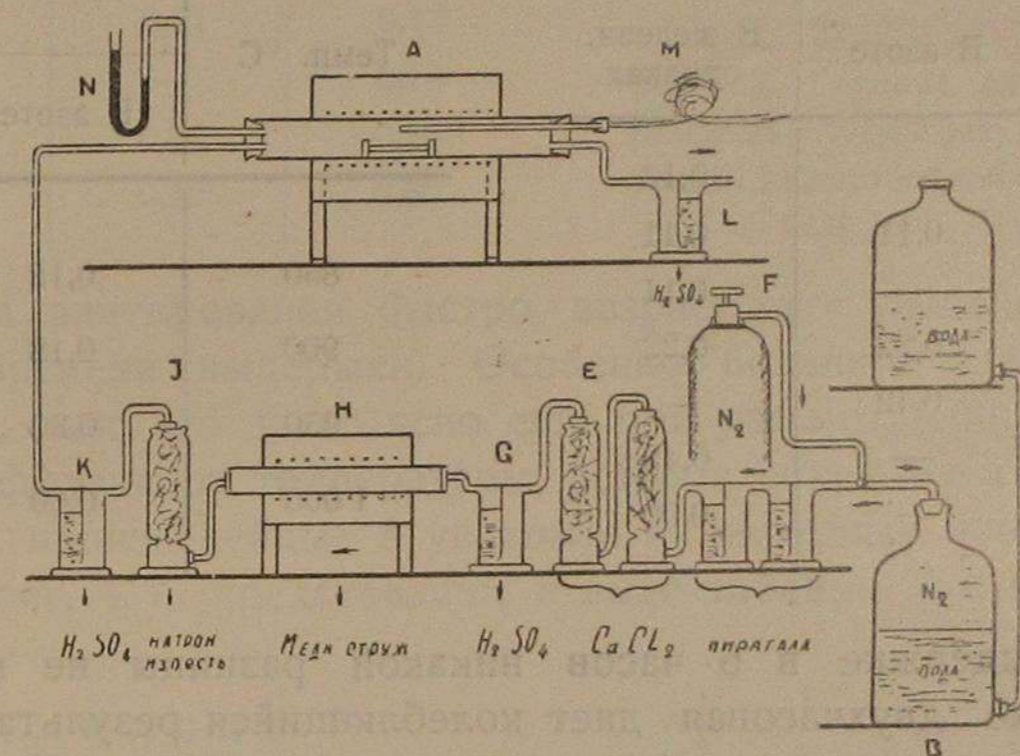
Процесс алитирования велся в двух различных установках: первая позволяла проводить процесс в атмосфере инертного газа—азота, во второй—предохранял от окисления слой железных опилок, которыми окружалась трубка, служащая для помещения образца в диффузионной смеси.

Второй способ предохранения от кислорода воздуха был испробован с целью приблизиться к возможности вести процесс в заводских условиях, без атмосферы инертного газа.

Первая из установок с атмосферой инертного газа изображена на фиг. 40.

<sup>1)</sup> Н. А. Минкевич. Вестник Металлопромышленности. 1927, № 78, 55.

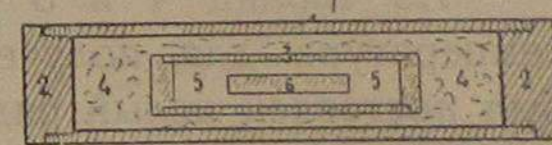
А—трубчатая печь сопротивления, с платиновой обмоткой, в которой находится образец в диффузионной смеси; температура измеряется платино-платинородиевой термопарой; через печь пропускается азот, выходящий через склянку Тищенко L в вытяжной шкаф; до попадания в печь азот предварительно очищается и сушится, проходя из бутылки B через склянки Тищенко D с пирогаллолом, колонки E с хлористым кальцием, склянку Тищенко G с серной кислотой, печь сопротивления H с медной стружкой, нагретой до 600°—700°, колонку с натронной известью I и склянку Тищенко K с серной кислотой.



Фиг. 40. Установка для алитирования в азоте.

Азот применялся продажный из баллона F, из которого газ предварительно напускался в бутылку B для регулировки давления и скорости при помощи бутылки C. Давление в печи измерялось при помощи открытого ртутного манометра N.

Упаковка в железных опилках изображена на фиг. 41, где: 1—наружный цилиндр; 2—пробки наружного цилиндра с винтовой нарезкой; 3—внутренний цилиндр; 4—железные опилки; 5—диффузионная алитирующая смесь; 6—стальной образец (алитирующийся). В таком виде упаковка помещалась в обычную платиновую печь сопротивления и нагревалась до намеченной температуры, выдерживалась необходимое время и охлаждалась с печью.



Фиг. 41. Упаковка в железных опилках.

Прежде всего, мы сравним алитирование американским способом в атмосфере азота и в упаковке из железных опилок.

Опыты были произведены при различных температурах в пределах от 800° до 1100° и при выдержках в 2 и 6 часов. Состав смеси

был обычно применяющийся в американском способе: 49% Al—по-  
рошка, 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2% NH<sub>4</sub>Cl. Полученные результаты представлены  
в таблицах 4 и 5.

Таблица 4.

Состав смеси:  
49% Al + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl.  
Выдержка 2 часа.

| Темп. °С | Глубина алитирования<br>в мм |                      |
|----------|------------------------------|----------------------|
|          | В азоте                      | В железн.<br>опилках |
| 800      | —                            | 0,10                 |
| 850      | 0,11                         | 0,11                 |
| 900      | —                            | 0,11                 |
| 950      | 0,22                         | 0,22                 |
| 1 000    | 0,42                         | —                    |
| 1 050    | —                            | 0,42                 |
| 1 100    | —                            | 0,90                 |

Таблица 5.

Состав смеси:  
49% Al + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl.  
Выдержка 6 часов.

| Темп. °С | Глубина алитирования<br>в мм |                      |
|----------|------------------------------|----------------------|
|          | В азоте                      | В железн.<br>опилках |
| 850      | 0,12                         | 0,12                 |
| 900      | 0,18                         | 0,18                 |
| 950      | 0,30                         | 0,30                 |
| 1 000    | 0,60                         | 0,60                 |

При выдержке в 6 часов никакой разницы не наблюдается.  
Выдержка же двухчасовая дает колеблющийся результат. Понятно,  
что в первые моменты диффузии особенно большое значение имеют  
явления, происходящие на поверхности соприкосновения металлов  
и именно в это время будет влиять кислород, находящийся во вну-  
треннем цилиндре среди диффузионной смеси. Применение инерт-  
ного газа для практических целей можно избежать, применяя, лишь,  
достаточно плотную упаковку для предохранения от кислорода  
воздуха.

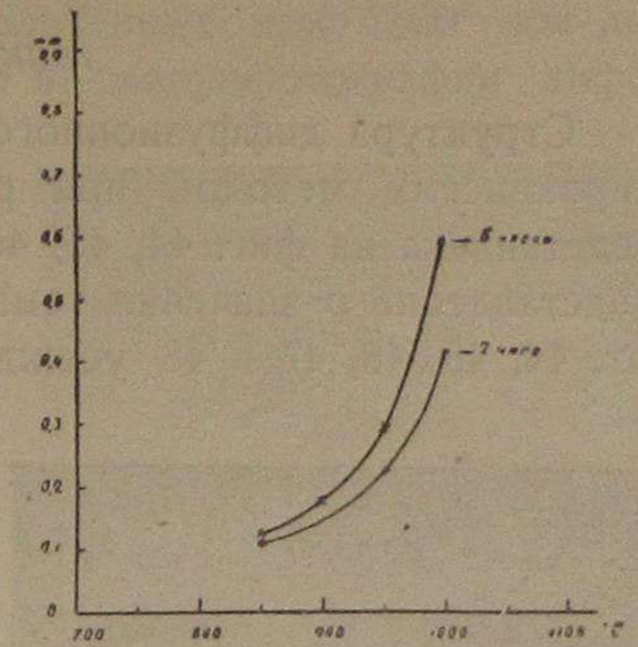
*Влияние температуры и выдержки.*

Из таблиц 4 и 5 уже видно, какое большое значение имеет  
температура для получения большой глубины алитирования. Нами  
был поставлен целый ряд опытов для выяснения влияния температуры  
и времени выдержки на процесс алитирования по американскому  
методу. Состав смеси был выбран обычный для этого способа алити-  
рования: 49% Al + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl. Время выдержки применя-  
лось в 2, 4 и 6 часов, а температура колебалась в пределах от 800°  
до 1 100°. В большинстве случаев алитирование велось, как в инерт-  
ном газе (азоте), так и в упаковке из железных опилок. Полученные  
результаты представлены нами в виде численных таблиц и в виде  
диаграммы (фиг. 42).

Таблица 6.

Состав смеси:  
Al—49%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—49%; NH<sub>4</sub>Cl—2%.  
Газовая среда—азот.

| Темп. °С | Глубина алитирования<br>в мм |             |
|----------|------------------------------|-------------|
|          | В теч. 2 ч.                  | В теч. 6 ч. |
| 850      | 0,11                         | 0,12        |
| 900      | —                            | 0,18        |
| 950      | 0,22                         | 0,33        |
| 1 000    | 0,42                         | 0,60        |



Фиг. 42. Глубина алитирования при  
различной температуре (таблица 6).  
Состав диффузионной смеси: 49% Al +  
+ 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl.

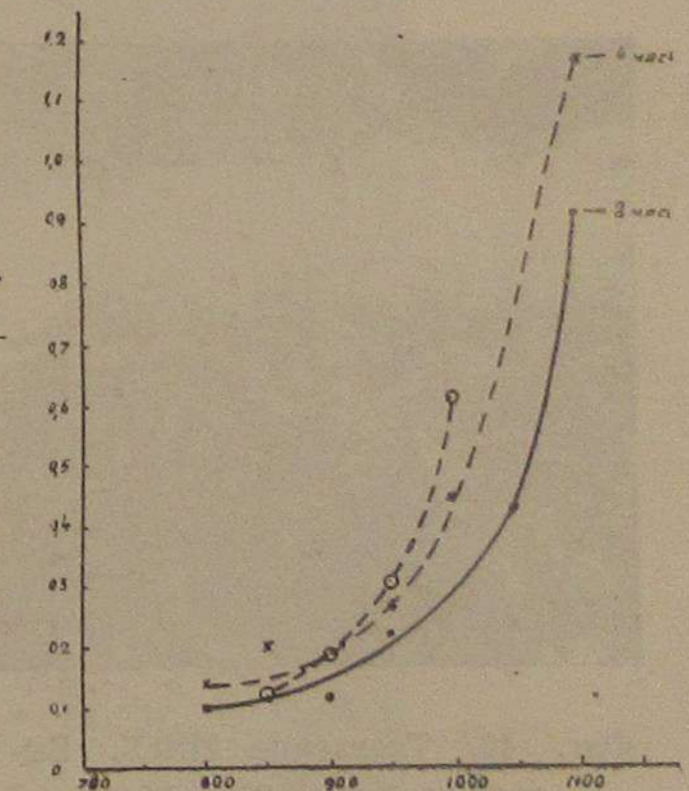
Глубина алитирования быстро возрастает с увеличением темпе-  
ратуры и времени выдержки. Особенно большое значение имеет  
температура, как это было ясно еще при рассмотрении зависимости  
скорости диффузии от температуры, установленной Вейссом.

Опыты, произведенные в упаковке из железных опилок (изобра-  
женной на фиг. 41), представлены в виде таблицы 7 и на диаграмме  
фиг. 43.

Таблица 7.

Состав смеси:  
49% Al + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl.  
Упаковка из железных опилок.

| Темп. °С | Глубина алитирования в мм |             |             |
|----------|---------------------------|-------------|-------------|
|          | В теч. 2 ч.               | В теч. 4 ч. | В теч. 6 ч. |
| 800      | 0,10                      | 0,14        | —           |
| 850      | 0,11                      | 0,20        | 0,12        |
| 900      | 0,11                      | 0,18        | 0,18        |
| 950      | 0,22                      | 0,26        | 0,30        |
| 1 000    | —                         | 0,44        | 0,60        |
| 1 050    | 0,42                      | —           | —           |
| 1 100    | 0,90                      | 1,15        | —           |



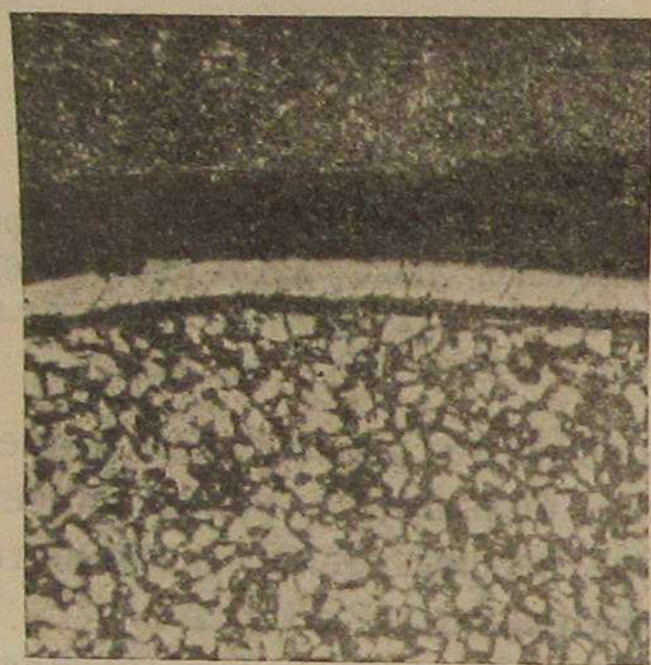
Фиг. 43. Глубина алитирования при раз-  
личной температуре (таблица 7).

При алитировании в упаковке из железных опилок результаты  
получаются более колеблющиеся, чем в атмосфере инертного газа,  
особенно при температуре ниже 900° и при выдержке меньше 4 часов.  
Объяснение этого явления уже дано нами выше при опытах, выясняю-  
щих влияние атмосферы на процесс алитирования.

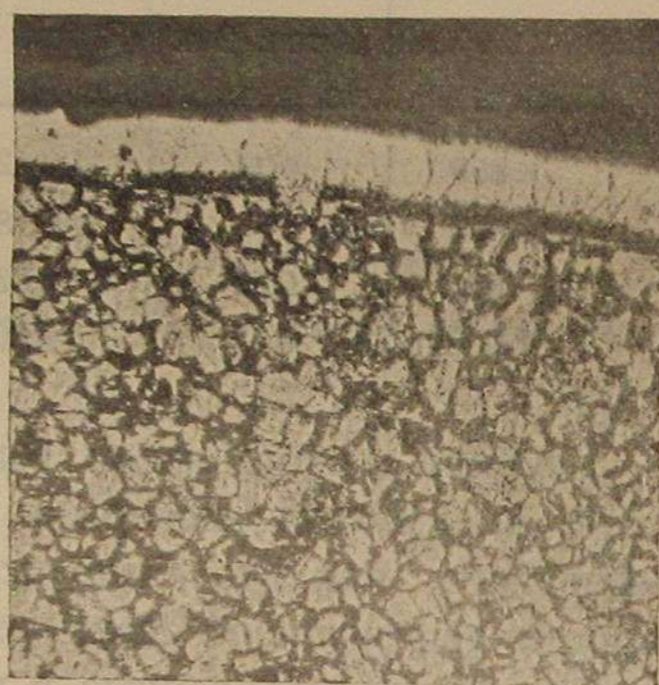


*Микроструктура.*

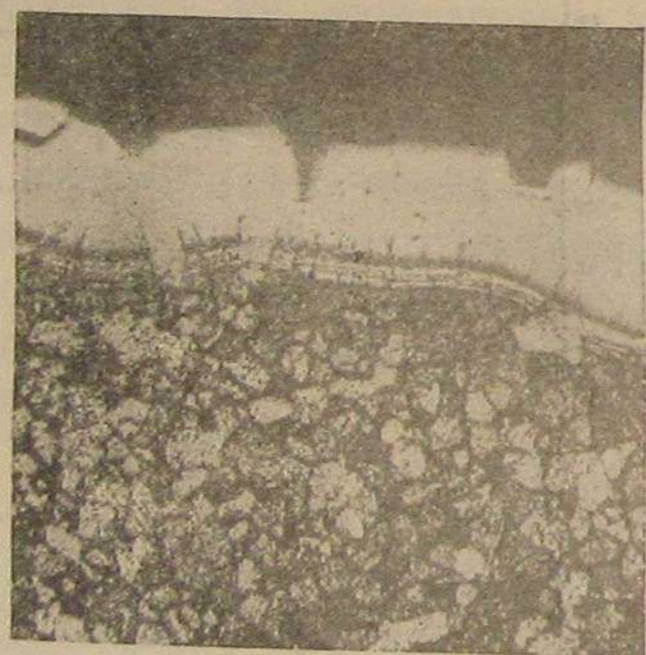
Структура диффузионного слоя, получающаяся при алитировании американским методом при различных температурах и выдержках, представлена на фиг. 44, 45, 46, 47, 48 и 49. Микрофотографии дают представление о значении температуры при алитировании. Сравнение фот. 44, 45, 46, 47 и 48 убеждает нас в том, что при температурах



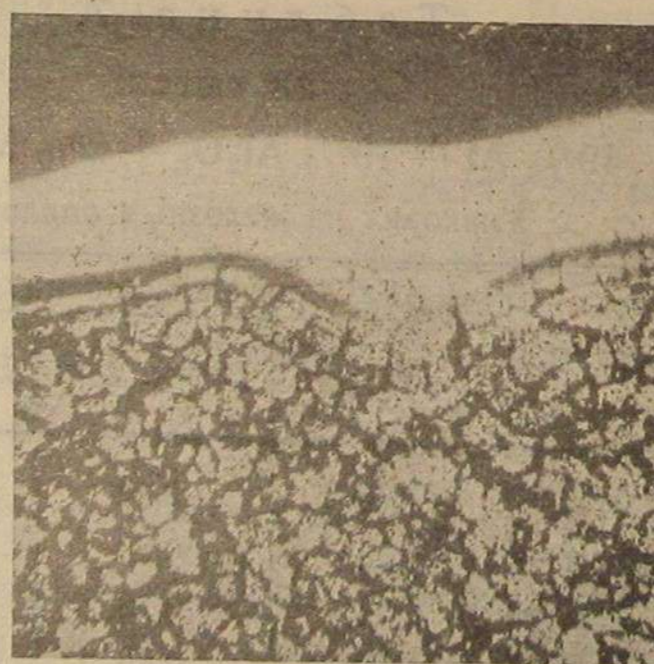
Фиг. 44. Травление  $\text{HNO}_3$ . Выдержка 4 часа  $800^\circ$ .  $\times 60$ .



Фиг. 45. Травление  $\text{HNO}_3$ . Выдержка 4 часа  $850^\circ$ .  $\times 60$ .



Фиг. 46. Травление  $\text{HNO}_3$ . Выдержка 4 часа  $900^\circ$ .  $\times 60$ .

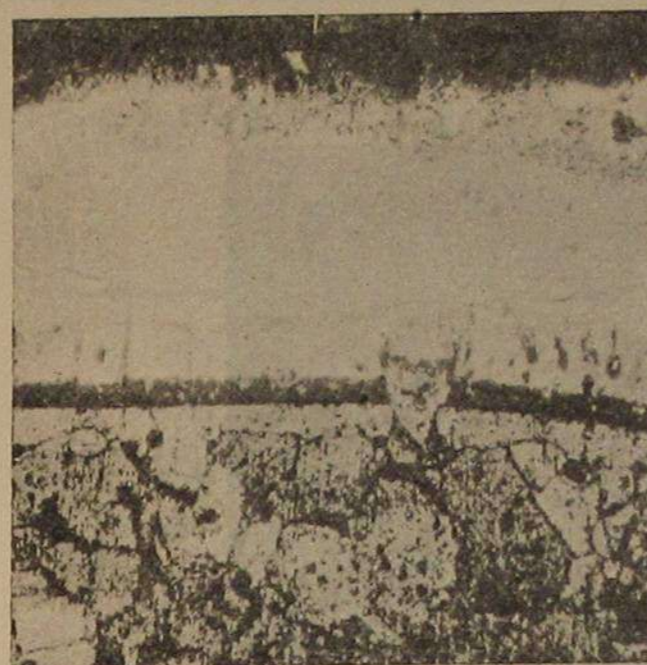


Фиг. 47. Травление  $\text{HNO}_3$ . Выдержка 4 часа  $950^\circ$ .  $\times 60$ .

