

участках диффузионного слоя и как следствие — образование развитой системы микрокапилляров по всей толщине диффузионного слоя.

Резюме. Приведенные результаты могут быть использованы при необходимости получения заданной структуры диффузионного слоя при эксплуатации цинкованных изделий.

УДК 621.785.3

Л.Г. Ворошнин, докт. техн. наук,  
Ф.И. Пантелеенко

### ДИФфуЗИОННОЕ ЦИНКОВАНИЕ СТАЛЕЙ В ПОРОШКОВЫХ СРЕДАХ

Данные по кинетике формирования, фазовому составу и свойствам диффузионного слоя при насыщении из порошков и других методах цинкования довольно многочисленны и подробно описаны в [1...5] и др.

Целью настоящей работы является исследование наименее изученных моментов цинкования из порошковых сред.

Влияние основных технологических параметров процесса цинкования: состава насыщающей среды, температуры и времени насыщения на толщину диффузионного слоя и его строение показано на рис. 1 и 2. При сравнительно низких температурах цинкования (до 600°С) структура слоя соответствует однофазным областям диаграммы состояния системы Fe — Zn (рис. 3) и определяется преимущественно температурой процесса и активностью насыщающей среды.

Механизм формирования цинковых покрытий значительно менее ясен. Можно считать установленным [1], что при цинковании в порошковых смесях насыщение протекает преимущественно за счет твердофазного или жидкофазного контакта Fe (сталь) Zn, а не за счет газовой фазы, формирующейся в насыщающей среде при температуре процесса. Это, в частности, однозначно доказывается следующим экспериментом: образцы помещали в насыщающую смесь лишь частично, остальная часть образцов засыпалась инертной засыпкой (шамотом). Контейнер герметизировался плавким затвором. Полученные результаты (табл. 1) свидетельствуют о том, что толщина слоя на той части образцов, которая была помещена в активную среду, значительно больше, а концентрация в нем цинка выше. Об этом

же свидетельствует тот факт, что увеличение содержания активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в смеси (с 1 до 5%) не изменяет строения и толщины слоя.

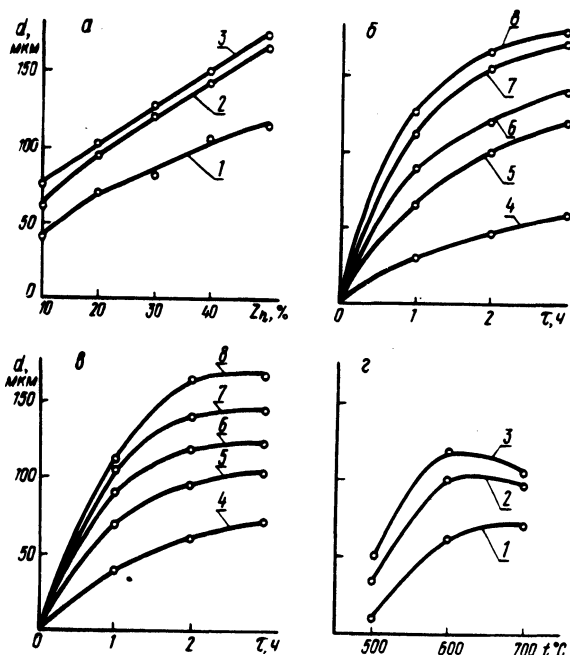


Рис. 1. Влияние содержания цинка в смеси ( $t^{\circ} = 700^{\circ}\text{C}$ ) (а); продолжительности ( $t^{\circ} = 600^{\circ}\text{C}$ ) (б); ( $t^{\circ} = 700^{\circ}\text{C}$ ) (в) и температуры насыщения (20% Zn) (г) на толщину цинкового слоя; 1, 2, 3 - соответственно 1, 2, 3 ч; 4, 5, 6, 7, 8 - соответственно 10, 20, 30, 40, 50% Zn.

При нагреве контактируемых металлов (железо—порошок цинка) происходит диффузия цинка в железо и железа в цинк. В результате в железе последовательно формируются  $\alpha$ ,  $\Gamma$  и  $\delta$ -фазы, а со стороны цинка  $\eta$ -,  $\xi$ - и  $\delta$ -фазы. При температурах цинкования выше температуры плавления цинка скорость диффузионного растворения железа в расплаве цинка резко уве-

Таблица 1. Сравнительные результаты совмещенного цинкования в активной порошковой смеси 98% (50% Zn + 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) + 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и в инертной засыпке

Режим насыщения		Толщина слоя, мкм			
		Активная среда		Инертная засыпка	
$t_1, ^{\circ}\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$\Gamma$	$\delta$	$\Gamma$	$\delta$
500	2	3	55	-	-
600	2	12	153	16	-
700	2	47*	118**	20	-

личивается и можно ожидать, что процессы кристаллизации железоцинковых сплавов будут резко превалировать над чисто диффузионным формированием слоя (за счет диффузии цинка в железо). С целью проверки этого предположения проводилось шин-

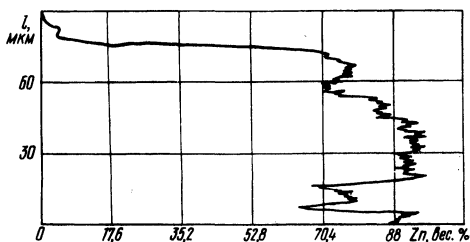


Рис. 2. Распределение цинка по толщине цинкового слоя ( $t^{\circ} = 700^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 1$  ч, 20% Zn ).

