

$\Delta d/d_0$  снимались рентгенограммы с "ненапряженного" и "напряженного" образцов.

Как следует из анализа данных, представленных в табл. 1, исследуемые образцы после отверждения находятся в напряженном состоянии. При этом уменьшение межплоскостного расстояния в "напряженных" образцах по сравнению с "ненапряженными" свидетельствует о том, что кристаллы наполнителя – цеолита – сжаты. В "напряженных" образцах наблюдается полная релаксация внутренних напряжений, что свидетельствует об упругом характере деформаций кристаллов цеолита и позволяет по значению  $\epsilon$  оценивать внутренние напряжения, возникающие в структуре отвержденного жидкого стекла. В связующем материале, отвержденном  $\text{CO}_2$ , возникают значительно большие напряжения, чем при отверждении пропиленкарбонатом. Это хорошо согласуется с результатами исследований напряжений консольным методом.

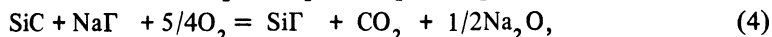
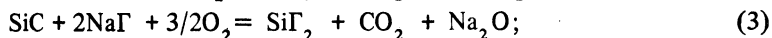
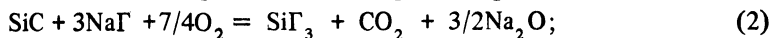
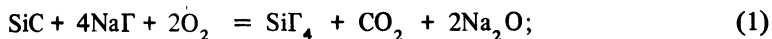
УДК 621.785.5

С.Л. ЗАЯЦ

### ВЛИЯНИЕ АКТИВАТОРОВ НА ПРОЦЕСС НАСЫЩЕНИЯ СТАЛИ КРЕМНИЕМ

Значительная роль при диффузионном насыщении стали из обмазок принадлежит активаторам. Однако химизм процесса насыщения в случае использования в качестве активаторов галогенидов щелочных металлов нуждается в уточнении. На примере силицирования расчетным термодинамическим путем выявим ведущую химическую реакцию при насыщении в обмазке, содержащей карбид кремния и один из активаторов: NaF, NaCl, NaJ, NaBr.

В процессе нагрева в обмазке происходит образование летучих галогенидов кремния:



где  $\Gamma$  – галогенид F, Cl, Br, J.

Анализ результатов расчетов свидетельствует о том, что для активации процесса силицирования в среде, содержащей SiC и Na $\Gamma$ , необходим доступ кислорода в реакционную зону. Экспериментальная проверка подтвердила, что реакции, требующие (по уравнению) присутствия кислорода, в его отсутствие (например, в среде для газовой цементации стали) не протекают и силицирование не происходит.

На основании термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры для реакций (1)...(4) при использовании фтористого натрия термодинамически наиболее вероятно образование тетрафторида кремния, затем  $\text{SiF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}$  в указанной последовательности.

Протекание реакций (1)...(4) при использовании NaCl возможно во всем исследуемом интервале температур (500...1500 К). При температуре насыщения свыше 1100 К вероятность образования дихлорида и трихлорида наибольшая, поэтому именно их наличие в обмазке будет определять процесс силицирования.

При силицировании в иодидной и бромидной средах (NaI, NaBr) наиболее вероятно образование моно- и дигалогенидов кремния.

Таким образом, процесс насыщения стали кремнием можно осуществлять в обмазках, содержащих SiC и любой из исследуемых активаторов. Для выбора наиболее рациональных сред необходимо провести анализ возможных реакций образования атомарного кремния в результате диссоциации, диспропорционирования и обмена галогенидов кремния. Термодинамический расчет этих реакций показывает, что выбор галогена определяет химизм насыщения. При наличии NaF силицирование проходит преимущественно за счет диспропорционирования ди- и трифторидов кремния. С учетом того, что наиболее вероятно образование иодида и диоксида кремния, силицирование с использованием NaI протекает за счет реакций обмена и диссоциации данных галогенидов. При использовании NaCl первостепенную роль будут играть реакции диспропорционирования и обмена низших хлоридов кремния.

Для определения влияния типа галогена на процесс насыщения стали кремнием эксперименты проводили в смеси, содержащей 0,1 г/моль активатора NaГ (4,2 % NaF; 5 % NaCl; 10,2 % NaBr; 15,5 % NaI) и 55 % SiC, 30 % железной окалины и дополнительно до 100 %  $Al_2O_3$ . После силицирования в течение 3 ч при 1173 К и 1323 К образцов из стали 45 установлено, что толщина диффузионного слоя возрастает с увеличением порядкового номера галогена, т. е. от фтора к иоду. Концентрация кремния на поверхности изделия, по данным микрорентгеноспектрального анализа, наименьшая при наличии в смеси фтористого натрия и самая высокая в случае присадки NaI. Вид галогена оказывает влияние и на структуру образующихся диффузионных слоев, а также на микрогеометрию упрочняемой поверхности. В случае применения NaBr, NaI в слое видны сквозные поры явно не диффузионного происхождения, имеющие вид каналов, которые берут начало на поверхности слоя и оканчиваются иногда в подслоной зоне, вне диффузионного слоя. Наличие этих каналов свидетельствует о протекании обменных реакций между галогенидами кремния и железом. С повышением температуры насыщения роль обменных реакций увеличивается и происходит растравливание поверхности, что отрицательно сказывается на ее микрогеометрии. Хорошее состояние поверхности наблюдается после насыщения с использованием NaF и ухудшается в случае применения других активаторов.

На основании термодинамических расчетов и экспериментальных данных можно сделать вывод, что для силицирования стали целесообразнее использовать фторсодержащие активаторы.