от  $800$  до  $1000^\circ$  характер алитированного слоя остается неизменным. Видна лишь ярко белая полоса диффузии алюминия в железо, плохо травящаяся азотной кислотой.

Дальнейшее повышение температуры до  $1100^\circ$  резко меняет характер диффузионной зоны. Зона состоит в этом случае из нескольких частей, как видно на микрофотографии фиг. 49.

Для более ясного выявления полученных при  $1100^\circ$  зон диффузии, нами приводятся на фиг. 50 и 51 микрофотографии диффу-

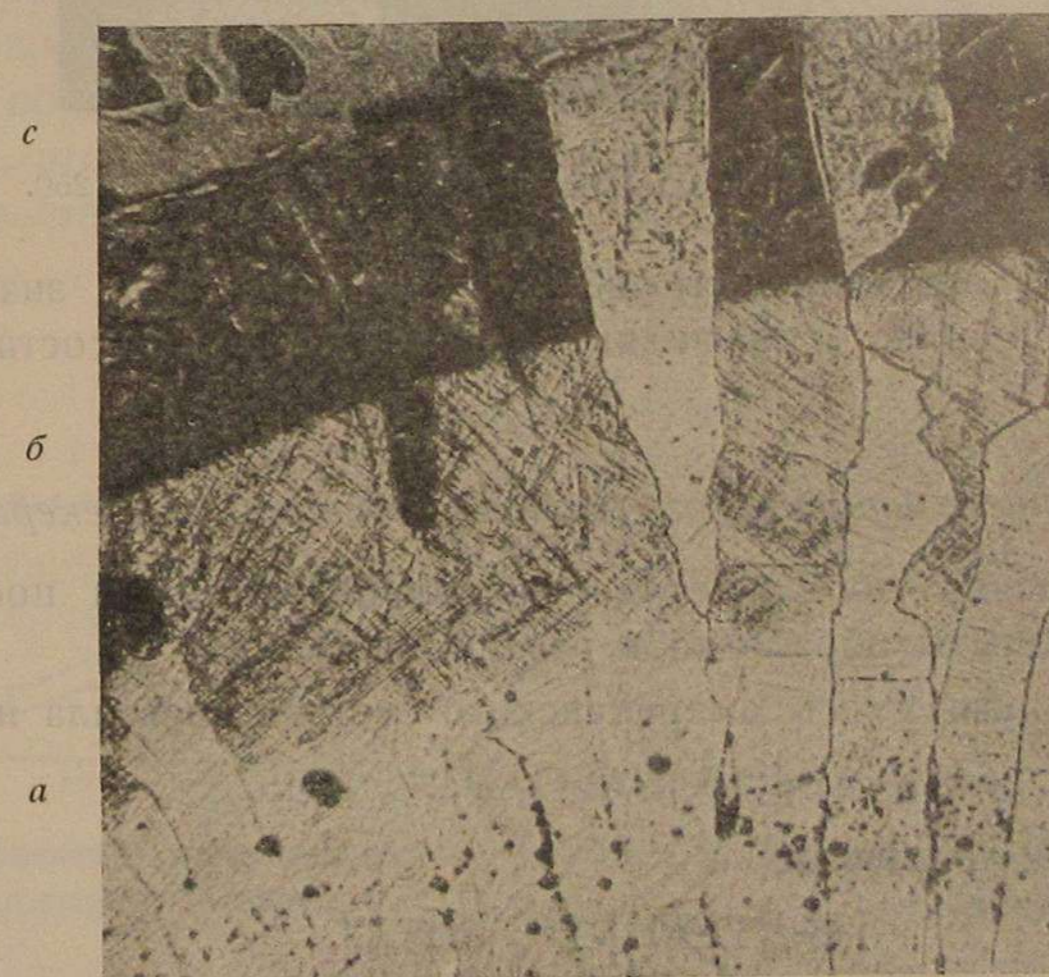


Фиг. 48. Травление  $\text{HNO}_3$ . Выдержка 2 часа  $1000^\circ$ .  $\times 60$ .



Фиг. 49. Травление  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ . Выдержка 2 часа  $1100^\circ$ .  $\times 60$ .

зионного слоя при большем увеличении. На фотографии фиг. 50 видны все три зоны диффузии. Опыты изучения микроструктуры при



Фиг. 50. Травление  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ . Выдержка 2 часа.  $1100^\circ$ .  $\times 130$ .

диффузии алюминия в железо, изложенные нами в первой части настоящего исследования, позволяют без сомнения установить составляющие, полученные нами в настоящем случае. Зона *a* есть твердый

раствор алюминия в железе; зона *b* — насыщенный твердый раствор с выделением игл компонента *B* (диаграмма Гвейера и Филлипса); и, наконец, зона *c* представляет собой эвтектоидную смесь *B* + *C* (диаграмма Гвейера и Филлипса).



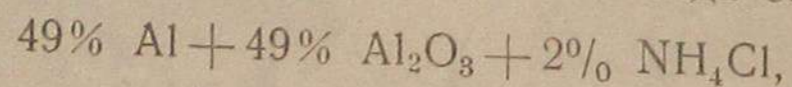
Фиг. 51. Травление  $\text{HNO}_3 + \text{HFe}$ . Выдержка 2 часа  $1100 \times 250$ .

На фиг. 51 представлены те же зоны, но при значительно большем увеличении, где видны хорошо развитые составляющие зон *b* и *c*.

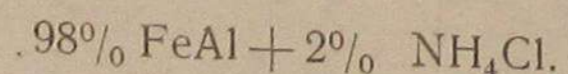
*Сравнение американского метода со способом Мекера.*

Для сравнения обоих методов алитирования были поставлены параллельные опыты обработки в различных смесях.

Диффузионная смесь американского метода состояла из



а смесь Мекера содержала



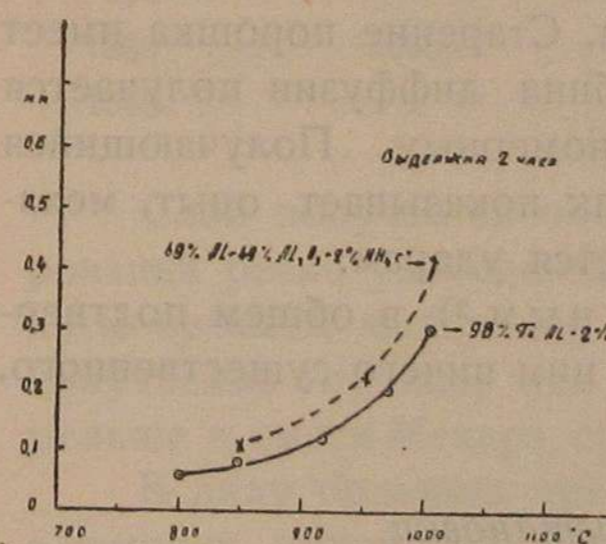
Опыты были произведены в упаковке из железных опилок при выдержке в 4 часа при алитировании по американскому способу и в атмосфере азота при ведении процесса по методу Мекера и при 2-часовой выдержке в американской смеси. Результаты, полученные при различных температурах, представлены в таблице 8 и на диаграммах фиг. 52 и 53.

Таблица 8.

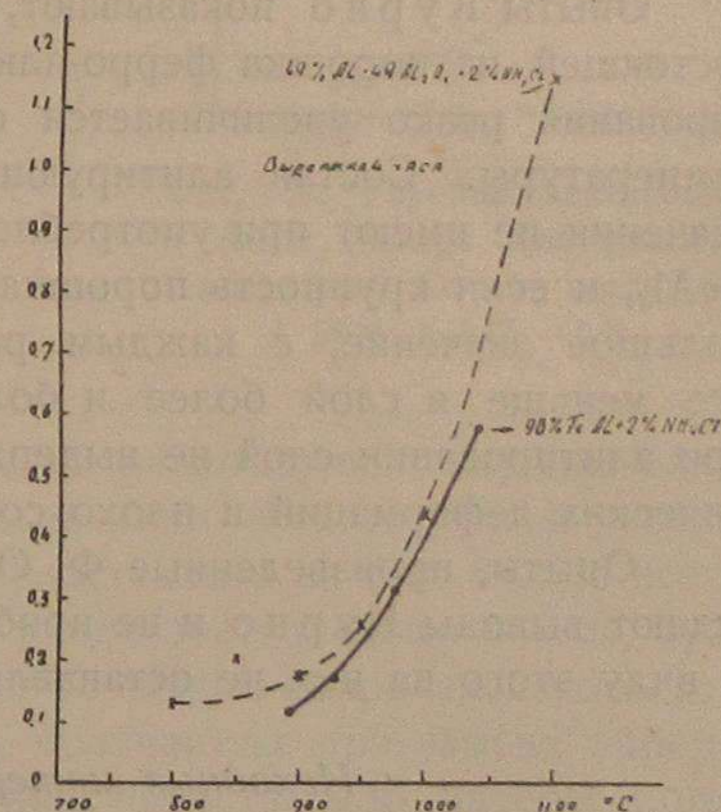
**Сравнение американского способа и метода Мекера.**

| Темп. °C | Глубина алитирования в мм |               |                 |               |
|----------|---------------------------|---------------|-----------------|---------------|
|          | Выдержка 2 час.           |               | Выдержка 4 часа |               |
|          | Метод Мекера              | Метод америк. | Метод Мекера    | Метод америк. |
| 800      | 0,05                      | —             | —               | 0,14          |
| 850      | 0,075                     | 0,11          | —               | 0,20          |
| 900      | 0,120                     | 0,22          | (890°) — 0,12   | 0,18          |
| 950      | 0,200                     | 0,42          | (930°) — 0,18   | 0,26          |
| 1000     | 0,300                     | —             | (975°) — 0,32   | 0,44          |
| 1050     | —                         | —             | (1040°) — 0,58  | —             |
| 1100     | —                         | —             | —               | 1,15          |

Глубина проникновения алюминия в железо при равной выдержке больше в случае алитирования американской смесью. Несмотря на это огромное преимущество способа Мекера, заменяющего дорогостоящий порошок алюминия дешевым порошком ферро-алюминия, заставляет обратить особенное внимание на этот метод покрытия алюминием стальных изделий.



Фиг. 52. Сравнение американского метода и способа Мекера.



Фиг. 53. Сравнение американского метода и способа Мекера.

*Выводы.*

На основании произведенного нами изучения американского метода алитирования можно сделать следующие выводы.

1. Алитирование американским методом можно вести не только в атмосфере инертного газа, но и в плотной упаковке из железных опилок.

2. Особенно быстро глубина алитирования возрастает с повышением температуры. Наиболее удобной является температура 900 — 1000°.

При алитировании ниже 1100° образуется лишь твердый раствор алюминия в железе, при более высокой температуре появляются железно-алюминиевый эвтектоид.

4. Американский способ алитирования дает большую глубину при одинаковой выдержке сравнительно с алитированием в смеси Мекера.

#### Алитирование порошком ферро-алюминия.

Способ алитирования в порошке ферро-алюминия впервые был предложен Мекером, а описан и исследован Курно<sup>1)</sup> в 1926 г.

Исследования Курно касались влияния температуры в пределах от 650 — 1050°, времени выдержки в пределах от 1 до 8 часов, старения цементующего порошка в пределах употребления его от одного раза до десяти, состава порошка, его мелкости и состава алитируемой стали.

Методами испытания служили окисляемость и определение механических свойств.

Опыты Курно показывают, что при применении смеси Мекера, состоящей из порошка ферро-алюминия с 0,5% NH<sub>4</sub>Cl, глубина алитирования резко увеличивается с увеличением времени выдержки и температуры. Состав алитирующей смеси и ее мелкость особого значения не имеют при употреблении составов, близких к соединению FeAl<sub>3</sub>, и если крупность порошка не велика. Старение порошка имеет большое значение, с каждым разом глубина диффузии получается все меньше и слой более и более неравномерным. Получающийся при алитировании слой не выдерживает, как показывает опыт, механических деформаций и плохо сопротивляется ударам.

Опыты, произведенные Ф. О. Рыбкиным<sup>2)</sup>, в общем подтверждают выводы Курно и не прибавляют к ним ничего существенного, в виду этого на них не останавливаемся.

#### Исходные материалы и установки.

Алитируемые образцы были изготовлены из той же мягкой стали, что и в опытах алитирования американским способом и такого же размера.

В состав диффузионной смеси входили:

1) Ферро-алюминий трех различных составов, с содержанием железа в I — 45,10%; во II — 40,92% и в III — 34,50%, при чем последний содержал 0,45% С, а в остальных углерод не определялся.

<sup>1)</sup> M. J. Cournot. Rev. de Met. 23, 1926, 219.

<sup>2)</sup> Проф. Н. А. Минкевич. Вестн. Металлопромышл., 7—8, 1927, 55.

Так как все три образца ферро-алюминия готовились в одинаковых условиях в криптольной печи, то можно думать, что содержание углерода и в двух других будет примерно такого же порядка.

2) Окись алюминия и нашатыря те же, что и в предыдущих опытах.

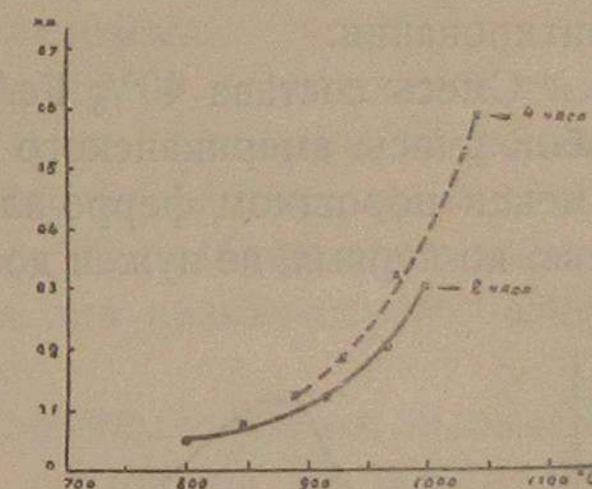
Процесс алитирования велся в атмосфере инертного газа—азота, в установке, изображенной на фиг. 40 и уже нами описанной выше.

#### Влияние температуры и выдержки при алитировании в смеси Мекера.

Алитирование производилось нами в смеси Мекера, имеющей состав 98% FeAl и 2% NH<sub>4</sub>Cl. Полученные результаты алитирования в смеси указанного состава представлены в таблице 9 и на фиг. 54.

Таблица 9.

| Темп. С° | Глубина алитирования в мм |             |
|----------|---------------------------|-------------|
|          | Выдержка 2 ч.             | Выдержка 4. |
| 800      | 0,050                     | —           |
| 845      | 0,075                     | —           |
| 890      | —                         | 0,120       |
| 915      | 0,120                     | —           |
| 930      | —                         | 0,180       |
| 965      | 0,200                     | —           |
| 975      | —                         | 0,32        |
| 1000     | 0,300                     | —           |
| 1040     | —                         | 0,58        |



Фиг. 54. Глубина алитирования в смеси Мекера при различной температуре. Состав смеси: FeAl 98%; NH<sub>4</sub>Cl — 2%.

Слой получается очень плотный и равномерный. Глубина алитирования резко увеличивается с повышением температуры и увеличением времени выдержки, как это представлено на фиг. 54. Но все же получаемая глубина, как показали ранее поставленные опыты, будет меньше в смеси Мекера, сравнительно со смесью американского метода.

В виду больших преимуществ, получаемых при замене порошка алюминия порошком ферро-алюминия, представляло интерес попробовать различные смеси, содержащие ферро-алюминий, с целью добиться скорости алитирования не меньшей, чем в американской смеси и даже по возможности большей.

#### Влияние состава диффузионной смеси.

Для предварительных опытов нами было проведено алитирование в смесях трех составов, указанных в таблице 10, при температуре 1000° при выдержке 4 часа в атмосфере азота. Глубина алитирования при применении одного порошка ферро-алюминия получается очень

колеблющейся; прибавление 2% NH<sub>4</sub>Cl дает более равномерное алитирование, хотя и более низкую глубину проникновения по отношению к максимуму, наблюдавшемуся в порошке 100%.

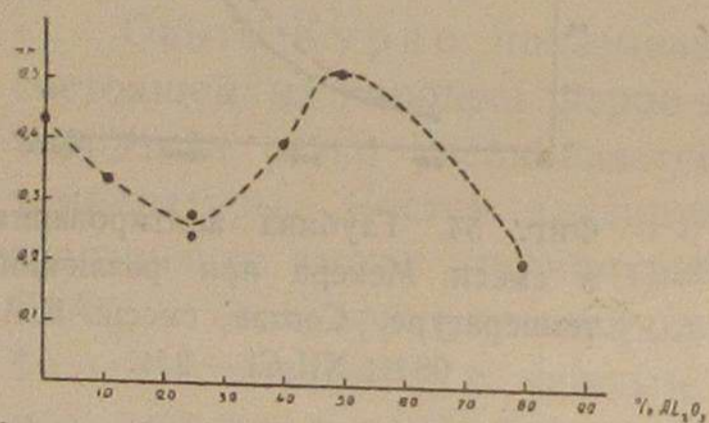
Таблица 10.

Алитирование в различных смесях при 1000° и выдержке 4 часа.

| Состав смеси  | Глубина слоя в мм |
|---|-------------------|
| 100% FeAl . . . . .   | 0 — 0,53          |
| 98% FeAl + 2% NH <sub>4</sub> Cl . . . . .                                      | 0,43              |
| 49% FeAl + 49% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2% NH <sub>4</sub> Cl . . . . . | 0,51              |

Наконец, введение окиси алюминия в смесь повышает глубину алитирования.

Смесь состава 49% FeAl + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl представляет собой смесь американского процесса, в которой порошок алюминия заменен порошком ферро-алюминия. Замена эта дает два преимущества: во-первых, не нужен дорогостоящий порошок алюминия и, во-вторых, глубина алитирования получается больше, так как американская смесь при 1000° и 4 часах выдержки дает глубину проникновения алюминия равной 0,44 мм.



Фиг. 55. Влияние содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на глубину алитирования. Состав смеси: (98-n)% FeAl + n% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl. T — 1000° C. Выдержка 4 часа.

Большой практический интерес представляет зависимость глубины алитирования от количества добавляемой окиси алюминия. Произведенные в этом направлении опыты дали зависимость приведенную в таблице 11 и на диаграмме фиг. 55.

Таблица 11.

Алитирование в смесях, содержащих различное количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1000° в течение 4 часов.

| Состав смеси  | Глубина в мм |
|---|--------------|
| 98% FeAl + 2% NH <sub>4</sub> Cl . . . . .                  | 0,43         |
| 88% " + 2% " + 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 0,33         |
| 73% " + 2% " + 25% " . . . . .                              | 0,27 и 0,23  |
| 58% " + 2% " + 40% " . . . . .                              | 0,39         |
| 49% " + 2% " + 49% " . . . . .                              | 0,51         |
| 18% " + 2% " + 80% " . . . . .                              | 0,20         |

Полученная кривая очень неправильная, вначале имеется понижение глубины диффузии при введении глинозема; понижение достигает некоторого минимума и затем поднимается довольно быстро до максимума, лежащего при 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и затем уже опять начинается падение кривой. Сложный вид кривой заставил нас произвести повторные опыты при тех же составах и дополнительные для окончательной проверки, при чем получилось полное совпадение результатов.

Несколько странный вид кривой объясняется влиянием нескольких факторов одновременно при введении окиси алюминия. Понижение концентрации алитирующего вещества — ферро-алюминия — будет одним фактором, спекание порошка ферро-алюминия — другой немаловажный фактор; наконец, обратная диффузия будет новым фактором, имеющим, по указанию Келлей<sup>1)</sup>, значение при алитировании в смесях, не содержащих глинозема.