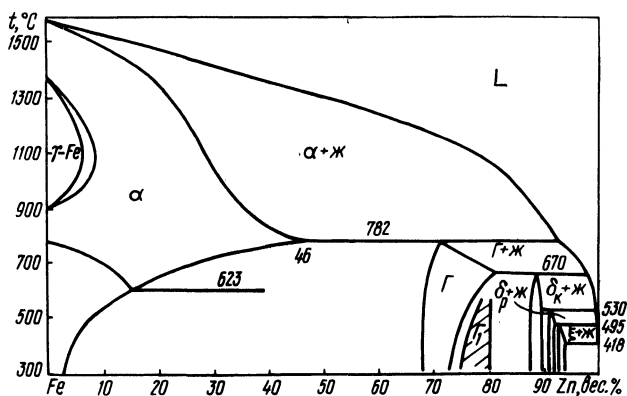


Рис. 3. Диаграмма состояния Fe-Zn.

кование из смеси на основе  $\Gamma$ -фазы 98% (80%  $\Gamma$ -фазы + 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) + 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Образование жидкой фазы в насыщающей среде при температуре цинкования  $700^{\circ}\text{C}$  в этом случае исключалось. Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют о том, что диффузионный механизм формирования слоя превалирует. Интересно отметить, что при температурах

Таблица 2. Сравнительные результаты цинкования из порошковой смеси и  $\Gamma$ -фазы

Режим насыщения		Насыщение из смеси 98%(20%Zn + 80% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) + 2% $\text{NH}_4\text{Cl}$				Насыщение из $\Gamma$ -фазы 98%(80% $\Gamma$ фазы + 20% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) + 2% $\text{NH}_4\text{Cl}$			
$t, ^{\circ}\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	Толщина слоя, мкм	Фазовый состав		Изменение размера, мкм ***	Толщина слоя, мкм	Фазовый состав		Изменение размера, мкм ***
			$\Gamma$	$\delta$			$\Gamma$	$\delta$	
500	2	34	2	32	30	30	2	28	20
600	2	100	8	92	90	60	5	55	35
700	2	95	16	79	90	80	10*	70	45

Примечание.\* — смесь  $\Gamma$  +  $\alpha$ -фаз; \*\* — смесь  $\Gamma$  +  $\delta$ -фаз; \*\*\* — изменение на сторону.

цинкования 500 и 600°C в слое образуются более высокоцинкидные фазы, чем  $\Gamma$ -фаза. Последнее также возможно лишь при чисто диффузионном механизме роста.

Представляют интерес данные по высокотемпературному цинкованию. Характер строения диффузионных слоев в корне изменяется при температурах насыщения 700°C и выше (рис. 2). Диффузионный слой при цинковании в богатых цинком смесях имеет в этом случае явно выраженное гетерофазное строение [4]. При цинковании в бедных цинком (5--10%) насыщающих средах диффузионный слой состоит из зон  $\Gamma$  и  $\alpha$ -фаз. Это позволяет утверждать, что гетерофазное строение диффузионного слоя, а часто отсутствие в нем высокоцинкидных фаз, обусловлено последовательно протекающими (в соответствии с диаграммой состояния) перитектическими превращениями в сформировавшемся в процессе нагрева поверхностном слое, заканчивающимися образованием смеси фаз  $\Gamma + L$ . Образование локальных участков жидкой фазы в поверхностном слое приводит к интенсификации двух процессов: к резкому повышению скорости испарения цинка и обогащению жидкой фазы железом за счет диффузионного перераспределения его между жидкой и твердой фазами. Оба указанных процесса приводят к уменьшению концентрации цинка в поверхностном слое и исчезновению высокоцинкидных фаз ( $\eta$ ,  $\xi$  и  $\delta$ ), образовавшихся в процессе нагрева и нестабильных при температуре процесса. В зависимости от активности насыщающей среды (поверхностной концентрации цинка к моменту завершения нагрева) и полноты протекания процессов растворения железа в жидкометаллической фазе и испарения цинка структура диффузионного слоя может представлять смесь двух фаз  $\Gamma + \alpha$  (когда жидкая фаза при температуре цинкования полностью исчезает) или смеси  $\Gamma + \alpha$  и  $\delta + \Gamma$ -фаз (когда жидкая фаза к моменту завершения выдержки сохраняется). Образование  $\delta$ -фазы в последнем случае обусловлено протеканием при температурах ниже 672°C по реакции  $L + \Gamma \rightarrow \delta$ . Не исключено, что при охлаждении могут образовываться и небольшие количества  $\xi$ -фазы по реакции  $L + \delta \rightarrow \xi$ . Локальное распределение жидкой фазы в слое является причиной гетерофазного строения диффузионного слоя при комнатной температуре.

