

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

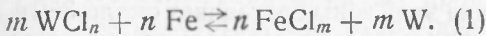
Г. Н. ДУБИНИН

НАСЫЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ВОЛЬФРАМОМ
ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ

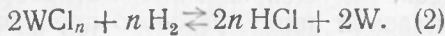
(Представлено академиком Н. П. Чижевским 14 IV 1952)

Диффузионное насыщение стали вольфрамом изучалось многими исследователями, причем наибольший интерес представляют работы (1-9). Большинство из указанных авторов занималось изучением вольфрамирания так называемым «твердым» методом. Отдельные сведения о газовом вольфрамирании сообщаются в работах (8-11).

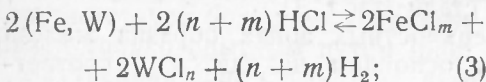
При проведении опытов по насыщению стали вольфрамом был применен разработанный нами газовый метод вольфрамирания (12). В основу газового метода вольфрамирания стали была положена реакция



В среде с избытком водорода возможна также реакция восстановления вольфрама из его хлорида:



Хлорид вольфрама получался при взаимодействии раскаленных кусочков ферровольфрама с хлористым водородом, присутствующим в газовой фазе в смеси с водородом:



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

Как показали наши опыты, газовое вольфрамирание происходит наиболее успешно при наличии малых концентраций HCl в смеси $H_2 + HCl$.

Процесс газового насыщения стали вольфрамом осуществлялся на образцах-пластинах (15×25×3 мм), изготовленных из железа (C = 0,03%) и углеродистой стали с содержанием углерода, изменяющимся от 0,1 до 1,2%, при температуре 900—1300°.

Так как при диффузии элементов в железо фиксируемые при комнатной температуре структуры поверхностного слоя отвечают равно-

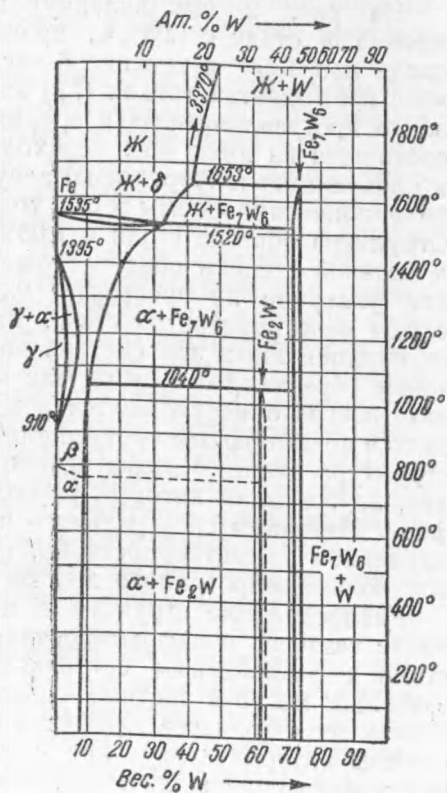


Рис. 1. Диаграмма системы сплавов Fe — W

весным состояниям фаз в системе соответствующих сплавов, то вначале следует кратко остановиться на интересующей нас системе Fe—W (рис. 1). Максимальная растворимость вольфрама в γ -железе при 1150° составляет около 3%. При 6,7% W γ -область полностью исчезает. В α (δ)-фазе вольфрам растворяется до 30% (при 1520°) и до 8% при комнатной температуре. В системе Fe—W имеются два интерметаллических соединения. При 73,8% W возникает соединение Fe_7W_6 (часто неправильно обозначаемое как Fe_3W_2), образующееся при 1653° по перитектической реакции, и неустойчивое соединение Fe_2W (62,23% W), образующееся при 1040° в результате взаимодействия δ -твердого раствора и соединения Fe_7W_6 . Соединение Fe_7W_6 имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку ($a = 9,01 \text{ \AA}$, $\alpha = 30^\circ 30'$); Fe_2W кристаллизуется в гексагональную кристаллическую решетку ($a = 4,727 \text{ \AA}$; $c = 7,70 \text{ \AA}$; $c/a = 1,630$).

С углеродом вольфрам образует карбиды состава WC (6,12% C) и W_2C (3,16% C), имеющие оба гексагональную кристаллическую решетку с параметрами: WC $a = 2,94 \text{ \AA}$; $c = 2,86 \text{ \AA}$; $c/a = 0,973$; W_2C $a = 2,99 \text{ \AA}$; $c = 4,72 \text{ \AA}$; $c/a = 1,575$. Как показали Я. С. Уманский и Н. Т. Чеботарев⁽¹³⁾, вольфрам также образует двойные карбиды состава Fe_2W_2C и Fe_6W_6C , имеющие кубическую решетку с параметрами, соответственно, $a = 11,050$ — $11,125 \text{ \AA}$ и $a = 10,93 \text{ \AA}$.