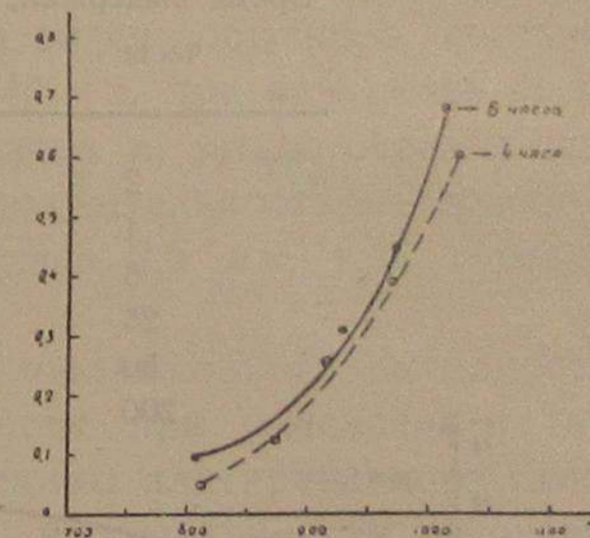
Возможно наличие еще некоторых факторов, в настоящее время нам не известных, так как окончательно роль глинозема в процессе алитирования не выяснена. Во всяком случае, кривая, приведенная на фиг. 55, вполне устанавливает зависимость глубины алитирования от содержания глинозема и дает указания для практического выбора наилучшего состава диффузионной смеси.

Признав, на основании полученных опытных данных, наивыгоднейший состав смеси для алитирования, состоящий из 49% FeAl + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl, мы в дальнейшем изучили влияние температуры, времени выдержки, состава газовой атмосферы и микроструктуру, при работе со смесью данного состава.

*Влияние температуры и выдержки.*

Опыты производились нами в атмосфере инертного газа и в смеси содержащей, как уже было сказано, 49% FeAl + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl. Зависимость глубины алитирования от температуры представлена в табл. 12 и на диаграмме фиг. 56.

Характер кривых, как видим, подобен ранее полученным при алитировании в смесях другого состава, но глубина получается, при той же температуре и выдержке в смеси данного состава, большей. Для выяснения влияния выдержки на глубину алитирования нами были



Фиг. 56. Влияние температуры на глубину алитирования в ферро-алюминии с прибавкой глинозема. Состав смеси: 49% Fe-Al + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl.

<sup>1)</sup> F. C. Kelley. Am. I. M. a. M. E. 1928. Techn. Pub. № 89.

произведены опыты при выдержках, достигающих до 200 часов. Полученные результаты представлены в табл. 13 и на диаграмме фиг. 57.

Таблица 12.

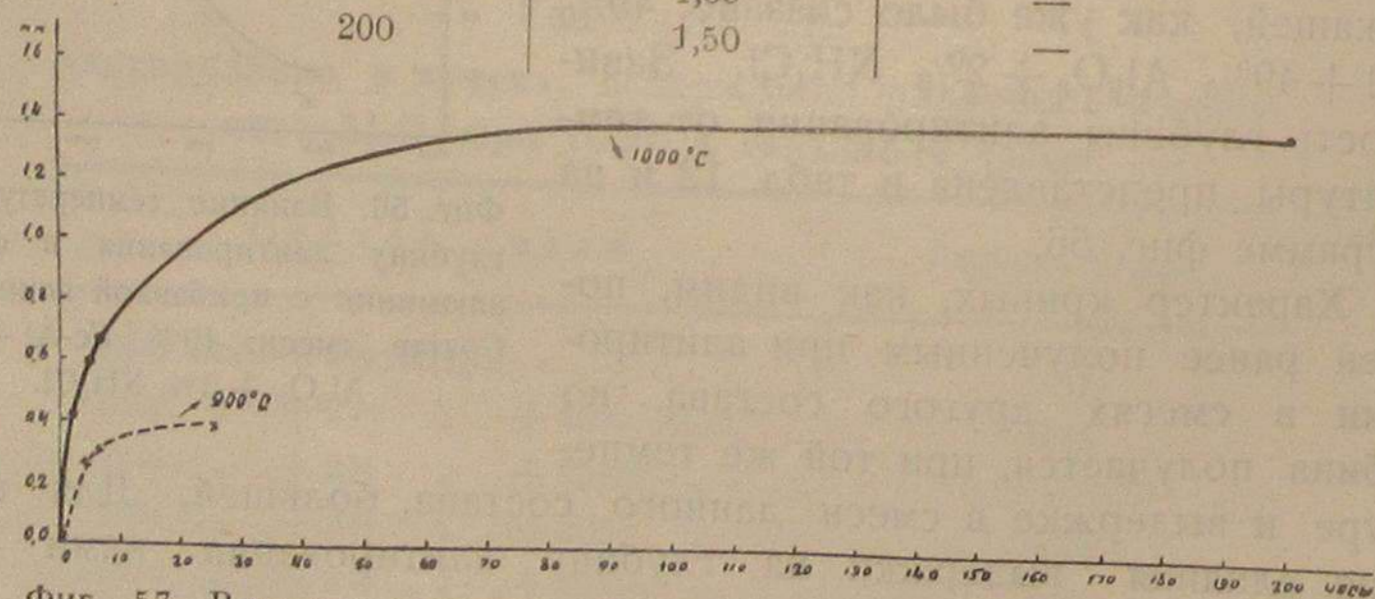
Зависимость глубины алитирования от температуры при алитировании в смеси: 49% FeAl + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1% NH<sub>4</sub>Cl.

| Темп. °C | Глубина алитирования в мм |               |
|----------|---------------------------|---------------|
|          | Выдержка 4 ч.             | Выдержка 6 ч. |
| 805      | —                         | 0,090         |
| 810      | 0,050                     | —             |
| 870      | 0,130                     | 0,150         |
| 910      | 0,264                     | —             |
| 925      | —                         | 0,310         |
| 960      | 0,390                     | —             |
| 965      | —                         | 0,450         |
| 1005     | —                         | 0,680         |
| 1015     | 0,600                     | —             |

Таблица 13.

Влияние выдержки на глубину алитирования в смеси: 49% FeAl + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl при температурах 1000° и 900°.

| Время выдержки, часы | Глубина алитирования в мм |          |
|----------------------|---------------------------|----------|
|                      | при 1000°                 | при 900° |
| 2                    | 0,42                      | —        |
| 4                    | 0,60                      | 0,26     |
| 6                    | 0,68                      | 0,31     |
| 25                   | 0,90                      | 0,39     |
| 50                   | 1,35                      | —        |
| 200                  | 1,50                      | —        |



Фиг. 57. Влияние выдержки на глубины алитирования. Состав смеси: 49% Fe-Al + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl.

Глубина вначале растет очень быстро с увеличением продолжительности опыта, а затем скорость уменьшается.

Практически, следовательно, с наибольшей выгодой процесс идет в первые 50 часов.

Объясняется это истощением смеси вблизи образца, а не общим обеднением порошка, как это видно из таблицы 14, где приведены анализы порошков после различной выдержки при алитировании.

Таблица 14.

Состав алитирующего порошка после различной продолжительности алитирования (в %). Температура 1000°.

|              | Выдержка в часах |       |       |
|--------------|------------------|-------|-------|
|              | 25               | 50    | 200   |
| Fe . . . . . | 24,90            | 25,78 | 27,50 |
| Al . . . . . | 40,51            | 40,39 | 36,90 |

Как видим, хотя порошок и беднеет алюминием при увеличении выдержки, но сравнительно незначительно. Во всяком случае, порошок, содержащий 36,90% Al (после 200-часового опыта), вполне может еще служить в качестве алитирующей смеси.

Проделанный нами опыт со сменной смесью вполне подтверждает предположение о замедлении скорости диффузии из-за обеднения порошка.

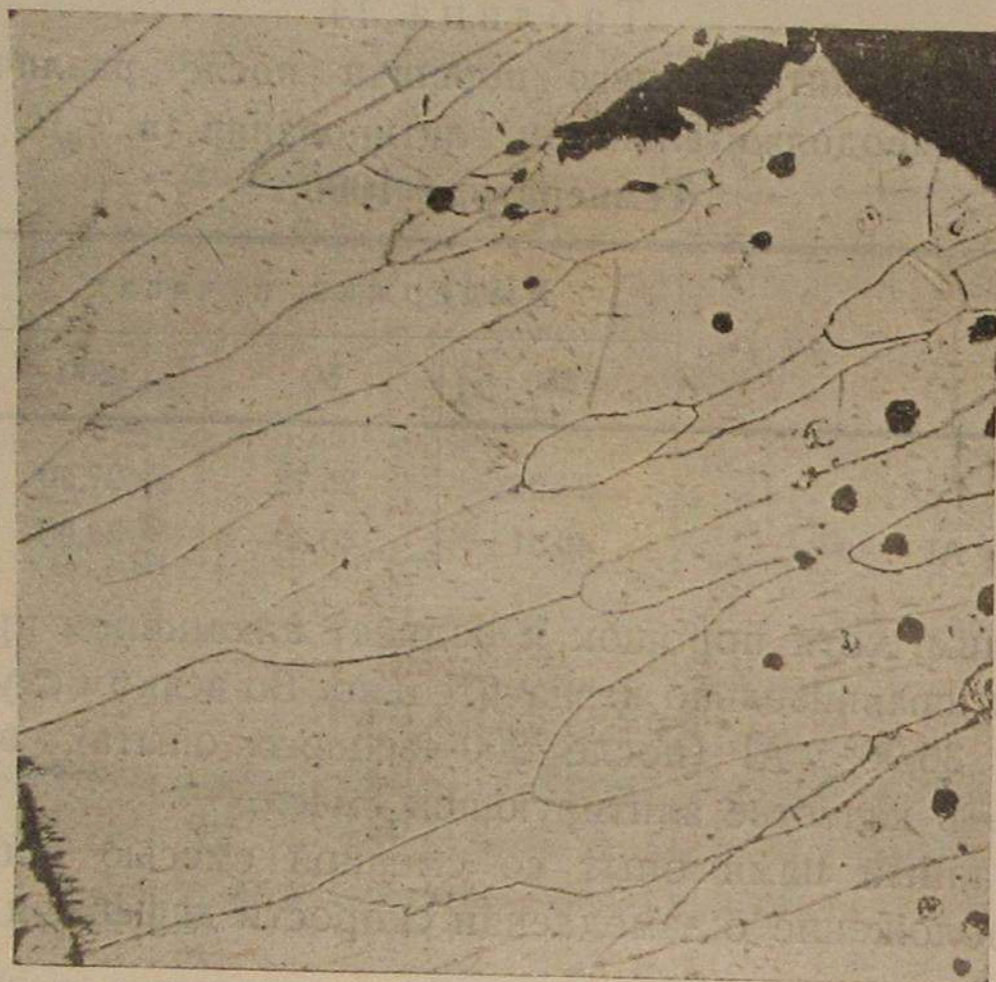
Опыт производился при  $t$  1000° в смеси обычного состава: FeAl : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : NH<sub>4</sub>Cl с отношением 49 : 49 : 2, при чем смесь была сменена через 25 часов, вновь через 25 часов и, затем, образец еще выдерживался 50 часов, так что общая продолжительность выдержки—100 часов, глубина алитирования получилась 2,5 мм, т.-е. гораздо больше, чем без смены смеси.

Так как главным фактором, обуславливающим выгодность применения алитирования, будет стойкость при окислении и так как стойкость эта может зависеть от толщины алитированного слоя, во-первых и от концентрации алюминия на поверхности образца, во-вторых, то, учитывая вторую возможность, приходится выяснить, как растет концентрация на поверхности при увеличении времени выдержки, и как влияет концентрация поверхностного слоя на стойкость против окисления.

Выяснение указанных вопросов требует постановки специального исследования, для практического же решения мы применили более простой способ—испытание образцов, алитированных в течение различного времени, на окисление. Результаты этого испытания приводятся нами в одной из следующих глав.

*Микроструктура.*

При алитировании в смеси Мекера и в предлагаемой смеси, содержащей 49% FeAl + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl, микроструктура получается, как и при алитировании американским методом. Типичная структура вытянутых в направлении диффузии зерен представлена на фотографии фиг. 58.



Фиг. 58. Травлено HNO<sub>3</sub>. Выдержка 20 часов при 1015°. × 72.

Повышение температуры за 1100° вызывает образование новой составляющей—эвтектоида. Фотографии этой структуры не приводим, так как она подобна ранее полученным и приведенным на фиг. 50, и 51.

*Влияние газовой среды.*

Большое неудобство при промышленном ведении процесса алитирования представляет необходимость применения нейтральной газовой атмосферы. Для выяснения возможности устранения этого неудобства нами были поставлены опыты влияния газовой среды на процесс алитирования. Результаты приведены в таблице 15, при чем опыт в азоте проведен в установке, изображенной на фиг. 40, а опыт на воздухе проведен в открытой горизонтальной трубчатой печи. В обоих случаях диффузионная смесь помещалась вместе с образцом в стальную трубку, закрывающуюся огнеупорными крышками.

Таблица 15.

Влияние газовой среды на алитирование в смеси 49% FeAl + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl при температуре 1000° и выдержке 4 часа.

| Состав газовой среды | Глубина алитирования мм |
|----------------------|-------------------------|
| Азот . . . . .       | 0,51                    |
| Воздух . . . . .     | 0,34                    |

Окислительная атмосфера вредно действует на процесс алитирования, замедляя диффузию алюминия в сталь. Структура, получаемая при алитировании на воздухе, представлена фотографией фиг. 59. Отличается она от микроструктуры слоя, полученного при ведении процесса в нейтральной атмосфере, лишь присутствием темной полоски в диффузионном слое, объяснения которой в настоящее время предложить не можем, но которая, несомненно, вызывается кислородом, имеющимся в газовой среде.



Фиг. 59. Травление HNO<sub>3</sub>. Алитировано при доступе воздуха. × 114.

Добавка хлористого аммония, согласно имеющихся в литературе указаний <sup>1)</sup>, призвана вытеснить воздух, могущий быть между зёрнами алитирующего порошка. Для выяснения влияния содержания хлористого аммония, при алитировании на воздухе, на глубину диффузии нами были поставлены опыты, результаты которых приведены в таблице 16. Графическое выражение этой зависимости представлено на фиг. 60, из которой следует, что наибольшую глубину диффузии дает смесь, содержащая 2% нашатыря.

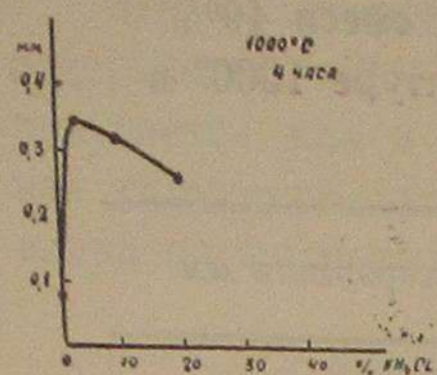
Окончательное решение вопроса о возможности ведения процесса алитирования в отсутствие инертной газовой атмосферы, т.-е. без предохранения алитирующей смеси от кислорода воздуха, придется вынести лишь после испытания алитированных различными способами образцов на окисление.

<sup>1)</sup> M. J. Cournot Rev. de Met. 1925, 22, 139.

Таблица 16.

Влияние содержания  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на глубину алитирования при  $1000^\circ$  и 4 часах в атмосфере воздуха.

| Состав смеси  | Глубина в мм |
|---|--------------|
| 50% FeAl + 50% $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .      | 0,077        |
| 49 " " + 49 " " + 2% $\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . . | 0,34         |
| 45 " " + 45 " " + 10 " " . . . . .                    | 0,31         |
| 40 " " + 40 " " + 20 " " . . . . .                    | 0,25         |



Фиг. 60. Влияние  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на глубину алитирования.

**Выводы.**

Произведенное нами алитирование в смесях, содержащих ферро-алюминий, позволяет установить следующее

1. Наилучшие результаты, в смысле увеличения глубины алитированного слоя, даст смесь, содержащая 49% FeAl + 49%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; кроме того, ее удобство заключается еще в применении ферро-алюминия, легко получаемого в виде порошка.
2. Температурный интервал, наиболее выгодный в смысле получения большей глубины проникновения алюминия в сталь, лежит в пределах  $900^\circ - 1000^\circ$ .
3. При условии перемешивания диффузионной смеси наиболее выгодно течение процесса в первые 50 часов.
4. Микроструктура при алитировании в ферро-алюминии подобна получаемой при ведении процесса в алюминии.
5. Инертная атмосфера оказывает благоприятное действие на процесс, но покрытие алюминием можно вести и при доступе в печь кислорода воздуха. При этом наивыгоднейшее содержание нашатыря в смеси, как показывает опыт, будет 2%.

Алитирование газообразным хлористым алюминием.

Применение реакции  $\text{Fe} + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{Al} + \text{FeCl}_3$  для покрытия железных изделий алюминием было впервые предложено Е. Д. Мартином<sup>1)</sup> в 1924 г. Он же изучил этот способ и установил факторы, обуславливающие его применимость в промышленном масштабе.

Первым опытом, послужившим началом исследований в данной области, было алитирование обычной смесью американского способа в отсутствии непосредственного контакта с обрабатываемым образцом.

Дальнейшие опыты показали, что алитирование в данном случае идет при помощи газа хлористого алюминия по реакции



<sup>1)</sup> М. J. Cournot. Rev. de Mét. 22, 1925, 139.

Реакция эта обратима и при низких температурах идет справа налево, а при высоких — в обратном направлении.

Исследование условий хода процесса газообразного алитирования было произведено Мартином следующим образом: процесс производился в трубке, разделенной пополам, при помощи решетчатой перегородки, в одной половине помещался образец стали, в другой — смесь, состоящая из 45% Al + 45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Обе половины трубы могли нагреваться до разных температур. Опыт, проведенный в указанной установке, показал, что алитирования не получается при выдержке равной одному часу при температуре  $750^\circ$ ; повышение температуры до  $850^\circ$  при той же выдержке дает глубину проникновения алюминия 0,01 мм; при более высокой  $t$   $900^\circ$  удалось получить глубину 0,04 мм. Наиболее применимые температурные условия, по мнению исследователя, это  $1000^\circ$  для образца и  $600^\circ$  для алитировающей смеси. Влияние продолжительности на глубину количественно исследовано не было.

Замена восстановительной атмосферы водорода светильным газом оказалась вполне удачной, так как алитирование при  $1000^\circ$  и выдержке 1 час произошло, дав слой глубиной 0,09 мм. Весьма полезной также оказалась добавка в смесь 2% нафталина для вытеснения воздуха из реакционной камеры при низких температурах.

Опыт со сталями углеродистой (C — 0,59%; Mn — 0,89%) и никелевой (C — 0,49%; Mn — 1,26%; Ni — 21,92%) показал, что и эти стали алитируются хорошо.

Свойства получающегося слоя также оказались вполне удовлетворительными. Образец с глубиной слоя 0,09 мм был подвергнут воздействию окислительной атмосферы в открытой печи в течение 30 минут при  $850^\circ$ , одного часа при  $950^\circ$  и затем 7 часов при  $980^\circ$ . Блестящая поверхность образца стала матовой, но нельзя было обнаружить ни малейших следов черных окислов.

Опыты при  $800^\circ - 900^\circ$  на стойкость против воздействия различных газов, как то:  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{SO}_2$  дали вполне удовлетворительные результаты.

Деформации в холодном состоянии получаемый слой не выдерживает, трескаясь при ковке. Отходящие использованные при алитировании газы возможно регенерировать и получать обратно хлористый алюминий.

Нам представляется совершенно очевидным большая сложность ведения процесса Мартина, сравнительно со способами американским, Мекера и другими, в которых порошок непосредственно соприкасается с алитируемым образцом.

Но в виду того, что с теоретической стороны процесс Мартина весьма интересен и является неотъемлемой и очень важной частью всех других способов алитирования, нами были поставлены опыты алитирования газообразным хлористым алюминием.

*Исходный материал и обстановка опытов.*

Состав стали и размеры образцов прежние. Хлористый алюминий, применявшийся при опытах, был фирмы Kahlbaum.