Влияние углерода исследовали на техническом железе, сталях 45, У8 и У12. Диффузионное цинкование проводили в смеси состава 98% (20%Zn + 80% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 2% NH<sub>4</sub>Cl при 700°C в

течение одного часа. Заметное уменьшение толщины слоя наблюдается при повышении содержания углерода до 0,45%, что согласуется с данными [5]. Дальнейшее повышение содержания углерода почти не влияет на толщину цинкового слоя. Увеличение содержания углерода от 0 до 1,2% не меняет фазового состава диффузионных цинковых покрытий.

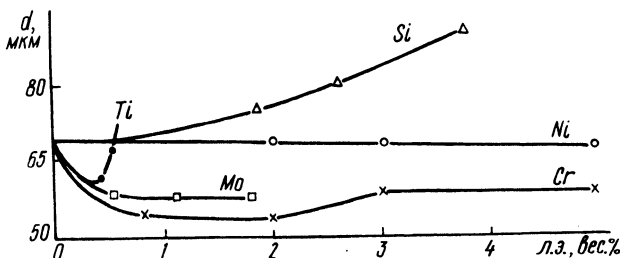


Рис. 4. Влияние химсостава стали на толщину цинкового слоя (в стали 0,4%С,  $t^{\circ} = 700^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 1$  ч, 20% Zn).

Влияние легирующих элементов исследовали на специально выплавленных среднеуглеродистых сталях, содержащих 0,4% С и от 0 до 5% легирующего элемента (рис. 4). Никель практически не влияет на толщину цинкового слоя, молибден и хром несколько снижают ее. Титан при содержании его в стали от 0 до 0,4% снижает толщину слоя, а с увеличением содержания титана до 0,6% толщина слоя растет. При увеличении в стали содержания кремния от 0 до 3,8% толщина слоя значительно возрастает. Такое влияние кремния связано, по-видимому, со значительным увеличением диффузионной подвижности атомов цинка и железа. Из всех легирующих элементов лишь титан увеличивает толщину зоны  $\Gamma + \alpha$ , остальные элементы практически не влияют на нее, изменяя лишь толщину зоны  $\delta + \Gamma$  фаз.

Резюме. Проведенные исследования показали, что при формировании цинковых покрытий в порошковых смесях на сталях при высоких температурах (свыше  $600^{\circ}\text{C}$ ) протекают процессы, отличные от протекающих при более низких температурах.

#### Л и т е р а т у р а

1. Зильберфарб М.И., Приходько Л.Н. Диффузионное цинкование. — В сб.: Металлические покрытия в химическом машиностроении (НИИХИММАШ), вып. 28. М., 1959.
2. Буздаков А.П. О механизме термодиффузионного цинкования железа. — "Труды АзНИИ ДН", вып. УІ. Баку, 1957.
3. Гакман

Э.Л. Диффузионное цинкование деталей машин. -- "Технология транспортного машиностроения", 1956, №6. 4. Гончаревский М.С. и др. Влияние технологии оцинкования на структуру и прочность термодиффузионных железозинковых покрытий. -- В сб.: Производство труб, вып. 9. М., 1963. 5. Проскуркин Е.В., Горбунов Н.С. Диффузионные цинковые покрытия. М., 1972.

УДК 621.793.6

Л.С. Ляхович, докт. техн. наук,  
Г.М. Левченко, канд. техн.  
наук, М.М. Ильюкевич

### ДИФФУЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ МЕДИ

В последние годы возрос интерес к химико-термической обработке меди. В печати появились работы по созданию диффузионных покрытий на меди и ее сплавах с целью повышения окалиностойкости, износостойкости и коррозионной стойкости в ряде агрессивных сред (фурмы доменных печей, кристаллизаторы УНРС, жала паяльников, детали криогенных систем, работающие в атмосфере аммиака и в парах нашатырного спирта, и т.д.). Появились первые рекомендации по использованию химико-термической обработки меди и медных сплавов в промышленности; различные методы обработки опробованы на конкретных деталях.

В настоящей работе проводились: разработка новых методов получения диффузионных покрытий на меди с применением традиционного способа и металлотермического, изучение структуры, фазового состава и свойств покрытий при насыщении из шихт оптимального состава, разработка практических рекомендаций по их применению.

Влияние состава и условий насыщения на формирование комплексных покрытий исследовалось на меди марки М1.

При разработке составов для комплексного насыщения использовали порошки  $Al, Ni, Fe, C, CaCu, Al_2O_3, TiO_2, NiO, Cr$  и активаторы  $NH_4Cl, AlF_3$ .

Результаты исследования структуры и фазового состава приведены в табл. 1.

Жаростойкость  $Fe + Al$  и  $Ni + Al$  покрытий при  $950^\circ C$  за 25 ч испытания увеличилась в 4--5 раз. Для повышения