На рис. 2 (см. вклейку) показаны микрофотографии образцов железа и стали с 1,03% C, прошедших вольфрамирование в газовой среде при 1300° в течение 6 час. На поверхности железа в краевой зоне наблюдается тонкая (7 μ) кайма белого цвета, за которой следует легко протравливающаяся средняя гетерогенная зона (толщиной 45 μ), состоящая из двух фаз, переходящая в более глубоких слоях металла в следующую (внутреннюю) зону структуры, состоящую из крупных полиэдрической формы зерен; толщина этой зоны составляет около 350 μ . Структура образца стали с 1,03% C после вольфрамирания оказалась в сильной степени обезуглероженой. В сердцевине образца содержание углерода не превышает 0,3—0,4%; структура этой зоны носит следы явно перегретой стали. Внешняя диффузионная зона отделена от сердцевинных зон светлой полосой, идущей параллельно краевым зонам образца. Эта полоса (так называемая линия фазового превращения) всегда обнаруживается в тех случаях, когда диффузия сопровождается полиморфным превращением (при температуре процесса). Микроструктура внешней диффузионной зоны состоит из столбчатых кристаллов, по границам которых расположены блестящие прожилки другой фазы. Методами спектрального и рентгеновского* анализ, а также изучением микротвердости была установлена природа поверхностных зон вольфрамированного железа и стали (табл. 1).

Распределение структур в поверхностных зонах образца железа после газового вольфрамирания в основном находится в соответствии с равновесным состоянием фаз при комнатной температуре, имеющим место в системе сплавов Fe—W (рис. 1). Действительно, возникшее в процессе диффузии вольфрама (при 1300°) на поверхности образца интерметаллическое соединение Fe_7W_6 , являясь устойчивым при температуре ниже 1653°, фиксируется без изменений до комнатной температуры. Следует, однако, отметить, что концентрация вольфрама, при которой в наших опытах наблюдалось появление фазы Fe_7W_6 (63,5%), оказалась пониженной по сравнению со значением концентрации вольфрама для этой фазы (73,8%). В наших опытах по диффузии вольфрама

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

Таблица 1

Фазовый и химический состав, а также микротвердость поверхностных зон вольфрамированного железа и стали (температура процесса 1300°, 6 час.)

Химич. состав образцов	Диффузионная зона	Толщина зоны в μ	Фазовый состав	W в зоне в % (средн.)	Микротвердость зон (средн., $P = 10$ г)
Железо, 0,03% С .	Краевая	7,0	Fe_7W_6	65,3	~500
То же	Средняя	45,0	$\alpha + Fe_7W_6$	12,0	165
То же	Внутренняя	348	α -тв. р.	4,5	141
Сталь, 1,03% С .	Внешняя	270	α -тв. р. + $+ Fe_2W_2C +$ $+ Fe_7W_6$	19,0	229

в железо не было обнаружено самостоятельной диффузионной зоны, состоящей из соединения Fe_2W , вопреки опытам М. Г. Окнова и Л. С. Мороз, обнаруживших наличие слоя из этой фазы (6). Нам кажется маловероятным, чтобы неустойчивое выше 1040° соединение Fe_2W могло успеть возникнуть в процессе обычного охлаждения образцов вместе с печью до комнатной температуры при прохождении области температур около 1040° (опыты М. Г. Окнова и Л. С. Мороз производились при 1280° в течение 7—40 час.).

Образование в средней диффузионной зоне образца структуры, состоящей из смеси двух фаз ($\alpha + Fe_7W_6$), обусловлено достижением в процессе диффузии предельной растворимости вольфрама в α (δ)-фазе.

При последующем охлаждении, по причине уменьшения растворимости вольфрама в α -фазе, происходит образование молекулярной фазы Fe_7W_6 , которая, как вторичное соединение, выделяется из твердого раствора в дисперсном состоянии. Интересно отметить, что, несмотря на медленное охлаждение образцов после опыта (вместе с печью), при комнатной температуре удается фиксировать в структуре слоя вторичное соединение Fe_7W_6 , устойчивое обычно лишь в области высоких температур (1520÷1040°). Таким образом, структура средней зоны на рис. 2а не отвечает равновесному состоянию. С другой стороны, происшедшее в результате выделения Fe_7W_6 перераспределение концентрации вольфрама в предельно насыщенном твердом растворе α -фазы свидетельствует о том, что при комнатной температуре концентрационный перепад элемента в зонах структуры, прилегающей к внешнему слою из фазы Fe_7W_6 , не отвечает тому перепаду концентрации между фазами, который устанавливается на изотерме процесса, а соответствует большему градиенту концентрации и может быть установлен только опытным путем (рис. 3).