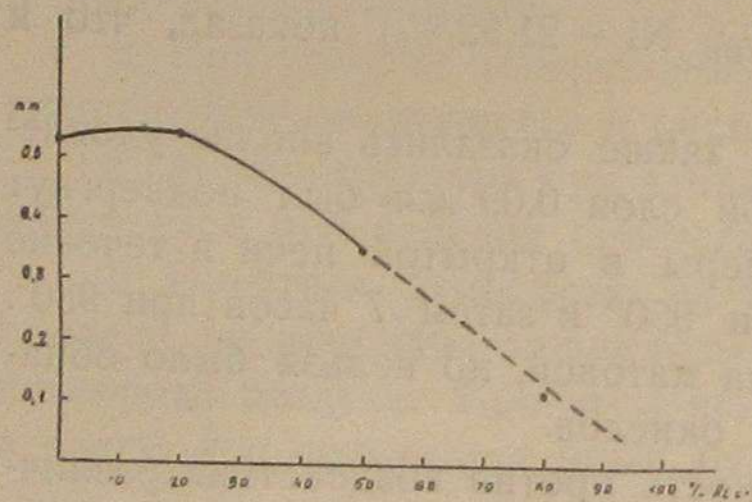
Алитирование газообразным хлористым алюминием производилось в заваренных с обоих концов стальных цилиндрах размерами  $d = 25 \text{ мм}$ ,  $l = 150 \text{ мм}$ . Количество  $\text{AlCl}_3$ , помещаемого в реакционный цилиндр, было 20 г. Цилиндр помещался для нагрева в трубчатую печь сопротивления и нагревался в струе азота для предохранения его от окисления. После соответствующей выдержки при определенной температуре и охлаждения с печью цилиндр распиливался поперек, и вынутый образец исследовался различными методами.

*Алитирование в смеси хлористого алюминия и ферро-алюминия.*

Алитирование в смесях этого состава было произведено с целью уловить переход от контактного алитирования к газообразному.

Для решения вопроса, обработка образца производилась в смесях с постепенно увеличивающимся содержанием хлористого алюминия и соответствующего уменьшения содержания ферро-алюминия.

Полученные данные представлены в табл. 17 и на диаграмме фиг. 61.



Фиг. 61. Влияние содержания  $\text{AlCl}_3$  на глубину алитирования. Состав диффузионной смеси:  $n\% \text{ Fe Al} + (100-n)\% \text{ AlCl}_3$ . Т. —  $1000^\circ \text{ C}$ . Выдержка 4 часа.

Таблица 17.  
Влияние содержания  $\text{AlCl}_3$  в диффузионной смеси на глубину алитирования при  $1000^\circ$  в течение 4 часов в атмосфере азота.

| Состав смеси                   | Глубина в мм |
|--------------------------------|--------------|
| 100% FeAl . . . . .            | 0,53         |
| 80 " " + 20% $\text{AlCl}_3$ . | 0,54         |
| 50 " " + 50 " " .              | 0,36         |
| 20 " " + 80 " " .              | 0,12         |

По мере увеличения содержания хлористого алюминия—глубина алитирования падает. Можно считать, следовательно, что по мере развития газообразного алитирования и уменьшения контактного—скорость проникновения алюминия делается меньше.

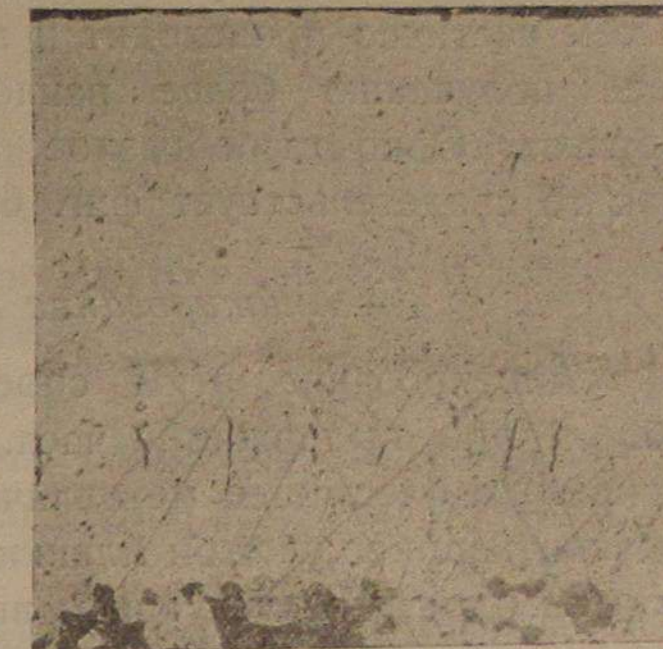
Весьма большой интерес представляет микроструктура алитированных образцов в смесях с различным содержанием хлористого алюминия и ферро-алюминия.

Фиг. 62 представляет структуру диффузионного слоя, полученного в смеси, содержащей большое количество ферро-алюминия.

Диффузия шла в данном случае, повидимому, в обе стороны, диффузионный порошок частично спекался и попадал в диффузионный слой



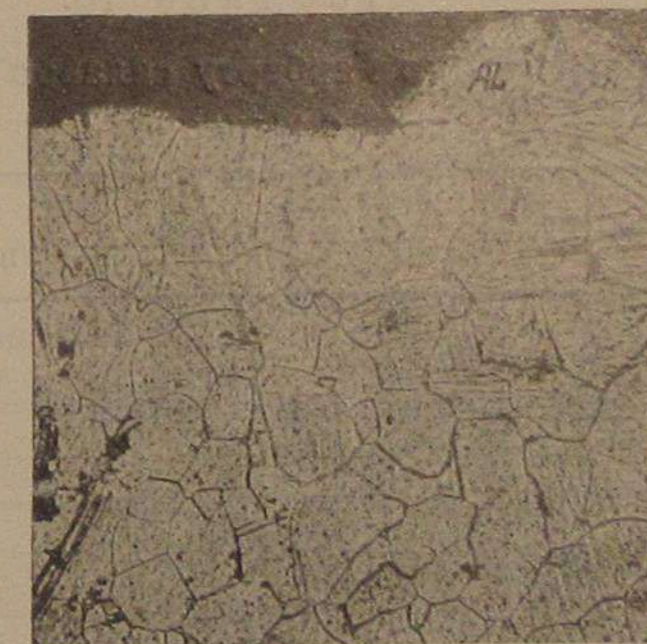
Фиг. 62. Травление  $\text{HNO}_3$ . Алитировано в смеси: Fe - Al — 80%,  $\text{AlCl}_3$  — 20%.  $\times 114$ .



Фиг. 63. Травление  $\text{HNO}_3$ . Алитировано в смеси: Fe-Al 50% +  $\text{AlCl}_3$  50%.  $\times 114$ .

Фиг. 63 представляет диффузионный слой в образце обработанном смесью, содержащей равные по весу количества ферро-алюминия и хлористого алюминия. Слой получился очень равномерный по всему сечению, что объясняется развитием газообразного алитирования и отсутствием спекания диффузионной смеси.

Наконец, фиг. 64 представляет образец, алитированный в смеси с большим избытком хлористого алюминия. Образец покрыт пленкой блестящего металлического вида, представляющей собою по всем признакам алюминий (на микрофотографии обозначен Al). Далее расположены несколько вытянутые зерна диффузионной зоны, переходящие в зерна неизмененного феррита.



Фиг. 64. Травление  $\text{HNO}_3$ . Алитировано в смеси Fe - Al 20% +  $\text{AlCl}_3$  80%.  $\times 130$ .

Три приведенные микрофотографии совершенно ясно демонстрируют значение газообразного алитирования при всех способах покрытия стали алюминием и указывают разницу между контактным и газообразным алитированием.

При ведении процесса алитирования по американскому способу, методу Мекера или по одному из других способов, где диффузион-



ный порошок непосредственно соприкасается с образцом, главным образом идет диффузия от зерен алюминия или ферро-алюминия, непосредственно соприкасающихся с краем образца, но одновременно с тем частично происходит и газообразное алитирование, содействующее получению более равномерного слоя по всей поверхности образца. Одно газообразное алитирование идет менее интенсивно, как то свидетельствует фиг. 64.

*Алитирование хлористым алюминием.*

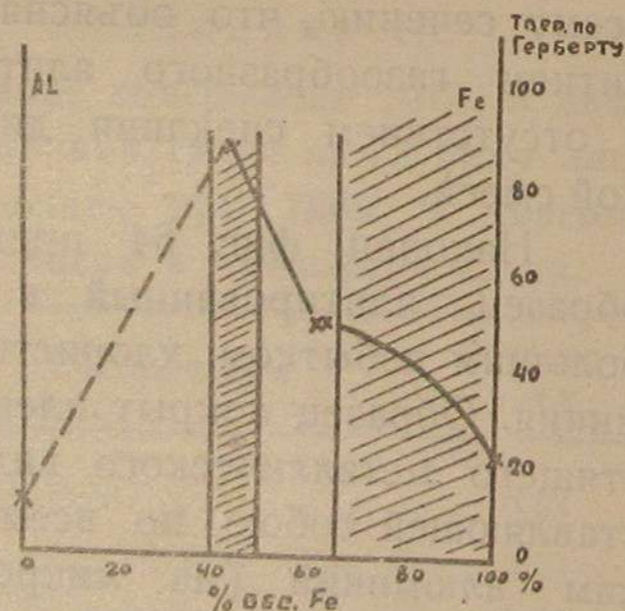
Алитирование этим способом было произведено при 1000° и 900° и при выдержке 4 часа. Образец после обработки оказывался покрытым блестящей металлической пленкой. Весьма интересно было выяснить природу этой пленки. Мы воспользовались для этого методом твердости в следующем виде. Твердость определялась маятником Герберта весом в 2 кг, со стальным 1 мм шариком. Согласно мнению Курно <sup>1)</sup>, слой этот должен представлять из себя твердый раствор соединений, тогда как Е. Мартин <sup>2)</sup> считает, что при газообразном алитировании получается твердый раствор алюминия в железе.

Для решения вопроса нами была измерена твердость некоторых наиболее характерных сплавов железа с алюминием. Полученные результаты представлены в табл. 18 и на диаграмме фиг. 65.

Таблица 18.

Твердость по Герберту сплавов алюминия с железом.

| % Al  | Составляющие                 | Твердость по Герберту |
|-------|------------------------------|-----------------------|
| 0     | —                            | 20                    |
| 34,54 | Пред. тверд. раствор Al в Fe | 50                    |
| 38,69 | За предел. твердого раствора | 49                    |
| 56,09 |                              | 87                    |
| 100   | Фаза (δη)                    | 10                    |



Фиг. 65. Твердость по Герберту сплавов Al-Fe.

Затем была измерена твердость по Герберту поверхности алитированного хлористым алюминием образца, которая оказалась равной приблизительно 10—11. Следовательно, поверхностная пленка при газообразном алитировании есть алюминий.

Диффузия этой алюминиевой пленки внутрь стального образца идет очень слабо.

<sup>1)</sup> См. выше.

<sup>2)</sup> См. выше.

Приведенные факты свидетельствуют о малой пригодности этого способа для алитирования в промышленном масштабе и дальнейшие опыты нами были прекращены.

*Выводы.*

Произведенные опыты алитирования газообразным хлористым алюминием позволяют установить следующее.

1. Алитирование газообразным хлористым алюминием, происходящее частично при всех способах алитирования, способствуют получению более равномерного слоя диффузии.

2. При обработке одним хлористым алюминием на поверхности получается слой алюминия, диффузия которого в железо происходит весьма медленно.

3. Газообразное алитирование в чистом виде мало применимо, как промышленный способ покрытия стальных изделий огнеупорным слоем.

*Окисление алитированной стали.*

Окисление алитированной стали определялось нами весовым путем. Образец, находящийся в фарфоровой лодочке, выдерживался при определенной температуре в открытой горизонтальной трубчатой печи сопротивления.

Проделанные предварительные опыты окисления не алитированной стали представлены нами в таблице 19 и на диаграмме фиг. 66.

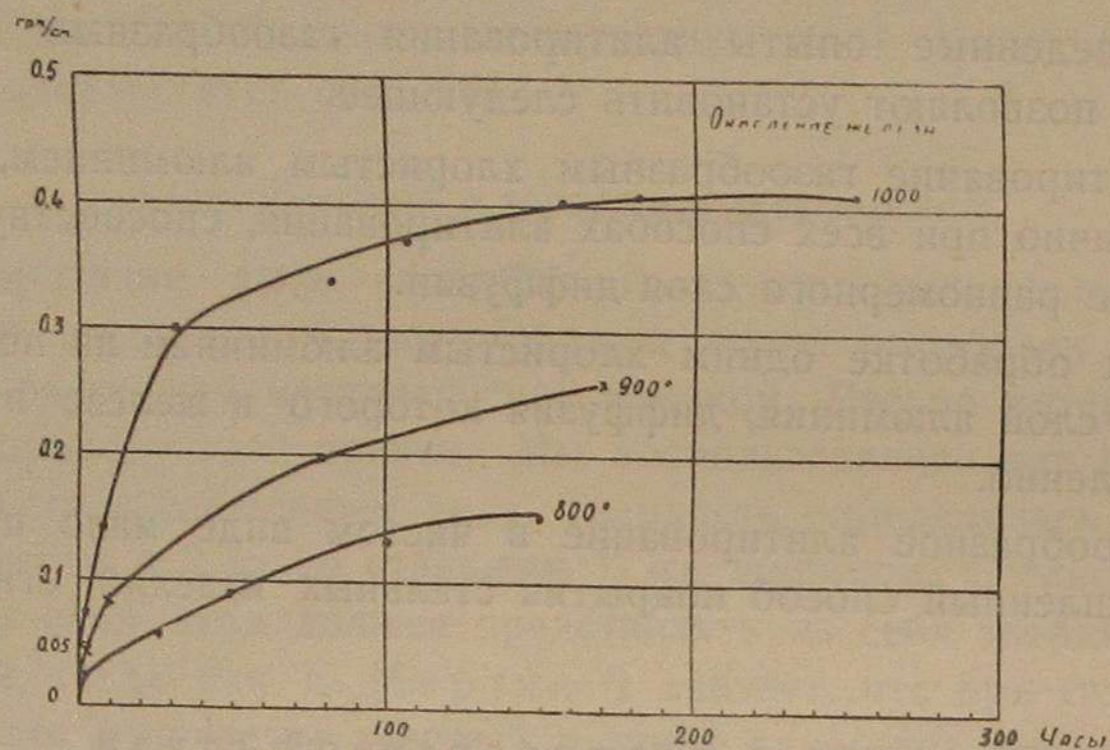
Таблица 19.

Окисление стали состава: C—0,15%;  
Mn—0,46%; Si—0,01%; S—0,06%;  
P—0,046%.

| 800° |                   | 900°  |                   | 1000° |                   |
|------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|
| часы | г/см <sup>2</sup> | часы  | г/см <sup>2</sup> | часы  | г/см <sup>2</sup> |
| 2    | 0,0237            | 3     | 0,0440            | 3,5   | 0,0785            |
| 26   | 0,0535            | 7,5   | 0,0823            | 8     | 0,1430            |
| 49   | 0,0890            | 77,5  | 0,2060            | 31    | 0,3024            |
| 101  | 0,1300            | 169,5 | 0,2565            | 81    | 0,3471            |
| 151  | 0,1510            |       |                   | 105   | 0,3736            |
|      |                   |       |                   | 155   | 0,4056            |
|      |                   |       |                   | 180   | 0,4085            |
|      |                   |       |                   | 255   | 0,4093            |

Влияние температуры и времени видно из таблицы и диаграммы. Железо очень легко окисляется при высоких температурах, как это видно из наших данных, а также Пиллинга и Бедворза 1).

Перейдем теперь к испытанию алитированных образцов стали на стойкость против окисления.



Фиг. 66.

Эти испытания должны явиться решающим фактором, как в отношении выбора того или другого метода алитирования, так и в отношении установления необходимой и достаточной выдержки и температуры при ведении процесса алитирования.

Прежде всего, сравним образцы, обработанные различными методами. Результаты этого испытания приводим в табл. 20 и на диаграмме фиг. 67.

Таблица 20.

Сравнительное окисление при 900° алитированных различными методами образцов стали.

| 1. FeAl—1000°—25 ч. |                   | 2. Al—1000°—25 ч. |                   | 3. FeAl—1000°—25 ч.<br>на воздухе |                   | 4. AlCl <sub>3</sub> —1000°—4 ч. |                   |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|
| часы                | г/см <sup>2</sup> | часы              | г/см <sup>2</sup> | часы                              | г/см <sup>2</sup> | часы                             | г/см <sup>2</sup> |
| 2                   | 0,00098           | 4                 | 0,00110           | 3                                 | 0,00175           | 2                                | 0,0295            |
| 4                   | 0,00168           | 9                 | 0,00174           | 7                                 | 0,00208           | 6                                | 0,0643            |
| 53                  | 0,00260           | 36                | 0,00216           | 52                                | 0,00316           | 31                               | 0,1710            |
| 148                 | 0,00523           | 100               | 0,00256           | 118                               | 0,00670           | 73                               | 0,2620            |
| 218                 | 0,00735           | 192               | 0,00256           | 182                               | 0,008975          |                                  |                   |
| 336                 | 0,00776           | 263               | 0,00286           | 332                               | 0,012860          |                                  |                   |
| 406                 | 0,00980           | 307               | 0,00302           | 423                               | 0,022800          |                                  |                   |
| 474                 | 0,00980           | 470               | 0,00350           | 561                               | 0,057600          |                                  |                   |
| 569                 | 0,0213            |                   |                   |                                   |                   |                                  |                   |

1) Pilling a. Bedworth. J. Inst. of Met. 1923, № 1, 520.

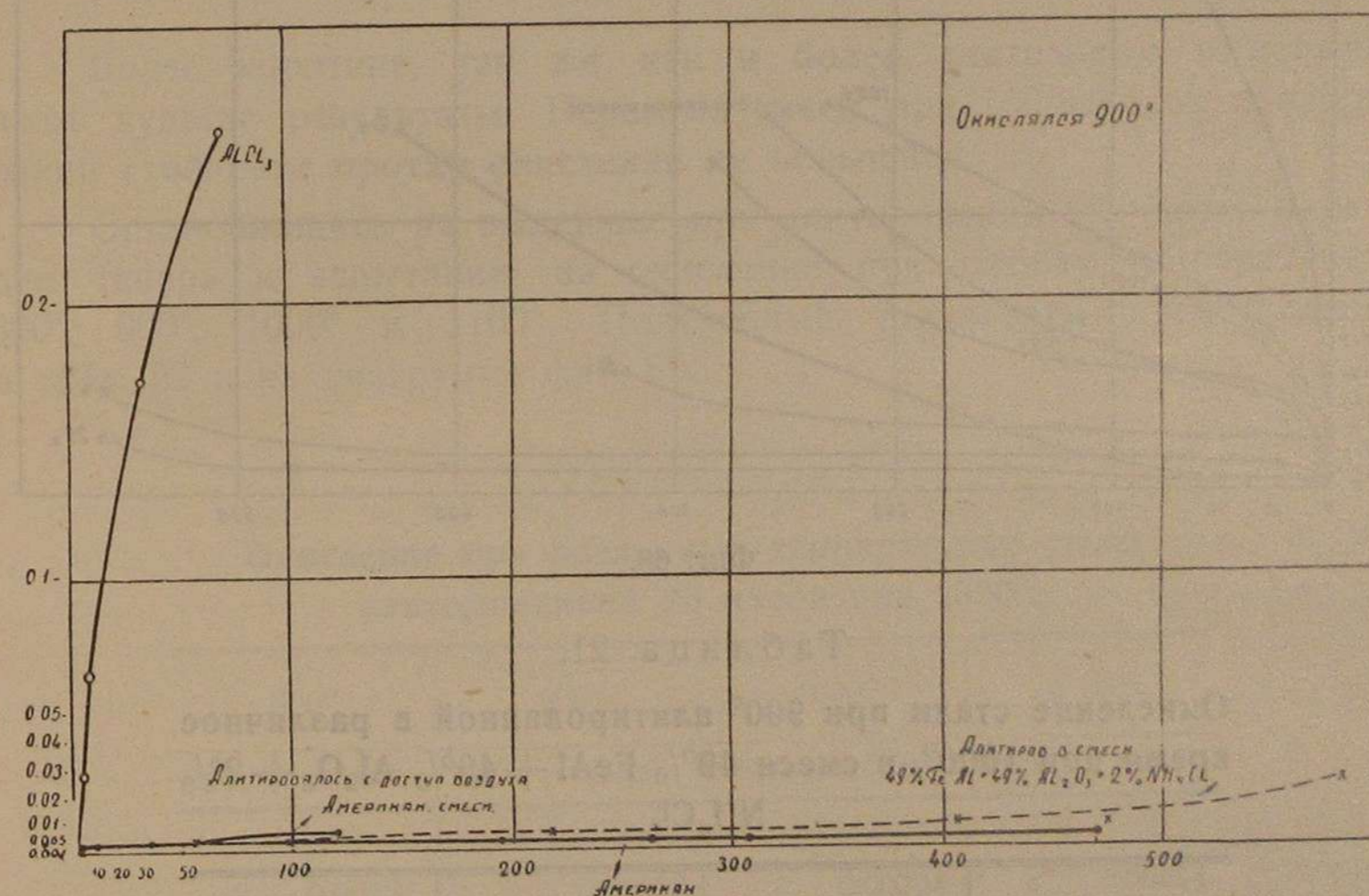
Окисление всех образцов производилось при 900°. Алитировались:

1) в смеси, состоящей из 49% FeAl + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl, в атмосфере азота, при 1000° в течение 25 часов;

2) в смеси из 49% Al + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl в атмосфере азота при 1000° в течение 25 часов;

3) в такой же смеси, как и образец первый и при той же температуре и выдержке, но лишь без применения нейтральной атмосферы азота;

4) в газообразном хлористом алюминии при 1000° и 4-часовой выдержке.



