

## Список литературы

1. Möbius H.-H., Rohland B. // Z. Chem. 1966. B. 6. N 2. S. 158.
2. Rohland B., Möbius H.-H. // Naturwiss. 1968. B. 55. N 5. S. 227.
3. Tannenberger H., Berghe P. Festelektrolyt mit Elektrode. Пат. ФРГ 2551936. Оубл. 20.05.77.
4. Berghe P., Tannenberger H. Die Kathode und den Elektrolyten umfassender Teil eines Brennstoffelementes. Пат. ФРГ 2723873. Оубл. 08.12.77.
5. Berghe P., Tannenberger H. Die Kathode und den Electrolyten umfassender Teil eines Brennstoffelementes. Пат. ФРГ 2723872. Оубл. 08.12.77.
6. Shuk P., Jakobs S., Möbius H.-H. // Z. allg. anorg. Chem. 1985. B. 524. N 5. S. 144.
7. Hartung R., Kürschner U., Nicolaou M., Möbius H.-H. // Z. phys. Chem. 1974. B. 255. N 2. S. 401.
8. Hartung R. // Z. phys. Chem. 1979. B. 260. N. 2. S. 259.

УДК 621.762 : 541.16 : 539.3

Г. И. САМАЛЬ, А. С. СКОРОПАНОВ, А. А. ВЕЧЕР,  
Е. В. ЗВОНАРЕВ, Н. П. ГРЕБНЕВ, Л. И. ФРАЙМАН

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАСЫЩЕНИЯ УГЛЕРОДОМ ПОРОШКОВЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

В последнее время возрос интерес к исследованию физико-химических свойств порошковых материалов, при этом большое внимание уделяется порошковым композициям на основе железа [1, 2]. Результаты исследования физико-химических свойств материалов этого типа свидетельствуют о принципиальной возможности создания на их основе износостойких изделий, не уступающих изделиям из компактных сплавов, а иногда и превышающих их. Однако вопросы массопереноса в процессе изготовления изделий из различных композиционных материалов освещены недостаточно [3, 4].

С целью выявления характера структурообразования и особенностей науглероживания порошковых легированных сталей в настоящей работе была изучена диффузия углерода при цементации порошковых материалов с добавками меди, цинка, олова и сурьмы. Методом радиоактивных индикаторов исследовали влияние химического состава и плотности материала, а также температуры насыщения на диффузионную подвижность углерода при цементации и характер распределения его по толщине диффузионных слоев.

Исходными материалами служили порошки железа марки ПЖ4М, высоколегированной стали ПХ30-1 с добавками меди, сурьмы, цинка и олова (в виде порошков латуни и бронзы). Гранулометрический состав порошков 150—200 мкм. Образцы изготавливали путем приготовления шихты, прессования, спекания, доуплотнения, повторного спекания и отжига. Относительная плотность образцов составляла 75—95 %. Науглероживание проводили в твердом карбюризаторе (уголь древесный 55 вес. %, сода кальцинированная 20 вес. % и силикокальций 25 вес. %), в который вводили радиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$ .

Насыщение осуществляли в интервале температур 1173—1323 К в течение 1,5—5,0 ч. Каждый последующий опыт проводили с обновлением карбюризатора на 25—30 %. Исходный карбюризатор предварительно обезвоживался при 380—410 К в течение 1—1,5 ч. Одновременно в идентичных условиях отжигалось по 4—6 образцов. Для проведения послыдного радиометрического анализа с поверхности науглероженных образцов сошлифовывали параллельные слои. Интегральную радиоактивность образцов определяли на радиометре ДП-100 с торцевым счетчиком Т-25-БФЛ. Так как применяемый изотоп углерода  $^{14}\text{C}$  имеет мягкое  $\beta$ -излучение, измеряемую интегральную радиоактивность образца считали пропорциональной концентрации атомов в приповерхностном слое.

Полагая, что поток углерода в процессе насыщения является постоянным, а диффузия протекает в полубесконечное пространство, коэффици-

енты диффузии углерода при цементации определяли по методу, описанному в работе [5]. Расчет коэффициентов диффузии проводился по формуле [6]:

$$D = \frac{1}{4\tau \operatorname{tg}^2 \alpha}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $\tau$  — время диффузионного отжига;  $\operatorname{tg} \alpha$  — тангенс угла наклона прямой  $z=f(x)$ . Величину функции определяли для каждого снятого слоя из соотношения  $I/I_0=1-\operatorname{erf}z$  с помощью таблицы значений интеграла  $\operatorname{erf}z$  [5];  $I_0$  и  $I$  — исходная и остаточная радиоактивность образца после снятия с него слоя толщиной  $\Delta x$  соответственно.

