

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. Н. ДУБИНИН

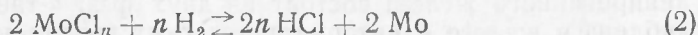
**НАСЫЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ МОЛИБДЕНОМ
ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ**

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 14 IV 1952)

Молибден обычно вводится в сталь с целью придания последней ряда промышленно-важных свойств. Поверхностное легирование стали молибденом (подобно аналогичному процессу, который был нами рассмотрен в случае насыщения стали ванадием ⁽¹⁾ и вольфрамом ⁽²⁾) представляет большой научный и практический интерес, поскольку оказывается возможным изучать процесс диффузии элементов в кристаллической среде, а также сосредоточивать в рабочих (поверхностных) зонах изделия требуемые свойства.

Исследование «твердого» метода насыщения стали молибденом было проведено рядом авторов ⁽³⁻⁹⁾. Литературные данные по газовому молибденированию стали в настоящее время отсутствуют, если не считать кратких упоминаний об этом процессе в работах ^(10, 11). При насыщении стали молибденом был применен разработанный нами газовый метод молибденирования ⁽¹²⁾, позволяющий активизировать процесс насыщения стали по сравнению с «твердым» методом.

Газовое молибденирование стали осуществлялось при температуре 900—1300° в условиях протекания реакций (1), (2), (3):



(реакция (2) идет при избытке водорода в газовой среде $\text{H}_2 + \text{HCl}$);



где n и m в реакциях (1), (2), (3) — целые числа.

Более успешно газовое молибденирование происходит при избытке водорода в газовой смеси. В качестве образцов были применены пластины (15 × 25 × 3 мм), изготовленные из железа (0,03% С) и различных марок углеродистой стали (0,1—1,2% С).

При диффузии элементов в железо фиксируемые при комнатной температуре структуры поверхностного слоя отвечают определенным состояниям фаз в системе соответствующих сплавов, вначале, поэтому, следует кратко остановиться на сплавах системы Fe — Mo (см. рис. 1). γ -область в системе Fe — Mo полностью замыкается при 3,5% Mo (1100°). В α (δ)-фазе молибден растворяется до 38% при 1430° и до 6% при комнатной температуре. В системе Fe — Mo имеются два интерметал-

лических соединения. При 59,6% Мо образуется устойчивое до 1480° интерметаллическое соединение Fe_7Mo_6 переменного состава, имеющее ромбоэдрическую кристаллическую решетку ($a = 8,97 \text{ \AA}$, $\alpha = 30,65^\circ$). При 63,2% Мо возникает другое интерметаллическое соединение состава $FeMo$, устойчивое в районе температур 1180—1540°. С углеродом молибден образует гексагональный карбид Mo_2C (5,88% C) с параметрами кристаллической решетки: $a = 2,99 \text{ \AA}$, $c = 4,72 \text{ \AA}$, $c/a = 1,59$ и карбид состава MoC (11,11% C), кристаллическая структура которого (повидимому, гексагональная) с достоверностью еще не установлена. Молибден образует также двойные карбиды, имеющие кубическую

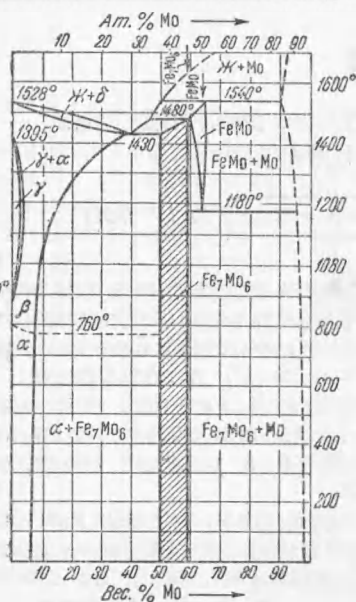


Рис. 1. Диаграмма системы сплавов Fe—Mo

глубокие зоны структуры (за линией фазового превращения) при комнатной температуре состоят из твердого раствора малой концентрации молибдена в α -фазе.

Как показал рентгеноструктурный анализ*, внешняя зона молибденированного железа состоит из двух фаз: α -твердого раствора молибдена в железе и интерметаллических соединений Fe_7Mo_6 (табл. 1). Распределение фаз в поверхностных зонах образца железа после газового молибденирования находится в соответствии с равновесным состоянием фаз при комнатной температуре, имеющим место в системе сплавов Fe—Mo (рис. 1). На рис. 3 приведена концентрационная кривая послыоного распределения молибдена в диффузионной зоне образца железа, молибденированного при 1300° в течение 6 час., полученная методом прецизионного шлифования слоев металла и последующего определения молибдена спектральным методом**.

Сопоставление результатов насыщения железа молибденом с ранее полученными данными по насыщению железа вольфрамом⁽²⁾ позволяет констатировать, что скорость диффузии молибдена в α -фазе значительно выше скорости диффузии вольфрама. Основная структура образца стали после молибденирования оказалась обезуглероженной. Внеш-

* Рентгеноструктурный анализ производился Ю. А. Богоряцким и Я. М. Головчинер.