Фиг. 67.

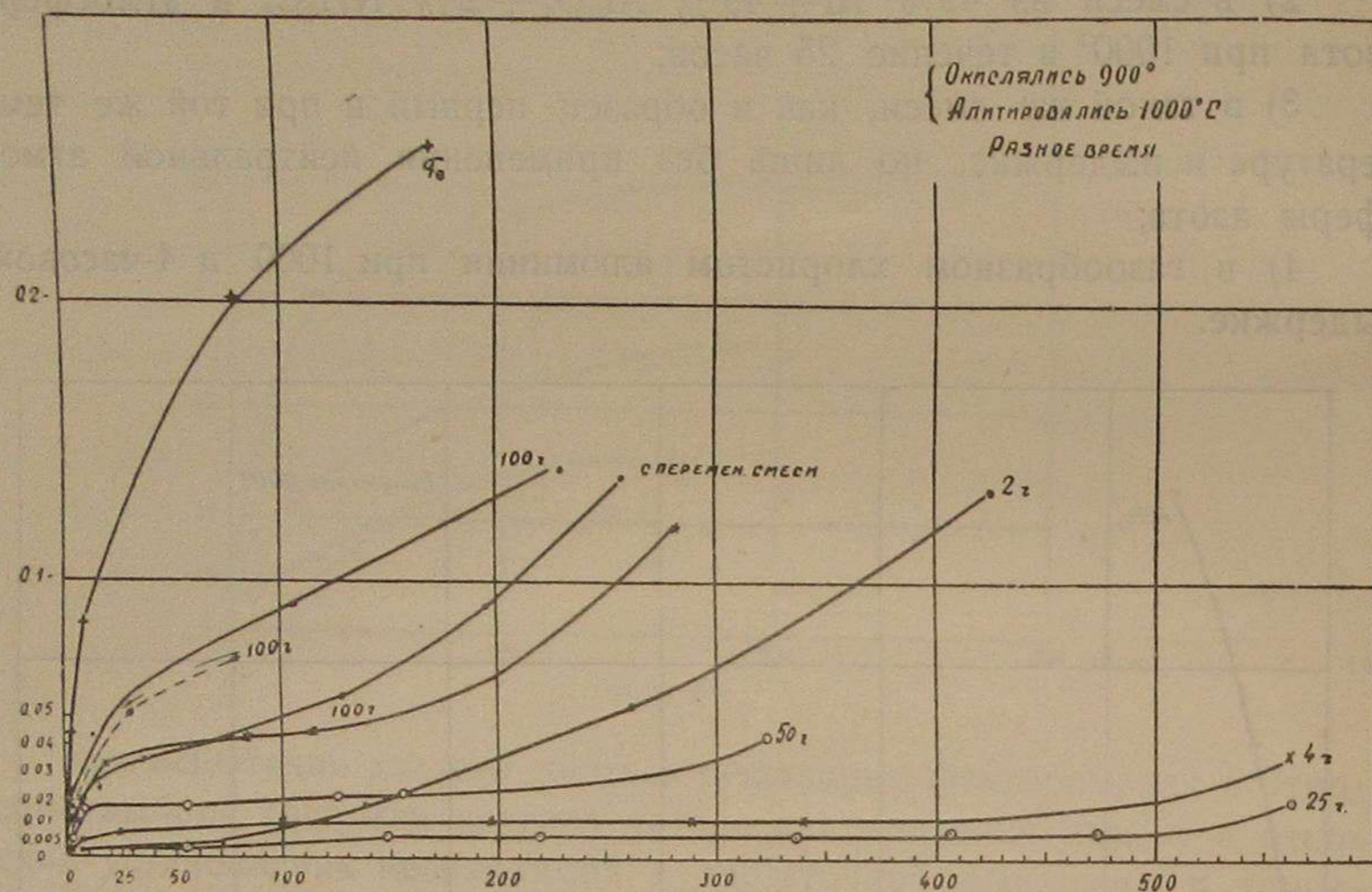
Первые три способа дают приблизительно равноценные результаты, последний же резко отличается, давая значительно большую окислимость.

Таким образом, преимущество сохраняется за способом алитирования в ферро-алюминии, как более простым и дешевым. Алитирование без применения нейтральной атмосферы вполне возможно.

Следующей серией опытов было испытание на окисление образцов стали, алитированной различное время при температуре 1000°, в смеси обычного состава: 49% FeAl + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl. Окисление производилось при температуре 900° и результаты испытания представлены в табл. 21 и на диаграмме фиг. 68.

На той же диаграмме для сравнения нанесена кривая окисления при 900° не алитированной стали.

Лучшие результаты в смысле стойкости дает образец, алитированный в течение 25 часов и близкий к нему 4 часовой образец.



Фиг. 68.

Таблица 21.

Окисление стали при 900° алитированной в различное время при 1000°, в смеси 49% FeAl + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl.

| 2 ч. |                   | 4 ч. |                   | 25 ч. |                   | 50 ч. |                   |
|------|-------------------|------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|
| часы | г/см <sup>2</sup> | часы | г/см <sup>2</sup> | часы  | г/см <sup>2</sup> | часы  | г/см <sup>2</sup> |
| 5    | 0,00151           | 2    | 0,00327           | 2     | 0,00098           | 4     | 0,0062            |
| 30   | 0,00261           | 6    | 0,00576           | 4     | 0,00168           | 8     | 0,183             |
| 72   | 0,00540           | 28   | 0,00824           | 53    | 0,00260           | 58    | 0,0192            |
| 141  | 0,01870           | 99   | 0,0107            | 148   | 0,00523           | 126   | 0,0208            |
| 259  | 0,0540            | 194  | 0,0119            | 218   | 0,00735           | 154   | 0,0220            |
| 424  | 0,1430            | 289  | 0,0132            | 336   | 0,00776           | 325   | 0,0433            |
|      |                   | 341  | 0,0132            | 406   | 0,00980           |       |                   |
|      |                   | 441  | 0,0166            | 474   | 0,00980           |       |                   |
|      |                   | 561  | 0,0376            | 569   | 0,0213            |       |                   |
|      |                   | 707  | 0,0932            |       |                   |       |                   |

| 100 ч. |                   | 100 ч. |                   | 100 ч. |                   | 100 ч. |                   |
|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|
| часы   | г/см <sup>2</sup> | часы   | г/см <sup>2</sup> | часы   | г/см <sup>2</sup> | часы   | г/см <sup>2</sup> |
| 4      | 0,0138            | 4      | 0,0147            | 4      | 0,0172            | 4      | 0,0133            |
| 17     | 0,0242            | 6      | 0,0200            | 8      | 0,0183            | 8      | 0,0168            |
| 19     | 0,0324            | 31     | 0,0520            | 12     | 0,0436            | 34     | 0,0350            |
| 86     | 0,0416            | 79     | 0,0725            | 107    | 0,0900            | 128    | 0,0590            |
| 114    | 0,0450            |        |                   | 226    | 0,1320            | 193    | 0,0900            |
| 285    | 0,1200            |        |                   |        |                   | 257    | 0,1365            |

Более короткие, так же как и более длительные выдержки, дают худшие результаты. Перемена смеси при 100-часовом алитировании стойкости против окисления не повышает.

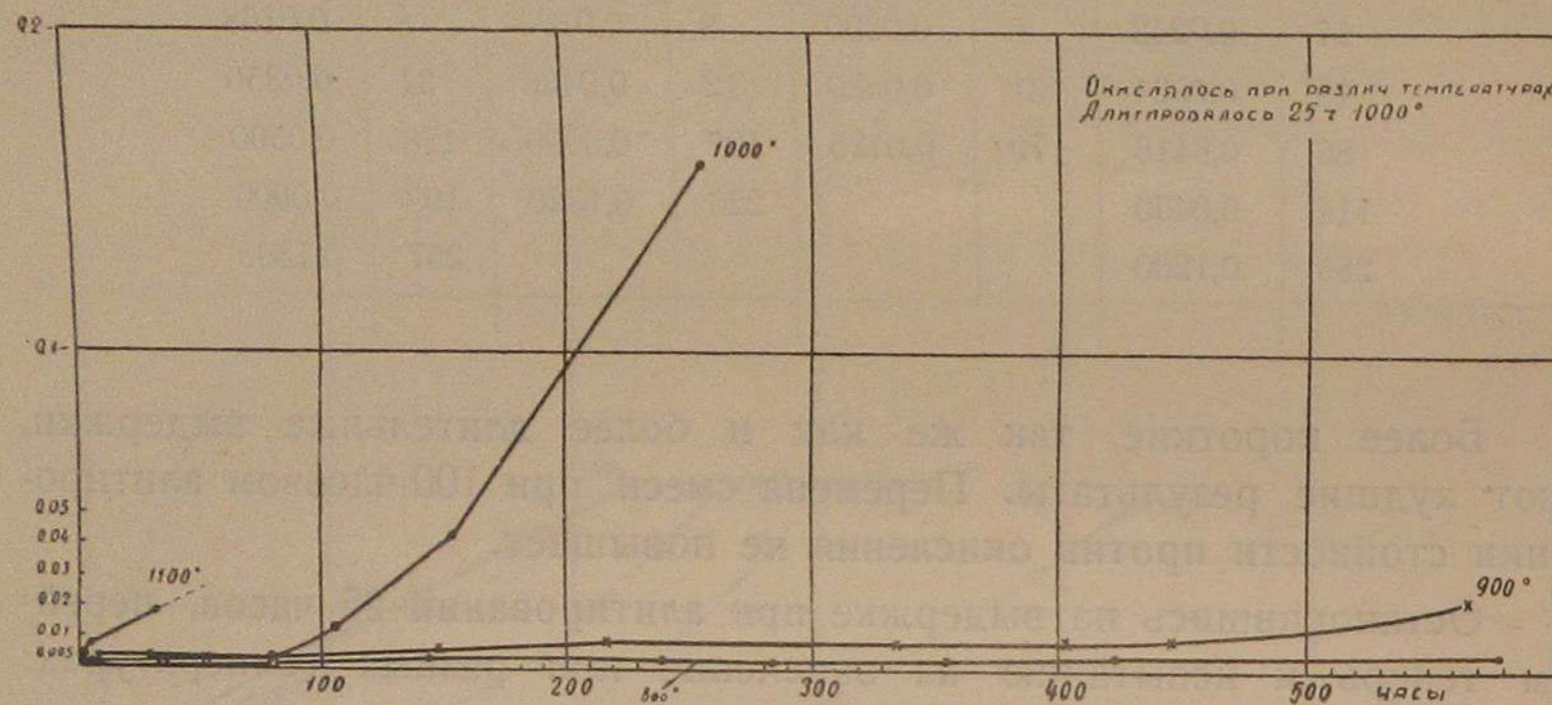
Остановившись на выдержке при алитировании 25 часов, перейдем теперь к испытанию на окисление при разных температурах: 800°, 900°, 1000° и 1100°. Полученные результаты представлены в табл. 22 и на диаграмме фиг. 69.

Таблица 22.

Окисление при различных температурах стали алитированной 25 часов при 1000°.

| 800° |                   | 900° |                   | 1000° |                   | 1100° |                   |
|------|-------------------|------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|
| часы | г/см <sup>2</sup> | часы | г/см <sup>2</sup> | часы  | г/см <sup>2</sup> | часы  | г/см <sup>2</sup> |
| 2    | 0,00127           | 2    | 0,00098           | 4     | 0,00204           | 2     | 0,00314           |
| 5    | 0,00147           | 4    | 0,00168           | 8     | 0,00276           | 4     | 0,00580           |
| 8    | 0,00152           | 53   | 0,00260           | 31    | 0,00276           | 8     | 0,00755           |
| 33   | 0,00162           | 148  | 0,00523           | 81    | 0,00340           | 33    | 0,01835           |
| 76   | 0,00170           | 218  | 0,00735           | 105   | 0,01203           | 40    | 0,00169           |
| 144  | 0,00170           | 336  | 0,00776           | 155   | 0,04209           | 66    | 0,0116            |
| 237  | 0,00185           | 406  | 0,00980           | 180   | 0,08209           |       |                   |
| 286  | 0,00185           | 474  | 0,00980           | 255   | 0,15905           |       |                   |
| 356  | 0,00185           | 569  | 0,0213            |       |                   |       |                   |
| 422  | 0,00215           |      |                   |       |                   |       |                   |
| 585  | 0,00215           |      |                   |       |                   |       |                   |
| 657  | 0,00226           |      |                   |       |                   |       |                   |
| 750  | 0,00226           |      |                   |       |                   |       |                   |
| 880  | 0,00226           |      |                   |       |                   |       |                   |

При 1000° алитированный образец быстро теряет свою стойкость, выдерживая менее 100 часов. При более низких температурах стойкость вполне удовлетворительная, так при 900° лишь после 500 часов начинается быстрое повышение кривой окисления. При 800° нужна еще более длительная выдержка для разрушения предохранительного слоя.



Фиг. 69.

### Выводы.

Произведенные опыты окисления алитированных образцов позволяют сделать окончательное суждение о процессе алитирования и дать следующие выводы.

1. Не алитированная мягкая сталь окисляется при высоких температурах очень быстро.

2. Алитирование как порошком алюминия, так и ферро-алюминия дают приблизительно одинаковую стойкость при окислении. Гораздо худшие результаты дают образцы алитированные в газообразном хлористом алюминии.

Алитирование без инертного газа дает вполне удовлетворительный результат в смысле стойкости при окислении.

3. Наиболее стойкими оказываются образцы алитированные 4—25 часов, при алитировании в смеси 49% FeAl + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl. Большая и меньшая выдержки дают плохие результаты.

4. Наиболее выгодно применение алитированных изделий ниже 1000°, так как при этой температуре стойкость значительно падает.

### Заключение и общие выводы.

Полученные нами опытные данные позволяют установить наилучшие условия ведения процесса алитирования.

1. Из методов алитирования наиболее приемлемым и технически и экономически оказывается способ алитирования ферро-алюминием.

Главная причина — легкость и связанная с ней дешевизна приготовления порошка ферро-алюминия.

2. Состав смеси, дающий нам лучшие результаты, как показывают наши опыты, будет 49% FeAl + 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% NH<sub>4</sub>Cl.

Состав ферро-алюминия должен колебаться в пределах 40—45% Fe. Глинозем препятствует спеканию порошка и обратной диффузии железа в ферро-алюминий. Нашатырь вытесняет воздух из реакционной камеры и способствует получению равномерного слоя, благодаря развитию газообразного алитирования.

3. Температура процесса должна лежать в пределах 900—1000°, так как высокая температура дает начало образованию нежелательных (хрупких и нестойких) составляющих, а более низкая — значительно уменьшает скорость диффузии.

4. Выдержка при алитировании необходима 4—25 часов, как дающая наилучшие результаты в отношении сопротивления окислению.

5. Ведение процесса алитирования вполне возможно и без применения инертной атмосферы, но результаты получаются несколько пониженные.

6. Наибольшую стойкость алитированные изделия обнаруживают ниже 1000° при окислении на воздухе.

В заключение должны указать, что настоящая работа дает общие положения и устанавливает основные возможности процесса алитирования. При промышленном установлении процесса необходимы предварительные опыты ползаводского масштаба, выясняющие точно условия ведения процесса для данных вполне определенных сортов стали и изделий, учитывающие обстановку, в которой работают данные изделия в отношении температуры, состава газов и других факторов.

Пользуемся случаем принести благодарность Л. Г. Верди за выполнение химических анализов, приведенных в настоящем исследовании.

### The Calorizing of Steel.

O. I. Vehr and N. W. Ageew.

The investigation was carried out in order to compare the different methods of calorizing of soft steel.

As a result of this experimental investigation the following method and conditions were established: 1) Composition of mixture — 49% of ferro-aluminium (40—45% Fe) with 49% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 2% NH<sub>4</sub>Cl; 2) the temperature of treating 900°—1000° C; 3) Duration of treating from 4 to 25 hours.

Aluminized steel can be applied with advantage up to a temperature of 1000° C.

The explanation is given from the nature of the calorizing process, by the study of diffusion of aluminium into iron.

## Окисление никкеля и его хрупкость.

Н. В. Агеев.

Окисление металлов играет очень большую роль в технике. В большинстве случаев это явление нежелательно и вызывает целый ряд мер борьбы с ним. Борьба эта может вестись, во-первых, по пути изготовления стойких к окислению сплавов и, во-вторых, к созданию условий работы, уменьшающих окисление. И тот и другой путь, естественно, требует знания самой сущности процесса окисления и, следовательно, вызывает необходимость в экспериментальных исследованиях окисления металлов.

Все сделанное до настоящего времени для выяснения вопроса о хрупкости никкеля после отжига, наметило путь настоящему исследованию и привело к необходимости изучения окисления никкеля при высоких температурах.

Особый интерес этот металл представляет в области конструирования термоэлементов.

Металлы и сплавы, употребляющиеся для этой цели, должны удовлетворять целому ряду условий, при чем одним из наиболее важных — является возможность пользоваться термоэлементом при сравнительно высоких температурах. В этом отношении многие металлы, имеющие достаточно высокие температуры плавления, не могут применяться в силу их легкой окисляемости при высоких температурах. Так, согласно данным Foote, Harrison a. Fairchild <sup>1)</sup> молибден и вольфрам по температуре плавления могли бы употребляться для измерения температур до 2400°. Но легкая окисляемость их требует изоляции от кислорода воздуха. Применение для этого инертной атмосферы настолько сложно, что устраняет все преимущества, даваемые высокой температурой плавления.

Если посмотреть, как это сделал W. Roh n <sup>2)</sup>, всю периодическую систему элементов и отметить те из них, которые не могут быть употреблены для изготовления термоэлементов по одному из следующих обстоятельств: 1) высокая стоимость, 2) невозможность механической обработки из-за хрупкости, 3) низкая *t* плавления или 4) легкая окисляемость, — то из всех 90 элементов останутся лишь два не отмеченными, это — Ni и Co. Так как Co обладает аномальным

<sup>1)</sup> Bull. Am. Inst. Min. a. Met. Eng. № 153, (1919) стр. 2685.

<sup>2)</sup> ZS. für Metallkunde, 4, (1927), 138.

изменением электродвижущей силы с возрастанием температуры, то его также приходится забраковать и, следовательно, остается один никкель. Никкель не свободен от вышеперечисленных недостатков — они лишь менее резко проявляются в нем.

Так, Foote, Harrison a. Fairchild <sup>1)</sup> указывают, что никкель, окисляясь при высоких температурах, делается хрупким и неприменим ввиду этого в термоэлементах.