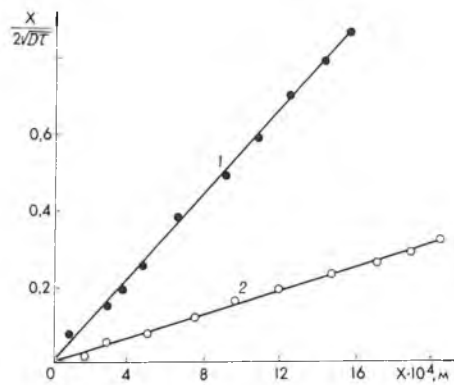
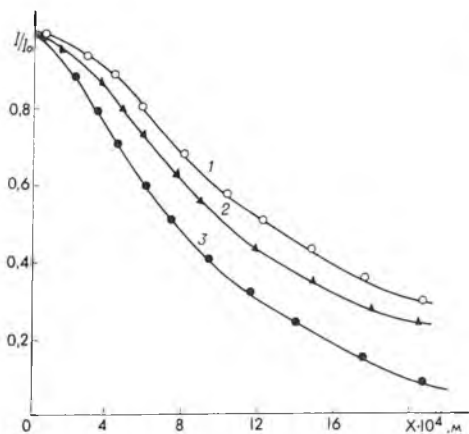


Рис. 1. Распределение углерода по глубине диффузионного слоя в порошковых материалах на основе железа. Легированный компонент:

1 — Sb; 2 — Zn; 3 — Sn. Т 1273 К,  $\tau$  7200 с

Рис. 2. Зависимость  $\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}$  от  $x$ . Легированный компонент:

1 — Sn; 2 — Sb. Т 1233 К,  $\tau$  16800 с

Характерные кривые распределения углерода по толщине диффузионных слоев порошковых материалов приведены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 2, данные эксперимента удовлетворительно укладываются на прямые, что является свидетельством правильности использования уравнения (1).

Температурная зависимость коэффициентов диффузии углерода в процессе цементации при 1173—1323 К для порошковых сталей, содержащих одинаковое количество хрома и меди с добавками сурьмы и цинка, может быть представлена уравнениями (2) и (3) соответственно:

$$D = 1,61 \cdot 10^{-6} \cdot \exp [-(80300 \pm 4500/RT)], \text{ м}^2/\text{с}; \quad (2)$$

$$D = 9,14 \cdot 10^{-6} \cdot \exp [-(103300 \pm 5500/RT)], \text{ м}^2/\text{с}. \quad (3)$$

Значения коэффициентов диффузии углерода для этих материалов в рассматриваемом интервале температур имеют один и тот же порядок ( $\sim 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с). Следует заметить, что величины  $D$  для порошковых материалов на основе железа с добавками сурьмы и цинка несколько выше, чем значения коэффициентов диффузии углерода для порошковых хромистых сталей [7].

Анализ результатов диффузионных измерений показывает, что увеличение времени насыщения при цементации не приводит к существенному изменению характера распределения углерода, а меняется лишь глубина его проникновения. Установлено, что углерод весьма интенсивно диффундирует в образцы, плотность которых не превышает 95 %, и достигает толщины более 2,5 мм. В отдельных случаях на кривых зависимости  $I/I_0$  от  $x$  имело место аномальное поведение хода концентрационно-

го профиля на начальном участке (50—140 мкм). Это свидетельствует об изменении характера диффузии углерода в процессе насыщения.

Сравнивая величины  $D$  для материалов с различными легирующими добавками, можно заметить, что последние по-разному влияют на процесс массопереноса вещества. Введение в состав материала легкоплавких компонентов таких, как сурьма и цинк, при температуре насыщения приводит к образованию жидкой фазы, в которой диффузия значительно облегчена. Присутствие в материале легкоплавких компонентов способствует также более равномерному перераспределению всех легирующих элементов в процессе насыщения. Влияние добавок на структуру основы материала особенно велико при малой их концентрации, когда они находятся в растворе. В этом случае решающее значение имеют размеры атомов и ионов легирующего элемента и основы, которые больше у сурьмы (0,14 и 0,09 нм), чем у железа (0,117 и 0,065 нм). Это вызывает искажение кристаллической решетки железа. Анализ результатов исследования показывает, что введение в состав порошковых материалов на основе железа таких компонентов, которые плавятся при относительно низких температурах, способствует ускорению диффузионного переноса углерода. При этом их роль, по-видимому, определяется созданием повышенной дефектности структуры материала, что приводит к более равномерному распределению легирующих элементов в объеме вещества и интенсификации диффузионного переноса углерода при цементации.

Рассчитанные значения кажущихся энергий активаций диффузии углерода при цементации порошковых образцов одинаковой плотности 95 % с добавками сурьмы и цинка соответственно равны 80300 и 103300 Дж/моль. Эти величины значительно ниже значения энергии активации для объемной диффузии углерода в железе (137800 Дж/моль) [8]. Для граничной диффузии углерода при цементации порошкового материала на основе железа с 9 % хрома получено значение 104500 Дж/моль [7], что согласуется с приведенными данными настоящей работы.