Внутренняя зона структуры диффузионного слоя состоит из кристаллов α -твердого раствора вольфрама в железе, возникших в результате фазовой перекристаллизации $\gamma \rightarrow \alpha$ (δ) на изотерме процесса диффузии и при перекристаллизации зон структуры с малой концентрацией вольфрама (< 3%) в процессе последующего охлаждения образца. Возникающая в первом случае в диффузионном слое так называемая линия фазового превращения, однако, при принятии нами увеличения, в поле рис. 2а отсутствует. Послойное распределение концентрации вольфрама в диффузионном слое железа после газового вольфрамирования при 1300° в течение 6 час., полученное спектральным анализом, при последовательном сошлифовывании слоев металла показано на рис. 3.

Как уже отмечалось выше, структура поверхностных зон стали с 1,03% С после газового вольфрамирования состоит из нескольких

фаз. Рентгеноструктурный анализ показал наличие фазы α -твердого раствора, фазы Fe_7W_6 и небольшого количества карбидной фазы Fe_2W_2C .

Возникновение карбидной фазы (последняя в структуре слоя расположена по границам зерен твердого раствора) в процессе диффузии вольфрама в сталь, установленное нашими опытами, как известно, не было обнаружено в других, ранее опубликованных исследованиях. Отдельные авторы, проводившие вольфрамирование «твердым» методом, получали столь сильное обезуглероживание стали (даже при насыщении в вакууме, как, например, это делали Корнелиус и Болленрат⁽⁷⁾),

что диффузия вольфрама в этих случаях происходила фактически в железо. Газовый метод насыщения элементами, являясь более активным процессом, позволил частично связать углерод, перемещающийся навстречу вольфраму, в карбидную фазу. Нашими опытами установлено, что количество карбидной фазы при насыщении стали вольфрамом возрастает в том случае, если процесс производится при более низких температурах (1100—1200°). Поэтому неправильна та точка зрения, по которой считается, что при диффузии вольфрама в сталь происходит отеснение углерода по направлению к сердцевинным зонам образца. Повидимому, кинетика образования диффузионных зон в стали при диффузии в нее карбидообразующих элементов аналогична той, которая описана нами для случая диффузии в сталь хрома и ванадия^(14, 15).

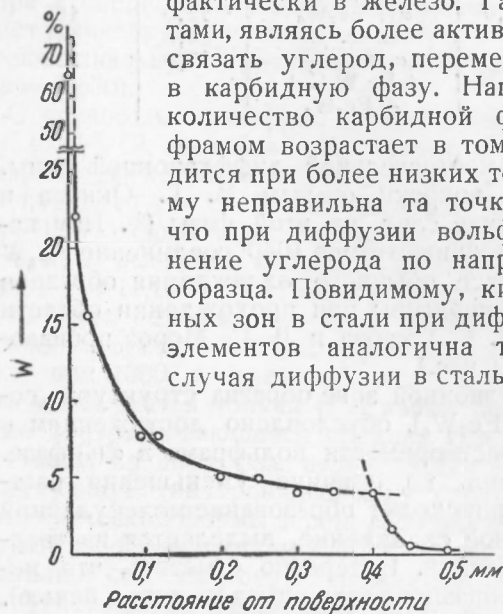


Рис. 3. Распределение концентраций вольфрама в поверхностных зонах железа после газового вольфрамирания при 1300° 6 час.

С другой стороны, появление в структуре диффузионного слоя стали также фазы α -твердого раствора может быть объяснено глубоким обезуглероживанием стали, происходящим в результате большой скорости диффузии углерода из сердцевинных зон образца к его поверхностным зонам и малой скорости диффузии вольфрама в поверхностные зоны образца.

Как показали опыты, газовое вольфрамирование не сопровождается существенным изменением размеров изделий. Жароупорность железа и стали (15,У8) после газового вольфрамирания заметно не отличается от жароупорности железа и стали, не прошедшей вольфрамирания (испытания производились при 900, 1000 и 1100° в течение 100 час.). После вольфрамирания железо и сталь (0,47% С) отличаются повышенной коррозионной устойчивостью в перекиси водорода (26%). Вольфрамирование железа также несколько повышает его устойчивость в HCl (37%) и HNO_3 (50%).