Сarpenter <sup>2)</sup>, стремясь заменить дорогую платину, изучал в 1908 г. вопрос о стойкости никкеля при высоких температурах с целью применения его для нагревателей печей сопротивления. По его данным, никкель становится хрупким и рассыпается в пучек длинных нитей лишь под двойным действием тепла и электрического тока, при чем отдельно каждый из этих факторов не дает указанного эффекта. Объяснение этому явлению исследователь находит в выделении никкелем находящихся в нем газов под действием тока и тепла. Практически все же никкель до настоящего времени остается единственным металлом, применяющимся для термоэлементов до сравнительно высоких температур. Появление различного рода сплавов, как, например, Chromel, Alumel, специально предназначенных для термоэлементов, работающих при высоких температурах, не вытесняет термоэлемент Hoskins'a, состоящий из пары никкель — нихром, и термоэлемент этот не теряет своего интереса и значения. Имея в виду только что указанные факты, мною было произведено настоящее исследование имеющейся в Секции Физико-Химических Исследований никкелевой проволоки, предназначенной для изготовления термоэлектродов. Исследование это имело целью выяснить причину хрупкости никкелевой проволоки термоэлемента, появляющейся после длительной работы в условиях высокой температуры.

### Исходные материалы.

Исследование производилось параллельно над двумя образцами никкелевой проволоки: один был получен из Германии, в виде готовой проволоки (образец G) и второй был протянут в проволоку в лаборатории из листов, прокатанных на Кольчугинском заводе (образец R). Химический состав этих образцов приведен в таблице 1.

Таблица 1.

| Марка образца | C    | Cu   | Mn   | Fe   | Si   | S    | Zn    | Al   | Co   | Ni    | Σ      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|--------|
| R . . . . .   | 0,21 | 0,15 | нет  | 0,39 | 0,43 | 0,06 | следы | 0,15 | 1,52 | 96,11 | 99,02  |
| G . . . . .   | 0,04 | 0,21 | 0,20 | 0,44 | 0,02 | 0,09 | —     | —    | 3,56 | 95,54 | 100,10 |

<sup>1)</sup> См. выше.

<sup>2)</sup> Nat. Phys. Lab. Coll. Researches. III, (1908), 259 по реферату Metallurgie, 6, (1909), 94.

Никкелевая проволока марки R имела диаметр 1,0 мм, а марки G — 1,5 мм.

Физические и механические свойства исходного материала в отожженном состоянии даны в таблице 2.

Таблица 2.

| С в о й с т в а  | Образец G                     | Образец R                     |
|--|-------------------------------|-------------------------------|
| Врем. сопрот. раздавливанию в кг/мм <sup>2</sup> . . . . . | 42,0                          | 45,0                          |
| Отн. удлинение в % . . . . .                               | 40                            | 30                            |
| Число перегибов <i>n</i> <sup>1)</sup> . . . . .           | 14                            | 15                            |
| Уд. электросопротивление при 18°С ом/см <sup>8</sup> × 10  | при <i>d</i> = 1,5 мм<br>9,27 | при <i>d</i> = 1,0 мм<br>9,83 |

Некоторая разница в свойствах может быть полностью приписана влиянию входящих в никкель примесей кремния и углерода, которые довольно сильно влияют, как это видно из Circular of the Bureau of Standards № 100 (1924). Оба элемента увеличивают твердость, временное сопротивление и уменьшают пластические свойства.

Окисление никкеля.

Окисление металлов может происходить как при низких, так и при высоких температурах. В том и другом случае процесс окисления будет совершенно различен по своей природе и будет вызываться различными по существу факторами. Меня в настоящем исследовании интересовал второй род реакций, т.е. окисление металлов при высоких температурах или, иначе говоря, прямое химическое соединение металлов с кислородом <sup>2)</sup>.

Самый процесс окисления при высоких температурах можно разделить на две стадии. Первая стадия исключительно химическая — в которой происходит окисление металла с поверхности по реакции, схематически изображаемой  $M + O = MO$ . Реакция эта может идти в обе стороны и условия равновесия ее определяются хорошо известным уравнением

$$\lg \frac{1}{CO_2} = K = f(T),$$

из которого видно, что каждой температуре отвечает вполне определенная концентрация кислорода, или его парциальное давление, при котором может существовать данный окисел. Определив для каждой

<sup>1)</sup> Число перегибов, выдерживаемых проволокой определялось при угле изгиба 90° и радиусе закругления 3 мм.

<sup>2)</sup> U. Evans. The Corrosion of Metals. (1924), стр. 12.

температуры отвечающую ей упругость диссоциации окисла, можно построить кривую, графически выражающую вышеуказанную зависимость. Упругости диссоциации для большинства окислов величины очень маленькие и прямое их определение является затруднительным. Для примера приводим данные Н. W. Foote и Е. К. Smith <sup>1)</sup>, относящиеся к диссоциации NiO по реакции  $2NiO \rightleftharpoons 2Ni + O_2$ .

|                            |     |     |      |      |      |      |
|----------------------------|-----|-----|------|------|------|------|
| <i>T</i> ° . . . . .       | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1245 |
| Давл. в мм рт. ст. . . . . | 0,0 | 0,0 | 2,0  | 5,5  | 13,0 | 18,0 |

Так как окисление обычно имеет место главным образом под влиянием кислорода воздуха, парциальное давление которого равно, приблизительно, 160 мм ртутного столба, то становится понятным, что в условиях работы термоэлементов реакция  $2NiO \rightleftharpoons 2NiO_2$  может идти лишь в сторону окисления металла.

После образования пленки окисла на поверхности металла, дальнейший ход реакции окисления будет зависеть исключительно от свойств этой пленки.

Если образовавшийся окисел возгоняется при температуре окисления, то пленка будет исчезать сейчас же после образования ее. Молибден представляет собой металл подобного рода, как это указывают Pilling и Bedworth <sup>2)</sup>.

В противном случае, т.е. если окисел не летуч, то он образует твердую пленку на поверхности металла сплошную или пористую. По указанию вышеназванных исследователей Pilling и Bedworth, если объем образующегося окисла меньше объема замещаемого им металла, то образуется пористая оболочка; при обратном соотношении объемов пленка получается плотной. При образовании пористой пленки поверхность металла остается не защищенной от прямого соприкосновения с кислородом и окисление идет с неумещающейся скоростью, как и в первый момент окисления. При наличии плотной пленки окисла на поверхности металла, прямой реакции между кислородом и металлом не может быть, и тогда процесс окисления вступает во вторую стадию, в которой значительное место должно быть отведено физическому процессу — растворению кислорода в пленке и его диффузии через слой окисла к металлу. Если кислород не растворим в окисле, то образовавшаяся вначале пленка совершенно останавливает дальнейшее окисление. При растворимости кислорода в окисле кривая окисления будет параболой, как то показали Pilling и Bedworth и теоретически и экспериментально. Изучением окисления никкеля при высоких температурах, в связи с исследованием причин разрушения

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc., т. 30, (1908), стр. 1344.

<sup>2)</sup> J. Inst. of Met. (1923), № 1, стр. 529.

никелевых контактов автомобильных свечей, занимались Н. Rawdon и А. Krynitzky<sup>1)</sup>.

Образцы никкеля, содержащего: Ni—98,1%, Co—1,1%, Cu—0,18%, Si—0,07%, Mn—0,30% и Fe—0,2%, были нагреты в электрической печи до температур 750°, 870° и 940°С и выдержаны в течении 48—72 часов при этих температурах. Концы печи были закрыты лишь асбестом и никаких мер не принималось для предотвращения окисления. После такой обработки было достаточно очень непродолжительного травления, чтобы заметить в микроскоп происшедшую перемену. С поверхности металл был покрыт толстым слоем окисла черного цвета (NiO), под которым находилась тонкая пленка зеленого цвета, представляющая собой, по мнению Burgess и Foote<sup>2)</sup> Ni<sub>2</sub>O. Примыкающий к этим слоям окислов край металла был испещрен межкристалльной сеткой, состоящей, по видимому, из окислов. Такого рода строение, по мнению исследователей, ясно указывает ход процесса окисления твердых металлов. Сталь, содержащая много никкеля, так же окисляется вдоль границ зерен, как указывал Stead<sup>3)</sup>.

С чисто теоретической точки зрения изучали окисление никкеля Pilling и Bedworth<sup>4)</sup>. Для исследования служили два рода никкеля: электролитический, содержащий: Ni—99,67%; Fe—0,25%; Mn—следы; C—0,03%; Si—0,04%, и никкель с содержанием: Ni—98,88%, Fe—0,48%; Mn—0,18%; Si—0,17%. Окисление производилось при температурах 800°, 900° и 1000°С. Никкель окисляется очень медленно даже при указанных температурах, при чем окисление происходит по закону, выведенному теоретически исследователями, на основании предположения о диффузии кислорода через окисел и выражаемому уравнением  $w^2 = Kt$ , где  $w$  — количество кислорода, идущего на окисление металла,  $K$  — константа пропорциональности и  $t$  — время окисления. На прилагаемой авторами микрофотографии окисленного электролитического никкеля видно, что межкристалльное окисление отсутствует. Скорость окисления для никкеля марки А значительно выше, чем для электролитического никкеля.

Кроме того, надо указать на работу J. Utida и M. Saito<sup>5)</sup> также изучавших окисление никкеля. Окисляемость определялась ими методом проф. Honda, позволяющем взвешивать образец не вынимая его из печи. Результаты работы приведены в виде диаграммы увеличения веса, в зависимости от времени выдержки, при трех различных темпе-

<sup>1)</sup> Trans. Am. Inst. of Min. a. Met. Eng. 64, (1921). стр. 129.

<sup>2)</sup> Bureau of Stand. Sci. Pap., 224, стр. 53, по системе Rawdon и Krynitzky, см. выше.

<sup>3)</sup> J. Iron a. Steel. Inst. (1916), № 2, стр. 243.

<sup>4)</sup> См. выше.

<sup>5)</sup> Sci. Report Tôhoku Imp. Univ., т. 13, (1925), стр. 391.

ратурах. Полученные величины приведены авторами для двухчасовой выдержки

| $T^{\circ}C$ | При 2 ч. нагрев. увел. веса в мг см <sup>2</sup> |
|--------------|--|
| 1170         | 4,94   |
| 1100         | 4,24   |
| 1000         | 1,88   |

Никаких выводов и заключений исследователи не делают, указывая лишь, что никкель мало окисляется сравнительно с другими металлами. Таким образом, процесс окисления никкеля не является совершенно выясненным и имеется еще много не освещенных и спорных вопросов.

Изучение окисления никкеля мною было произведено следующим образом: определенное число образцов никкеля G и R отжигалось в электрической печи сопротивления при температурах 800° и 1000°С и через определенные промежутки времени вынималось некоторое количество проволок, необходимых для исследования. Так как образцы охлаждались на воздухе, не бесполезно было предварительно поставить опыт о влиянии скорости охлаждения на свойства никкеля. После 2-часового нагрева при 800°С половина образцов была вынута из печи и охлаждена на воздухе, а другая часть охлаждалась вместе с печью. Никакой разницы в свойствах никкеля при той и другой скорости охлаждения не заметно, как это видно из табл. 3.

Таблица 3.

| Свойства   | Образец G      |               | Образец R      |               |
|--|----------------|---------------|----------------|---------------|
|  | Быстр. охлажд. | Медл. охлажд. | Быстр. охлажд. | Медл. охлажд. |
| Врем. сопротив. разр. в кг/мм <sup>2</sup>       | 39,6           | 40,4          | 46,5           | 44,7          |
| Относ. удли. в %                                 | 39,0           | 39,5          | 31,0           | 29,0          |
| Эл. сопротив. в омах, $l = 100$ мм, $d = 1,5$ мм | 0,00530        | 0,00535       | 0,00660        | 0,00630       |

Обычным способом количественного определения окисляемости металлов, является взвешивание образцов до нагрева и после, т.е. определение весового количества кислорода соединившегося с металлом. Весовым методом пользовались как Pilling и Bedworth<sup>1)</sup>, так и J. Utida и M. Saito<sup>2)</sup> в своих работах по окислению металлов.

<sup>1)</sup> См. выше.

<sup>2)</sup> См. выше.

Мною был применен несколько другой метод, основание которого излагается ниже.

При длительном отжиге никкелевых проволок, при температурах 800° и 1000° С идут одновременно два процесса: во-первых, изменение внутри вещества, как-то: рост зерна, выравнивание концентраций твердых растворов, концентрирование примесей, дающих эвтектики на границах зерен и т. п. и, во-вторых, окисление никкелевых проволок с поверхности. Оба эти процесса влияют так или иначе на электросопротивление, увеличивая или уменьшая его. В результате мы наблюдаем суммарный эффект, при том, если оба изменения имеют один знак, то и суммарный результат будет с тем же знаком, если же знаки изменения различны, то суммарное изменение будет зависеть от скорости того и другого процесса во время отжига при данной температуре.

При отсутствии окисления (отжиг в вакууме) возможно получить изменение удельного электросопротивления с отжигом при данной температуре, зависящее исключительно от внутренних изменений вещества. При отсутствии внутренних изменений (предварительный полный отжиг) все изменения электросопротивления <sup>1)</sup> будут идти за счет окисления, т.-е. уменьшения диаметра проволоки вследствие образования пленки окислов. Поэтому в данном случае является возможным вычислить изменения диаметра и толщину слоя окислов.

Для выяснения влияния внутренних изменений на удельное электросопротивление при длительном отжиге был применен следующий способ. Отожженные на воздухе проволоки очищались от слоя окислов и диаметр их многократно измерялся в различных местах по длине и по различным направлениям сечения проволоки, при чем для вычисления брался средний диаметр из всех измерений. Измеренное электросопротивление и вычисленное удельное электросопротивление приведены в следующей таблице для никкеля G, отожженного при 1000° С.

Таблица 4.

| Часы отжига | Электросопротивл. при 18° С ом | Диаметр см | Длин. см | Уд. электросопротивл. при 18° С ом/см <sup>3</sup> × 10 <sup>6</sup> |
|-------------|--------------------------------|------------|----------|--|
| 166         | 0,00412                        | 0,1248     | 6,0      | 8,29   |
| 144         | 0,00425                        | 0,1288     | 6,0      | 9,22   |
| 120         | 0,00420                        | 0,1279     | 6,0      | 8,98   |
| 96          | 0,00405                        | 0,1325     | 6,0      | 9,30   |

<sup>1)</sup> При комнатной t° окислы металлов можно считать изоляторами; см. Hofman General Metallurgy (1913), стр. 70.

Приведенные данные указывают, что удельное электросопротивление изменяется немного, имея тенденцию уменьшаться. Большее отклонение в сторону увеличения равняется 0,3% первоначальной величины (что лежит в пределах погрешности опыта), а наибольшее отклонение в сторону уменьшения равняется 10% первоначальной величины. Принимая во внимание вышеуказанное, надо оговориться, что при вычислении толщины окисленного слоя может быть допущена некоторая ошибка в сторону уменьшения толщины последнего.

Если теперь произвести измерение удельного электросопротивления после отжига никкеля в течении различных промежутков времени, получим следующие данные (см. таблицу 5 и фиг. 1 и 2).

Таблица 5.

| Отжиг при 800° С |  |  | Отжиг при 1000° С |  |  |
|------------------|--|--|-------------------|--|--|
| Часы отжига      | Образец G ρ <sub>18</sub> × 10 <sup>-6</sup> | Образец R ρ <sub>18</sub> × 10 <sup>-6</sup> | Часы отжига       | Образец G ρ <sub>18</sub> × 10 <sup>-6</sup> | Образец R ρ <sub>18</sub> × 10 <sup>-6</sup> |
| 0                | 9,27   | 12,63  | 0                 | 9,27   | 11,61  |
| 1                | 9,27   | 12,26  | 1                 | 9,36   | 10,67  |
| 5                | 9,27   | 11,26  | 4                 | 9,53   | 11,38  |
| 24               | 9,27   | 12,20  | 9                 | 9,89   | 12,08  |
| 72               | 9,27   | 12,40  | 25                | 10,18  | 12,63  |
| 120              | 9,32   | 11,77  | 48                | 10,95  | 13,26  |
| 145              | 9,32   | 12,16  | 53                | 10,95  | 14,44  |
| 168              | 9,36   | 12,01  | 72                | 11,03  | —  |
| 192              | 9,57   | 12,24  | 96                | 11,74  | Ломается                                     |
|                  |  |  | 120               | 12,01  |  |
|                  |  |  | 144               | 12,06  |  |
|                  |  |  | 166               | 12,18  |  |
|                  |  |  | 190               | Ломается                                     |  |

Из таблицы и диаграмм следует, что удельное электросопротивление растет для никкеля G. Тогда как для никкеля R в начале наблюдается некоторое падение электросопротивления и затем уже подъем, что объясняется наклепом после протяжки и на что указывает также высокое уд. электросопротивление этой проволоки до отжига (сравн. с таблицей 2).

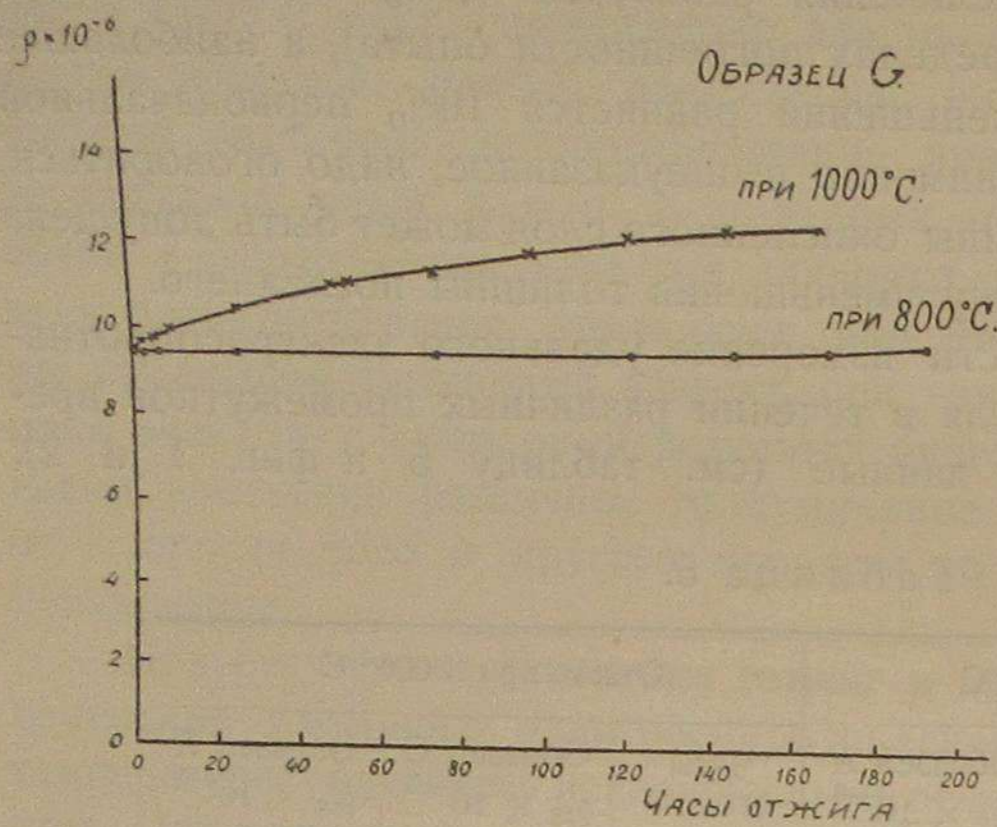
Увеличение удельного электросопротивления может быть приписано уменьшению диаметра никкелевой проволоки за счет образования на поверхности пленки окислов. Следовательно, приведенные в таблице 4 величины удельного электросопротивления относятся не к однородной никкелевой проволоке, а к состоящей из двух слоев никкелевого и окисного. Основываясь на приведенных соображениях, можно произвести



расчет толщины окисленного слоя следующим способом. Удельное электросопротивление до отжига будет

$$\rho = \frac{R \pi d^2}{4L},$$

ОБРАЗЕЦ G



Фиг. 1.

а после отжига

$$\rho_1 = \frac{R_1 \pi d_1^2}{4L_1},$$

где  $R$  и  $R_1$  — электросопротивление проволоки до и после отжига;  $L$  и  $L_1$  — длина измеряемой проволоки, которую мы можем взять равной для того и другого случая, т.е.  $L = L_1$ ;  $d$  — диаметр проволоки до отжига;  $d_1$  — диаметр проволоки после отжига без слоя окислов;  $\rho$  и  $\rho_1$  — удельное электросопротивление, которое не меняется при отжиге, как было выше показано.