При цементации порошковых легированных материалов одновременно имеют место спекание и термоинициированное химическое взаимодействие компонентов. Порошковые материалы характеризуются различным соотношением открытых и закрытых пор и связанной с этим плотностью материала, которая оказывает значительное влияние на скорость диффузии углерода. Увеличение диффузионной подвижности углерода в менее плотных порошковых материалах можно объяснить наличием повышенной свободной поверхности. В порошковых материалах с плотностью более 95 % насыщение углеродом аналогично компактным сплавам, граница диффузионного слоя параллельна поверхности образца. При плотности материала менее 75 % глубина проникновения углерода увеличивается в несколько раз, и насыщение проходит по всему объему. Снижение плотности приводит к уменьшению градиента концентрации углерода в материале. Углерод при своем перемещении встречает меньшее сопротивление. При этом в общий диффузионный поток наибольший вклад вносит поверхностная и граничная диффузия.

Таким образом, из анализа результатов исследования видно, что подвижность углерода во многом зависит от предыстории порошковых материалов на основе железа. Легирование материалов легкоплавкими элементами такими, как сурьма и цинк, способствует более равномерному распределению всех компонентов в объеме порошковых образцов, что благоприятно влияет на их прочностные характеристики (твердость, износостойкость). Сроки эксплуатации изделий из этих материалов значительно повышаются.

### Список литературы

1. Химико-термическая обработка металлов и металлокерамических материалов / Под ред. О. В. Романа. Минск, 1977. С. 24.
2. Фиштейн Б. М., Кем А. Ю. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1982. № 2. С. 11.

3. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / Под ред. Ляховича Л. С. М., 1981. С. 424.
4. Ловшенко Л. С., Высоцкий Т. Г., Ловшенко З. М. // Порошковая металлургия. 1977. № 8. С. 1.
5. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М., 1960. С. 86.
6. Матосян М. А., Голиков В. М. // ФММ. 1968. Т. 25. С. 377.
7. Худокормов Д. Н., Куцер М. Я., Самаль Г. И., Гребнев Н. П. // Металлургия, Варшава, 1976. № 24. С. 35.
8. Блантер М. Е. // ЖТФ. 1948. Т. 18. С. 529.

УДК 547.422

П. М. МАЛАШКО, И. Г. ТИЩЕНКО,  
Н. В. КУСЕНКО, Н. М. ГАРБУЗ

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИХАЛКОНОВ С *n*-ТИОКРЕЗОЛОМ

Ранее [1—3] нами было установлено, что нуклеофильное замещение эпоксидного кислорода в эпоксикетонах на остаток тиола происходит у  $\alpha$ -углеродного атома. Такое направление реакции подтверждено в работе [4] на примере взаимодействия тиофенола и *n*-нитротииофенола с рядом замещенных эпоксихалконов. При этом был сделан вывод, что варьирование структуры эпоксикетона и тиола не меняет направления реакции. Образующиеся при этом из эпоксихалконов и тиолов  $\alpha$ -алкил(арил)тио- $\beta$ -оксикетоны при проведении реакции в щелочной среде претерпевают ретроальдольный распад на альдегид и  $\alpha$ -кетосульфид с высокими выходами последних [1].

В настоящей работе на примере реакции замещенных эпоксихалконов с *n*-тиокрезолом мы приводим данные о получении первоначально образующихся продуктов этой реакции —  $\alpha$ -(*n*-толилтио)- $\beta$ -оксикетонов, а также об их ретроальдольном распаде.

Реакция окисей халконов (I—VIII) с *n*-тиокрезолом проводилась в растворе очищенного от примесей диметиламина и воды диметилформаида при комнатной температуре в течение 6 сут. При этом из эпоксихалкона (I), а также его бром- и нитропроизводных (II—VI) получены первоначально образующиеся оксикетосульфиды—1,3-диарил-3-гидрокси-2(4-толилтио)пропан-1-оны (IX—XIV) с выходами от 54 до 75%. Эпоксихалконы, содержащие электронодонорные метоксигруппы,— 2-бензил-3(4-метоксифенил)оксиран (VII) и 2(4-метоксибензил)-3-фенилоксиран (VIII) в этих условиях образуют неустойчивые продукты раскрытия окисного цикла, которые распадаются соответственно на анисовый и бензойный альдегиды и *n*-толилфенацилсульфид (XV) и *n*-толил-*n*-метоксифенацилсульфид (XVI).

При проведении реакции эпоксикетонов I—III с *n*-тиокрезолом в кипящем диметилформаиде оказалось, что она заканчивается за 1,5 ч и сопровождается полным ретроальдольным распадом первичных продуктов раскрытия окисного цикла. Из реакционных смесей были выделены соответствующие замещенные фенацил-*n*-толилсульфиды (XV—XVIII).