** Спектральный анализ производился специально разработанным по нашему заданию методом последовательных эталонов В. Г. Корицким и И. М. Веселовской в Московском институте стали им. И. В. Сталина.

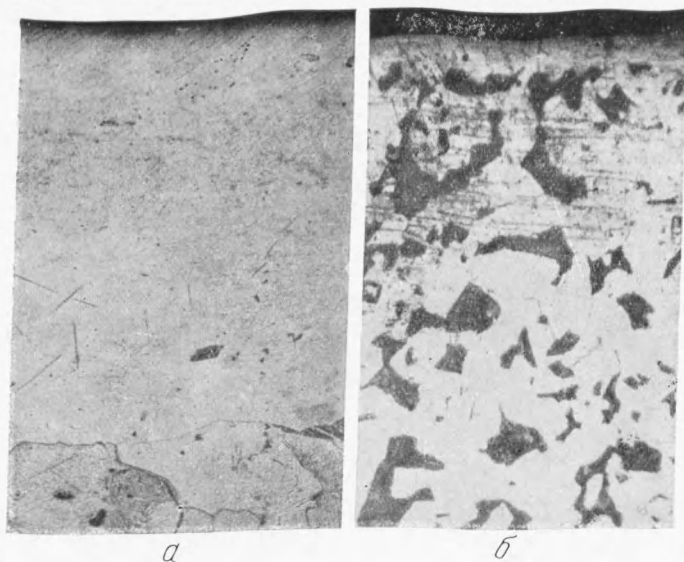


Рис. 2. Микроструктура железа и стали после газового молибденирования. *a* — железо ($C = 0,03\%$), 1300° , 6 час., $\times 100$;
б — сталь ($C = 0,47\%$), 1200° , 6 час., $\times 100$

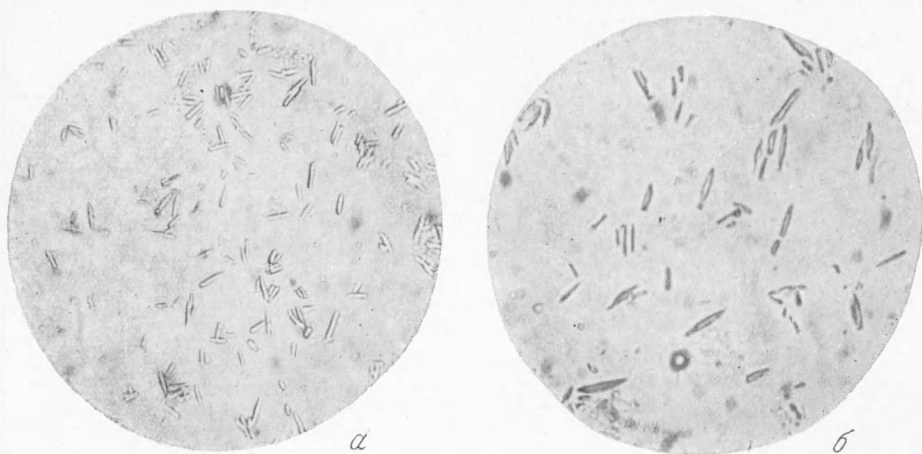


Рис. 1. *a* — $\times 130$, *б* — $\times 200$

Таблица 1

Фазовый, химический состав и микротвердость поверхностных зон молибденированного железа и стали

Образец	Режим насыщения	Толщина внешней зоны в μ	Мо на поверхн. в %	Фазовый состав	Микротвердость H_{V10}
Железо, 0,03% С	1300°, 6 час.	600—650	24,0	$\alpha + Fe_7Mo_6$	179
Сталь, 0,47% С	1200°, 6 час.	50	33,0	$\alpha + Fe_2Mo_2C$	218

няя зона, толщина которой составляет 0,05 мм, состоит из смеси двух фаз: α -твердого раствора молибдена в железе и карбида Fe_2Mo_2C (табл. 1). В табл. 1 приведены также данные измерений микротвердости диффузионных зон железа и стали после молибденирования. Как и в случае насыщения стали вольфрамом, после молибденирования стали мы не наблюдали образования сплошной зоны из карбида молибдена. Вследствие прошедшего обезуглероживания углерод лишь частично оказывается связанным в карбидную фазу. Установлено, однако, что количество карбидной фазы в поверхностном слое стали значительно увеличивается при снижении температуры процесса до 1100—1200°.

Опыты по молибденированию стали позволяют считать, что кинетика образования фаз в поверхностных зонах стали остается, повидимому, аналогичной той, которая была ранее нами описана по отношению к таким элементам, как Cr, V, W. Наличие на поверхности стали α -твердого раствора молибдена в железе, наряду с карбидом Fe_2Mo_2C , может быть объяснено эффектом обезуглероживания стали, происходящим в результате большой скорости диффузии углерода из сердцевинных зон образца к его поверхности и значительно меньшей скорости диффузии молибдена, поступающего в поверхностные зоны образца из газовой среды. Образование карбидной фазы в поверхностных зонах стали позволяет, таким образом, считать, что оттеснения углерода к сердцевинным зонам образца в процессе его насыщения молибденом не происходит.