Поэтому можем написать

$$\frac{R \pi d^2}{4L} = \frac{R_1 \pi d_1^2}{4L},$$

сократив обе части на разные множители, получим

$$R d^2 = R_1 d_1^2$$

или

$$d_1 = \sqrt{\frac{R d^2}{R_1}} = d \sqrt{\frac{R}{R_1}}$$

Отсюда получим толщину слоя окислов

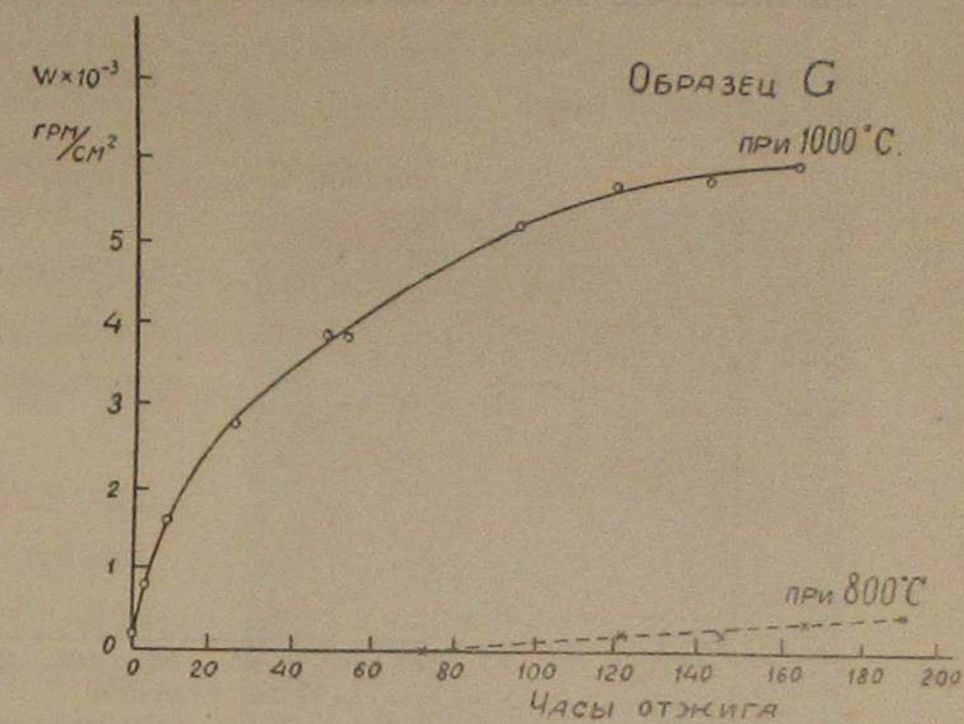
$$\frac{d-d_1}{2} = \frac{d-d \sqrt{\frac{R}{R_1}}}{2} = \frac{d}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{R}{R_1}}\right).$$

Следовательно, для определения толщины слоя окислов необходимо знать электросопротивление до и после отжига и исходный диаметр проволоки.

Полученные опытным путем и расчетом величины приведены в таблице 6 для образца никкеля G, отожженного при 800° С.

Таблица 6.

| Часы отжига | Сопротивл. ом | $d_1$ нач. мм | $d_2$ получ. мм | $\Delta$ толщина слоя | $W$ г/см <sup>2</sup> |
|-------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| 0           | 0,00525       | 1,5           | —               | —                     | —                     |
| 1           | 0,00525       | 1,5           | 1,5             | 0                     | 0                     |
| 5           | 0,00525       | 1,5           | 1,5             | 0                     | 0                     |
| 24          | 0,00525       | 1,5           | 1,5             | 0                     | 0                     |
| 72          | 0,00525       | 1,5           | 1,5             | 0                     | 0                     |
| 120         | 0,00528       | 1,5           | 1,495           | 0,00225               | 0,00198               |
| 145         | 0,00528       | 1,5           | 1,495           | 0,00225               | 0,00198               |
| 168         | 0,00530       | 1,5           | 1,492           | 0,00375               | 0,00264               |
| 192         | 0,00542       | 1,5           | 1,489           | 0,00525               | 0,00396               |



Фиг. 3.

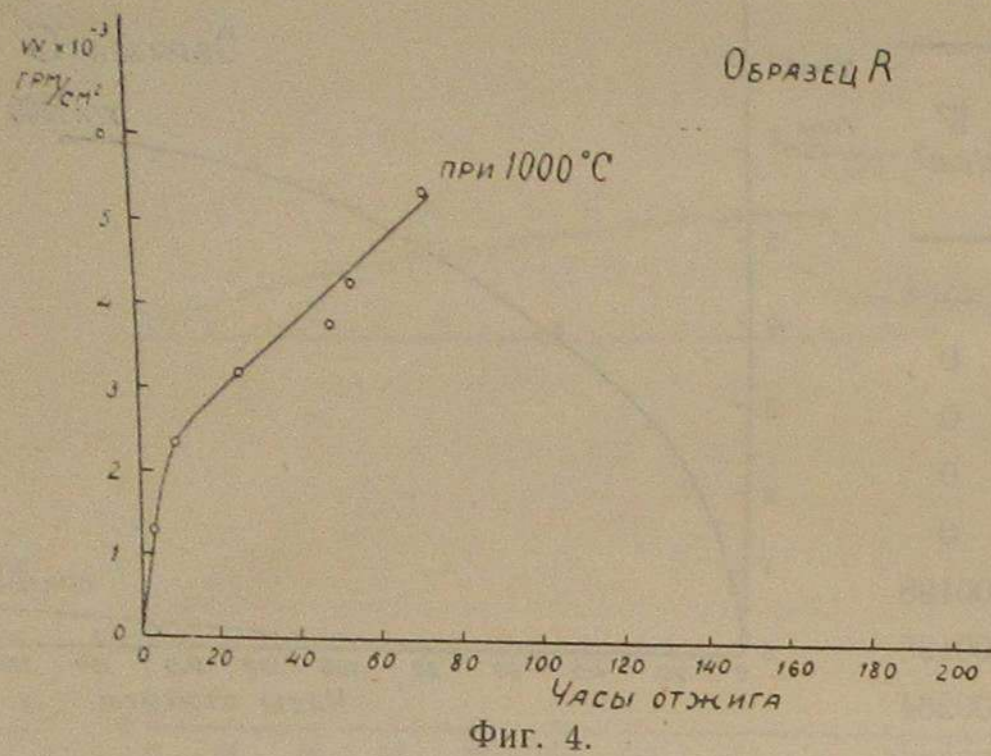
Данные последнего столбца таблицы 6 представлены в виде диаграммы на фиг. 3, из которой видно, что окисление никкеля с поверхности при 800° идет очень медленно. Величины последнего столбца выражают весовое количество NiO в граммах, образовавшегося на 1 см<sup>2</sup> поверхности проволоки и получены умножением объема пленки окисла NiO на его удельный вес.

В таблице 7 представлены те же величины для образца никкеля G, отожженного при 1000° С.

Таблица 7.

| Часы отжига | Сопротивл. ом | $d_1$ нач. мм | $d_2$ получ. мм | $\Delta$ толщина слоя | $W$ г/см <sup>2</sup> |
|-------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| 0           | 0,00525       | 1,5           | —               | —                     | —                     |
| 1           | 0,00530       | 1,5           | 1,492           | 0,00375               | 0,00264               |
| 4           | 0,00540       | 1,5           | 1,475           | 0,0105                | 0,00853               |
| 9           | 0,00560       | 1,5           | 1,452           | 0,0240                | 0,0156                |
| 25          | 0,00590       | 1,5           | 1,414           | 0,0427                | 0,0275                |
| 48          | 0,00620       | 1,5           | 1,380           | 0,0600                | 0,0380                |
| 53          | 0,00620       | 1,5           | 1,380           | 0,0600                | 0,0380                |
| 72          | 0,00625       | 1,5           | 1,374           | 0,0630                | 0,0399                |
| 96          | 0,00665       | 1,5           | 1,332           | 0,0840                | 0,0523                |
| 120         | 0,00680       | 1,5           | 1,318           | 0,0915                | 0,0564                |
| 144         | 0,00683       | 1,5           | 1,316           | 0,0922                | 0,0570                |
| 166         | 0,00690       | 1,5           | 1,308           | 0,0960                | 0,0592                |
| 190         | Ломается      | —             | —               | —                     | —                     |

Из этой таблицы видно, что при 1000° С окисление идет довольно быстро, особенно вначале, а затем несколько замедляется. Такое же вычисление можно сделать и для образца никкеля R, но лишь в том



случае, если за начальное сопротивление принять данные в таблице 2 для хорошо отожженного образца. В таблице 8 и на диаграмме фиг. 4 даны вычисления для отжига при 1000° С, так как отжиг при 800° С не меняет электросопротивления, как это видно из таблицы 5 и диаграммы фиг. 2.

Таблица 8.

| Часы отжига | Сопротивл. ом | $d_1$ нач. мм | $d_2$ получ. мм | $\Delta$ толщина слоя | $W$ г/см <sup>2</sup> |
|-------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| 0           | 0,01250       | 1,0           | —               | —                     | —                     |
| 4           | 0,01360       | 1,0           | 0,958           | 0,0206                | 0,0138                |
| 9           | 0,01450       | 1,0           | 0,928           | 0,0358                | 0,0231                |
| 25          | 0,01540       | 1,0           | 0,901           | 0,0495                | 0,0317                |
| 48          | 0,01610       | 1,0           | 0,881           | 0,0594                | 0,0376                |
| 53          | 0,01690       | 1,0           | 0,860           | 0,0700                | 0,0429                |
| 72          | 0,01840       | 1,0           | 0,824           | 0,0879                | 0,0535                |

Приводимые диаграммы говорят о большей окисляемости никкеля R при температуре 1000° С.

Если воспользоваться полученными давными для проверки формулы, выведенной Pilling и Bedworth<sup>1)</sup> и выражающей зависимость увеличения веса при окислении от времени выдержки, то прямая зависимость между квадратом увеличения веса на единицу поверхности и временем выдержки<sup>2)</sup> получается лишь в течение первых 90 часов. При более длительном отжиге (200 часов) зависимость эта нарушается<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> См. выше.

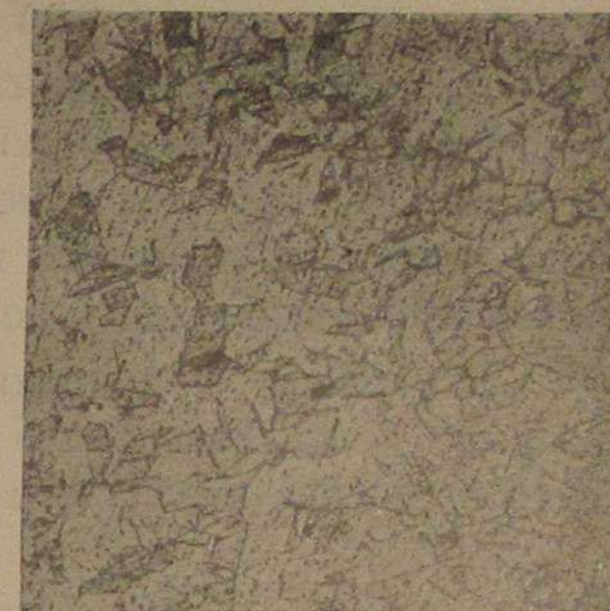
<sup>2)</sup>  $W^2 = kt$ , где  $w$  — вес количеств. кислорода на 1 см<sup>2</sup> поверхности,  $t$  — время выдержки,  $k$  — константа пропорциональности.

<sup>3)</sup> В работе Pilling и Bedworth наибольшая продолжительность окисления 28 часов.

Для выяснения характера окисления никкеля мною была изучена микроструктура никкелевой проволоки как до окисления, так и через определенные промежутки в процессе окисления.

Травление никкелевой проволоки для изучения микроструктуры представляло некоторые затруднения. Азотная кислота, применявшаяся для травления никкеля, энергично окисляет легкоплавкие сплавы, в которые заливались проволоки при изготовлении шлифа и продукты окисления, отлагаясь на шлифе, скрывают структуру никкеля.

Только в результате многочисленных опытов удалось с успехом применить способ травления, давший возможность травить никкель, заплавленным в легко разъедаемый азотной кислотой металл Вуда. Шлиф, смоченный предварительно водой, на долю секунды погружался в крепкую азотную кислоту и, затем, моментально промывался под краном; в результате двух-, трехкратного повторения этой операции выявление микроструктуры было достаточным для исследования под микроскопом и для фотографирования. Наиболее трудно травились



Фиг. 5. До отжига × 100.



Фиг. 6. Отжиг 25 часов. × 100.



Фиг. 7. Конец отжига (200 час.) × 100.

никкелевые проволоки до отжига; с отжигом способность никкеля травиться увеличивалась. По мере отжига, первоначально тонкие, контуры кристаллических зерен делались более широкими и более ярко выраженными. При этом увеличение сетки начиналось от края, прилегая непосредственно к наружной пленке окислов и с отжигом постепенно

распространялось вглубь сечения проволоки. Происходящее изменение видно на микрофотографиях фиг. 5—7.

Никкель ясно обнаруживает межкристалльное окисление, которое отрицают Pilling и Bedworth<sup>1)</sup>, но которое наблюдали Rawdon и Krynitzky<sup>2)</sup> в работе, изложенной мною выше.

Хрупкость никкеля.

Для изучения хрупкости окисленной никкелевой проволоки мною производились механические испытания ее после соответствующего отжига. Определялось изменение временного сопротивления разрыву, относительного удлинения и числа перегибов, выдерживаемых проволокой при изгибе под углом в 90°.

В таблице 9 приводится изменение временного сопротивления разрыву и относительного удлинения при окислении никкеля на воздухе в течение различного числа часов, при температуре 800°С.

Таблица 9.

| Часы отжига | Образец G                                  |                           | Образец R                                  |                           |
|-------------|--|---------------------------|--|---------------------------|
|             | Временное сопротивление кг/мм <sup>2</sup> | Относительное удлинение % | Временное сопротивление кг/мм <sup>2</sup> | Относительное удлинение % |
| 0           | 42,0                                       | 40                        | 45   | 30                        |
| 1           | 41,4                                       | 41                        | 36,2                                       | 24                        |
| 5           | 40,2                                       | 42                        | 29,8                                       | 21                        |
| 24          | 41,1                                       | 41,5                      | 26,0                                       | —                         |
| 72          | 37,3                                       | 35                        | 30,6                                       | 26                        |
| 120         | 36,2                                       | 37                        | 25,0                                       | 13                        |
| 145         | 36,2                                       | 37                        | 33,3                                       | 26                        |
| 168         | 35,8; 35,6                                 | 38; 37                    | 29,2; 28,2                                 | 23; 20                    |
| 192         | 35,0; 34,6                                 | 38                        | 28,2; 28,8                                 | 21                        |

Некоторое уменьшение временного сопротивления и удлинения наблюдается при этой температуре. Так, за время 192 часового отжига временное сопротивление для никкеля G падает на 17,6%, а для никкеля R на 37,3% за то же время. Изменение удлинения за это время для никкеля G—7,5%, а для никкеля R—30%.

При повышении температуры отжига до 1000°С наблюдается резкое ухудшение механических свойств никкеля, что ясно видно из таблицы 10 и диаграмм фиг. 8—11.

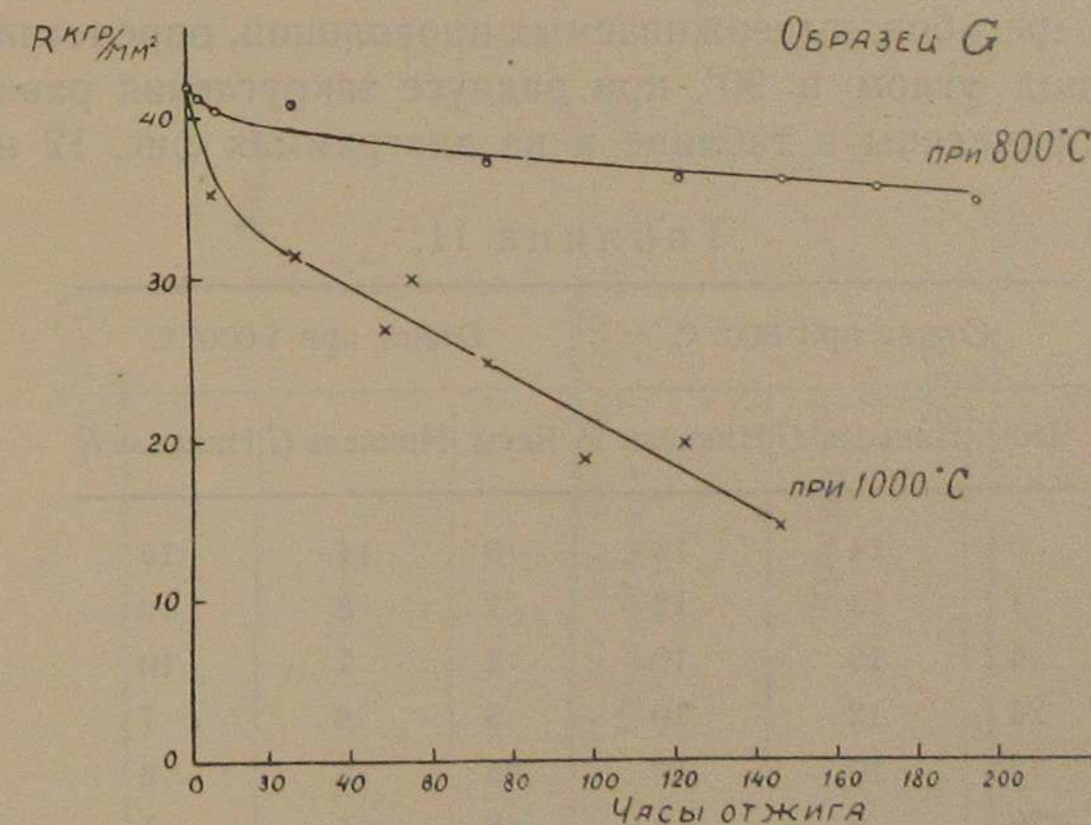
1) См. выше.

2) См. выше.