Поступило
2 XII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. С. Гаев, *Металлург*, №№ 2 и 3 (1932). ² Д. А. Прокошкин, *Тр. Моск. ин-та стали*, 1938. ³ M. J. Laissus, *Rev. de Metallurg.*, 4 (1926); 7 (1927). ⁴ J. Gruber и K. Schneider, *Zs. anorg. Chem.*, 168, 17 (1927). ⁵ Н. Н. Мокин, *ТЕХСО*, № 1738, сер. 21, 1936. ⁶ М. Г. Окнов и Л. С. Мороз, *ЖТФ*, 11, в. 7 и 8, 596 (1941). ⁷ Н. Cornelius и F. Bollenrath, *Arch. f. Eisenhüttenwesen*, Н. 3, 145, Sept. (1941). ⁸ Н. А. Изгарышев, *Изв. АН СССР, ОХН*, № 6 (1941). ⁹ К. П. Романин, *Тр. Военно-возд. инж. акад. им. Жуковского*, в. 138 (1945). ¹⁰ Г. Н. Дубинин, *Вестн. машиностр.*, № 9—10 (1946). ¹¹ А. Н. Минкевич, *Химико-термическая обработка стали*, 1950. ¹² Авт. свид. на газовое вольфрамирование стали по заявке № 397741. ¹³ Я. С. Уманский и Н. Т. Чеботарев, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 15, № 1 (1951). ¹⁴ Г. Н. Дубинин, *Газовый метод хромирования стали*, 1950. ¹⁵ Г. Н. Дубинин, *ДАН*, 84, № 2 (1952).

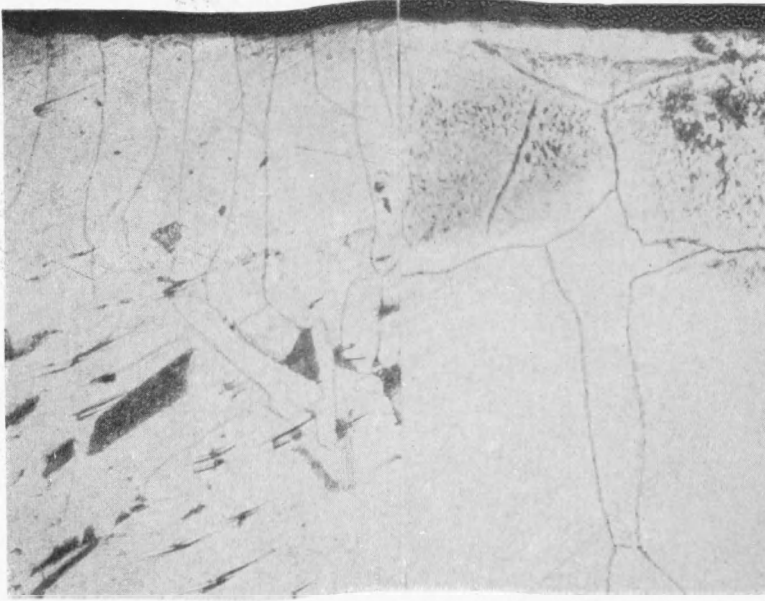


Рис. 2. Микроструктура железа и стали после газового вольфрамирания при 1300° , 6 час. *а*—железо (С 0,03%), $\times 600$; *б*—сталь (С 1,03%), $\times 100$

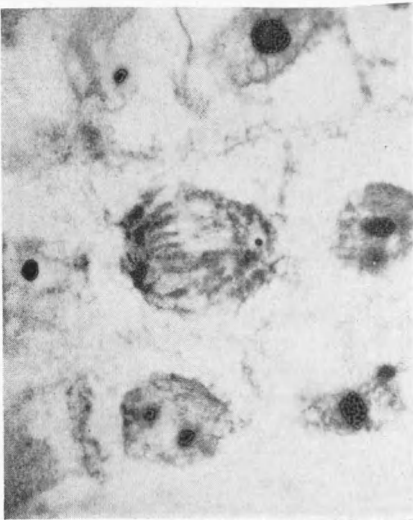


Рис. 3. *Allium cepa*. Метафаза в корешке. Фиксация Сан-Феличе, гидролиз 30 мин., гематоксилин Гайденгайна около pH 3,0



Рис. 4. *Vicia faba*. Метафаза в корешке. Фиксация Карнуа, гематоксилин pH 2,8. Веретено, светлые сферы и в них центриоли