Было установлено, что газовое молибденирование не приводит к существенным изменениям размеров изделий. Жароупорность железа и стали (15, У8) после газового молибденирования почти не отличается от жароупорности железа и стали, не прошедших насыщения молибденом (испытания производились при 900, 1000, 1100° в течение 100 час.). После молибденирования железо и сталь (0,47% С) отличаются повышенной коррозионной устойчивостью в HNO_3 (50%). Устойчивость против коррозии у молибденированного железа и стали также несколько повышается в средах $C_2H_4O_2$ (85%) и H_2O_2 (26%) и у железа в HCl (37%). Наоборот, молибденирование не сообщает коррозионной устойчивости железу и стали в средах H_2SO_4 (98%), $NaCl$ (10%) и стали в HCl (37%).

Поступило
2 XII 1951

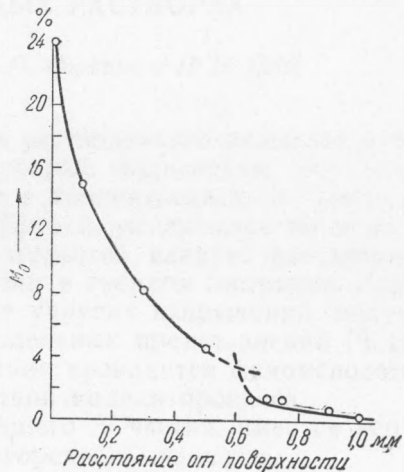
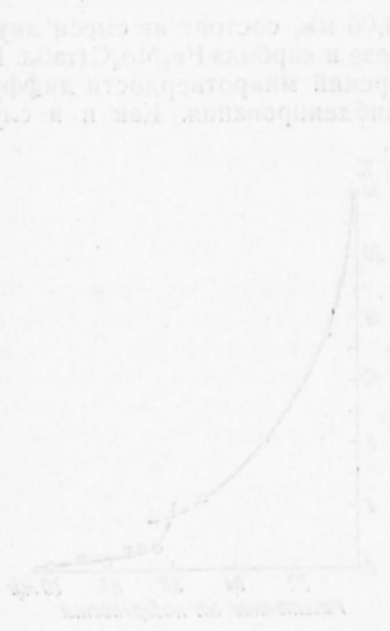


Рис. 3. Распределение концентрации молибдена в поверхностных зонах железа после газового молибденирования при 1300°, 6 час.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Н. Дубинин, ДАН, 84, № 2 (1952). ² Г. Н. Дубинин, ДАН, 84, № 4 (1952). ³ W. Geiss u. J. A. M. Liempt, Zs. f. Metallkunde, Н. 7, 317 (1924). ⁴ M. J. Laissus, Rev. de Mét., 7 (1927). ⁵ G. Grube u. F. Lieberwirth, Zs. anorg. Chem., 188, 274 (1930). ⁶ Д. А. Прокошкин, Тр. Моск. ин-та стали (1938). ⁷ О. Толоконникова, ТЕХСО, сер. 25, № 508 (1938). ⁸ М. Г. Окнов и Л. С. Мороз, ЖТФ, 11, в. 7 и 8, 596—690 (1941). ⁹ H. Corneliuș u. F. Voltergrath, Arch. f. d. Eisenhüttenwesen, Н. 3, 145, Sept. (1941). ¹⁰ Н. А. Изгарышев, Изв. АН СССР, ОХН, № 6 (1941). ¹¹ А. Н. Минкевич, Химико-термическая обработка стали, 1950. ¹² Авт. свид. на газовое молибденирование стали по заявке № 397743.



Этот график показывает зависимость скорости диффузии молибдена в сталь от температуры. По мере повышения температуры скорость диффузии увеличивается экспоненциально. Данные, представленные на графике, соответствуют следующим значениям:

Температура (градусы Цельсия)	Скорость диффузии (относительная)
1000	0,01
1100	0,05
1200	0,2
1300	0,8
1400	3,0
1500	10,0
1600	35,0
1700	100,0

В процессе диффузии молибдена в сталь при температуре 1000—1700°C происходит образование карбидной фазы и изменение структуры стали. При температуре 1000°C диффузия молибдена происходит очень медленно, а при температуре 1700°C — очень быстро. Это связано с тем, что при повышении температуры увеличивается скорость диффузии атомов молибдена в сталь. Кроме того, при температуре 1000°C в стали образуется карбидная фаза, которая способствует диффузии молибдена. При температуре 1700°C в стали образуется карбидная фаза, которая способствует диффузии молибдена. Таким образом, скорость диффузии молибдена в сталь увеличивается с температурой.