Таблица 10.

| Часы отжига | Образец G                                  |                           | Образец R                                  |                           |
|-------------|--|---------------------------|--|---------------------------|
|             | Временное сопротивление кг/мм <sup>2</sup> | Относительное удлинение % | Временное сопротивление кг/мм <sup>2</sup> | Относительное удлинение % |
| 0           | 42   | 40                        | 45,0                                       | 30                        |
| 4           | 35,2                                       | —                         | 29,0                                       | 25,0                      |
| 9           | —  | —                         | —  | —                         |
| 25          | 31,7                                       | —                         | 14,1                                       | 4,0                       |
| 48          | 27,1                                       | 12,0                      | 10,3                                       | 3,0                       |
| 53          | 30,5                                       | 12,0                      | —  | —                         |
| 72          | 25,8                                       | 8,0                       | —  | —                         |
| 96          | 19,3                                       | 3,0                       | —  | —                         |
| 120         | 20,4                                       | 4,0                       | —  | —                         |
| 144         | 14,7                                       | 2,0                       | —  | —                         |

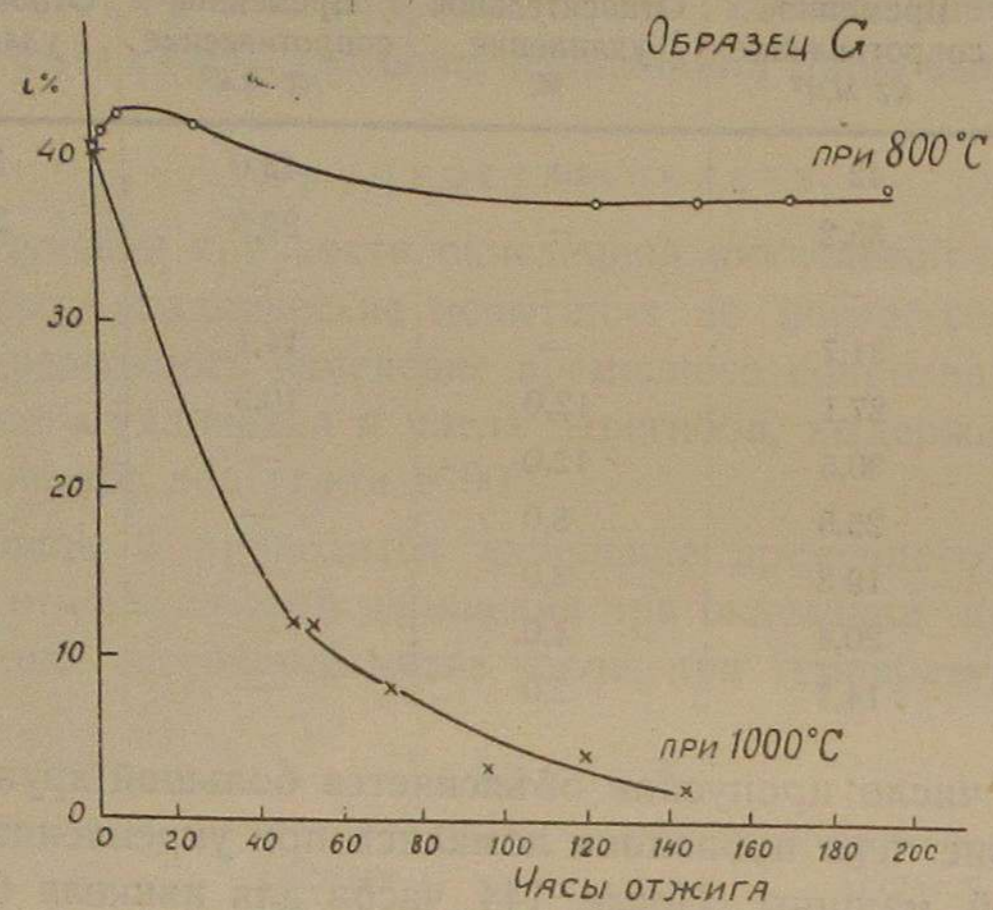
Большое число пропусков объясняется большей хрупкостью никкеля, вследствие чего проволоки ломались при укреплении их в зажимах разрывной машины. После 144 часов для никкеля G и 48 часов для никкеля R испытание на разрыв не удалось произвести из-за



Фиг. 8.

хрупкости проволоки. Падение временного сопротивления для никкеля G в течение 144 часов отжига равняется 65% от первоначального и удлинения на 95%. Для никкеля R уже в течение 48 часов временное сопротивление падает на 77%, а удлинение на 90%. Большой интерес представляло определение изменения числа перегибов, выдерживаемых проволокой при изгибании ее под углом 90°. Определение этого числа

представляет большой интерес, характеризуя хрупкость, благодаря которой никкелевые термоэлементы не выдерживают ни малейшего перегиба после работы при высоких температурах.

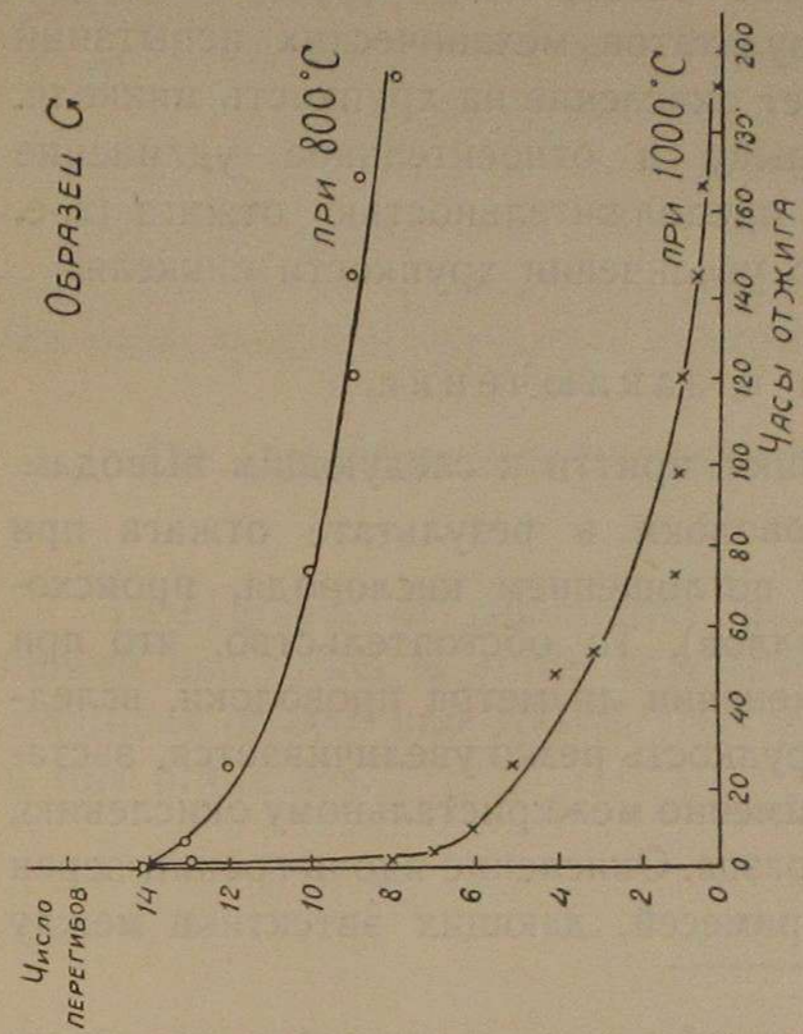


Фиг. 9.

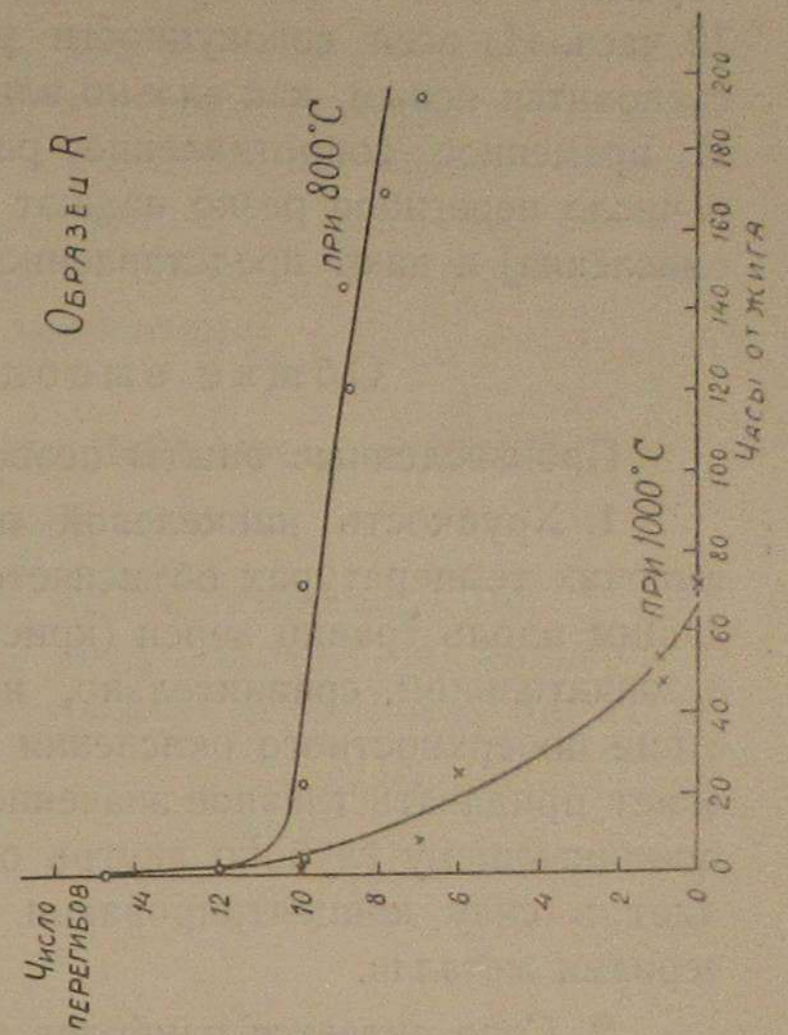
Число перегибов, выдерживаемых проволокой, определялось мною изгибанием под углом в 90°, при радиусе закругления равном 3 мм. Результаты приведены в таблице и на диаграммах фиг. 12 и 13.

Таблица 11.

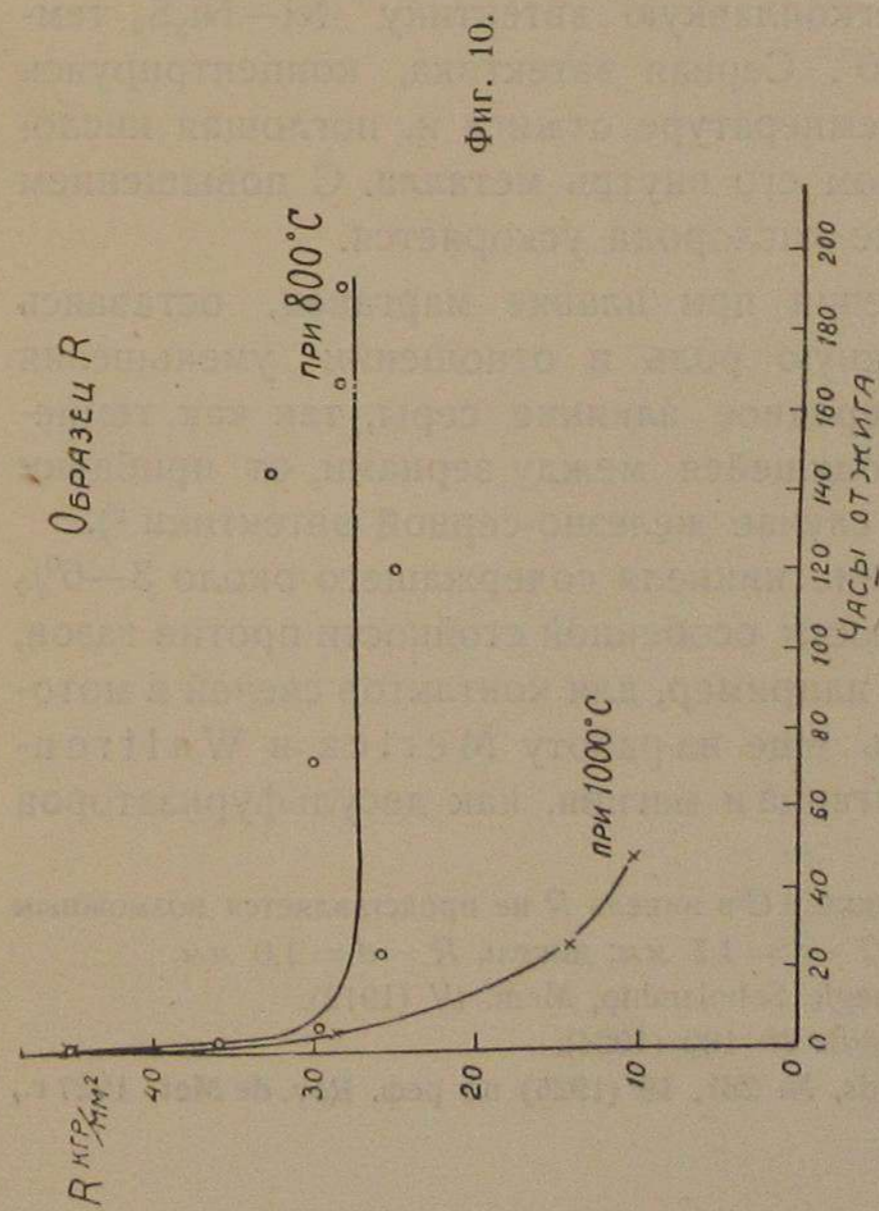
| Отжиг при 800° С |           |           | Отжиг при 1000° С |           |           |
|------------------|-----------|-----------|-------------------|-----------|-----------|
| Часы             | Никкель G | Никкель R | Часы              | Никкель G | Никкель R |
| 0                | 14        | 15        | 0                 | 14        | 15        |
| 1                | 13        | 12        | 1                 | 8         | 10        |
| 5                | 13        | 10        | 4                 | 7         | 10        |
| 24               | 12        | 10        | 9                 | 6         | 7         |
| 72               | 10        | 10        | 25                | 5         | 6         |
| 120              | 9         | 9         | 48                | 4         | 1         |
| 145              | 9         | 9         | 53                | 3         | 1         |
| 168              | 9         | 8         | 72                | 1         | 0         |
| 192              | 8         | 7         | 96                | 1         |           |
|                  |           |           | 120               | 1         |           |
|                  |           |           | 144               | 1/2       |           |
|                  |           |           | 166               | 1/2       |           |
|                  |           |           | 190               | 0         |           |



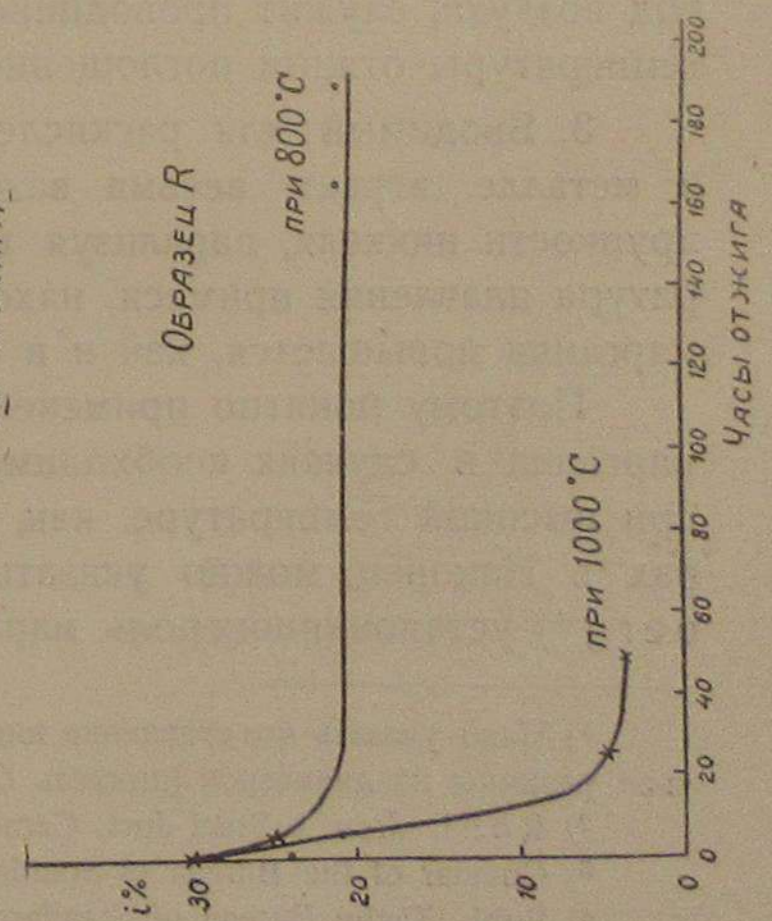
Фиг. 12.



Фиг. 13.



Фиг. 10.



Фиг. 11.

Из таблицы 11<sup>1)</sup> видим, что при 800° для образца никкеля *G* число перегибов уменьшается на 42,8%, а для никкеля *R* на 41,6% при 192 часовой выдержке. При температуре 1000°С для никкеля *G* число перегибов падает до нуля через 190 часов, а для никкеля *R* через 72 часа. Из всей совокупности результатов механических испытаний становится ясным, как сильно влияет окисление на хрупкость никкеля. И временное сопротивление разрыву и относительное удлинение и число перегибов резко падают с продолжительностью отжига (т.е. окисления) и дают представление о увеличении хрупкости никкеля.

#### Общие выводы и заключения.

Произведенные опыты позволяют прийти к следующим выводам.

1. Хрупкость никкелевой проволоки в результате отжига при высоких температурах объясняется поглощением кислорода, происходящим вдоль границ зерен (кристаллов). То обстоятельство, что при незначительном, сравнительно, изменении диаметра проволоки, вследствие поверхностного окисления хрупкость резко увеличивается, заставляет придавать главное значение именно межкристальному окислению, проникающему глубоко внутрь образца. Окисление вдоль границ зерен идет в силу концентрирования примесей, дающих эвтектики между зернами металла.

2. Сера является наиболее вредной из всех примесей указываемых анализом в никкеле, образуя легкоплавкую эвтектику  $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$  температура плавления которой 650°. Серная эвтектика, концентрируясь между зернами, плавится при температуре отжига и, поглощая кислород воздуха, служит проводником его внутрь металла. С повышением температуры отжига поглощение кислорода ускоряется.

3. Вводимый для раскисления при плавке марганец, оставаясь в металле, играет весьма важную роль в отношении уменьшения хрупкости никкеля, парализуя вредное влияние серы, так как температура плавления примеси, находящейся между зернами, от прибавки марганца повышается, как и в случае железо-серной эвтектики<sup>2)</sup>.

Поэтому понятно применение никкеля содержащего около 3—6% марганца в случаях необходимости особенной стойкости против газов, при высокой температуре, как, например, для контактов свечей в моторах<sup>3)</sup>. Наконец, можно указать еще на работу Merica и Waltrenberg<sup>4)</sup> установивших роль марганца и магния, как десульфураторов

<sup>1)</sup> Надо указать что сравнение никкеля *G* и никкеля *R* не представляется возможным из-за разницы их диаметров (никкель *G* —  $d = 1,5$  мм; никкель *R* —  $d = 1,0$  мм).

<sup>2)</sup> Röhrl. Iron. a Steel Inst. Carnegie Scholarship, Mem. IV (1912).

<sup>3)</sup> Circular of the Bureau of Standards № 100 (1924).

<sup>4)</sup> Publ. Techn. Bureau of Standards, № 281, 19 (1925) по реф. Rev. de Met. 1927 г., 24 стр., 372.

при процессе приготовления никкеля, а также указавших, что содержание серы более 0,017% уже заметно сказывается на свойствах металла при чем серные включения располагаются между кристаллическими зернами никкеля.

4. Практически уже 800° является для никкеля неблагоприятной и, следовательно, применение его в качестве термоэлектрода возможно лишь при более низких температурах. Средством повышения стойкости никкеля против окисления будет прежде всего введение различного рода добавок, например, марганца и, затем, приготовление специальных сплавов никкеля с другими элементами.

#### The Oxidation and Intercrystalline Brittleness of Nickel.

N. W. Agueeff.

Two grades of commercial nickel were investigated. The results showed that nickel is brittle after having been annealed in atmosphere conditions of 800° and 1000°C. The intercrystalline oxidation is the cause of this brittleness.

## СОДЕРЖАНИЕ.

Стр.

## V О. И. Вер и Н. А. Агеев. Алитирование стали.

|   |    |
|---|----|
| Введение . . . . .  | 3  |
| Теория алитирования . . . . .                                     | 4  |
| Диффузия металлов в твердом состоянии . . . . .                   | 4  |
| Диаграмма состояния железо-алюминий и диффузия алюминия в железо. | 9  |
| Общие выводы . . . . .  | 30 |
| Практика алитирования . . . . .                                   | 30 |
| Промышленное применение явления диффузии металлов . . . . .       | 30 |
| Алитирование порошком алюминия . . . . .                          | 32 |
| Алитирование порошком ферро-алюминия . . . . .                    | 42 |
| Алитирование газообразным хлористым алюминием . . . . .           | 50 |
| Окисление алитированной стали . . . . .                           | 55 |
| Заключение и общие выводы . . . . .                               | 60 |

## Н. В. Агеев. Окисление никкеля и его хрупкость.

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| Исходные материалы . . . . .        | 62 |
| Окисление никкеля . . . . .         | 64 |
| Хрупкость никкеля . . . . .         | 74 |
| Общие выводы и заключения . . . . . | 78 |

№ 354

U. S. S. R.

SCIENTIFIC-TECHNICAL DEPARTMENT  
OF THE SUPREME COUNCIL OF NATIONAL ECONOMY

№ 354

Transactions of the Institute of Metals. № 7

## THE CALORIZING FO STEEL

by

O. I. VEHR and N. W. AGEEW

MOSCOW—1930