

с 56

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

---

Л. В. СОВЕТОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
ЗАЩИТНЫХ ПАРОТЕРМИЧЕСКИХ ОКИСНЫХ  
ПЛЕНОК НА МЕТАЛЛОКЕРАМИКЕ

Переучет 19 57

Специальность № 353  
«Химическое сопротивление материалов  
и защита от коррозии»

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

58

Одесса, 1969

См

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

---

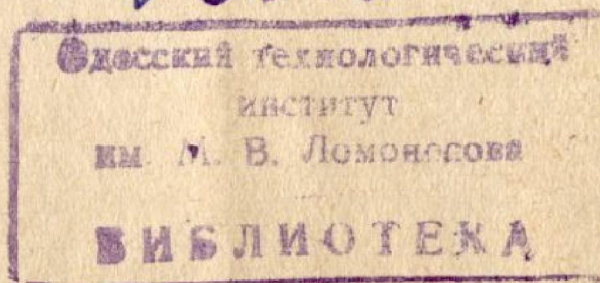
Л. В. СОВЕТОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
ЗАЩИТНЫХ ПАРОТЕРМИЧЕСКИХ ОКИСНЫХ  
ПЛЕНОК НА МЕТАЛЛОКЕРАМИКЕ

Специальность № 353  
«Химическое сопротивление материалов  
и защита от коррозии».

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

✓ О.О 1824



Одесса. 1969

Работа выполнена в Саратовском политехническом институте  
Научный руководитель — кандидат технических наук доцент  
*Гладкова Е. Н.*

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:**

Доктор технических наук профессор *Шлугер М. А.*  
Кандидат химических наук доцент *Ефимович Е. В.*  
Ведущее предприятие — Институт проблем материаловедения  
АН УССР, г. Киев.

Автореферат разослан „.....“ ..... 1969 г.

Защита диссертации состоится „.....“ ..... 1970 г.  
на заседании Совета Одесского технологического института  
имени М. В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.  
Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: г. Одесса, А-39, улица Свердлова, 112, Одесский технологический институт имени М. В. Ломоносова.

Ученый секретарь Совета *Запорожец Л. А.*

Основой создания материально-технической базы коммунизма является развитие энергетики, процессов и средств автоматизации, а также новых материалов, которые в значительной степени определяют научно-технический прогресс общества. Внедрение новой техники тесно связано с использованием материалов с принципиально новыми свойствами, часто объединяющих ряд трудно сочетаемых характеристик.

Порошковая металлургия позволяет создавать такие принципиально новые материалы, получить которые или крайне трудно, или вообще невозможно при использовании каких-либо других способов. Кроме того, производство металлокерамических изделий по сравнению с обычными способами характеризуется более высокой экономичностью. Большое количество деталей для машиностроения изготавливается из конструкционных металлокерамических материалов общего назначения на железной основе.

Известно, что коррозионная стойкость является одной из основных характеристик конструкционных материалов, определяющих долговечность и надежность работы изделий. Теория и практика защиты от коррозии таких материалов пока разработана недостаточно. При нанесении защитно-декоративных покрытий возникает целый ряд трудностей, связанных с наличием остаточной пористости в изделиях. В тех случаях, когда пористость достигает 10—12% и более, такие методы защиты как гальванические, лакокрасочные, оксидирование в щелочах, фосфатирование и др. не обеспечивают получения надежного и устойчивого к коррозии покрытия. Поры, лежащие на поверхности, препятствуют получению сплошного слоя. Электролит, попадающий в поры, вызывает коррозию изделий изнутри. Поэтому перед нанесением гальванических и химических покрытий прибегают к специальным мерам по закрытию пор и удалению остатков электролита. Но даже в этих случаях не всегда удается получить качественное покрытие. Кроме того, стоимость предварительной и последующей обработки часто бывает очень высокой.

Одним из наиболее простых и экономичных методов получения защитных покрытий на металлокерамических изделиях является окислирование в перегретых парах воды. Этот метод, обладающий многими достоинствами, достаточно хорошо изучен для компактных металлов и получил широкое распространение в технике. При паротермическом окислировании пористой металлокерамики защитная окисная пленка образуется не только на поверхности изделий, но и на внутренней поверхности пор, тем самым предотвращая коррозию изделий изнутри. Использование паротермического окислирования сразу же после спекания позволит значительно сократить технологический процесс изготовления различных деталей.

В настоящее время нет четких и ясных сведений о влиянии тех или иных факторов на процесс образования окисной пленки на металлокерамике. Менее всего изучены вопросы влияния режима окислирования на свойства окисных пленок. В литературных источниках практически отсутствуют рекомендации по выбору оптимального режима окислирования в целях получения окисного покрытия с определенным составом и свойствами. Недостаточная изученность этих вопросов препятствует широкому применению паротермического окислирования для обработки металлокерамических изделий. Поэтому представляется актуальным исследование указанных вопросов, применительно к металлокерамическому производству.

В данной работе были исследованы условия образования и основные свойства защитных паротермических окисных пленок на металлокерамических конструкционных материалах, а также изучено влияние режимов окислирования на структуру и свойства образующихся покрытий.

В соответствии с поставленной целью исследования намечено решить следующие задачи.

1. Изучить условия образования окисных пленок на металлокерамике при паротермическом окислировании.
2. Исследовать влияние режима паротермического окислирования на структуру окисных пленок.
3. Изучить коррозионные, электрохимические и физические свойства защитных окисных пленок и их связь с режимом паротермического окислирования.
4. На основании теоретических и экспериментальных исследований дать рекомендации по выбору режима окислирования в целях получения покрытия с требуемыми свойствами.
5. Исследовать возможность наполнения окисных пленок синтетическими смолами для улучшения их защитных свойств.

Диссертационная работа изложена на 148 страницах с 74 рисунками и включает в себя 5 глав.

**Глава 1** — литературный обзор — состоит из двух основ-

ных разделов. В первом разделе рассмотрены особенности коррозии металлокерамических конструкционных материалов с точки зрения электрохимического механизма коррозии металлов. Причины пониженной коррозионной стойкости металлокерамики заключаются в структурных особенностях материала, а также в высокоразвитой и очень активной поверхности. Отсюда намечаются пути снижения скорости коррозии уменьшением эффективной поверхности, что достигается нанесением защитных покрытий. Приведены литературные данные о существующих методах защиты металлокерамики. Во втором разделе рассмотрены особенности высокотемпературного окислирования металлокерамики, в частности, в среде водяного пара. Снижение парциального давления кислорода способствует более глубокому окислированию металлокерамики. Защитная пленка окиси образуется как на поверхности образцов, так и на внутренней поверхности пор. Ход кинетических кривых окислирования пористых образцов в координатах привес — время зависит от температуры, времени окислирования и исходной пористости образцов. Для образцов с пористостью около 30% характерен немонотонный ход температурной зависимости окислирования. В механизме окислирования пористой металлокерамики большую роль играют начальные условия окислирования и условия диффузии окисляющего реагента в поры. Приведены литературные данные о характерных свойствах окисных пленок на компактных металлах и металлокерамике.

Анализ литературных данных показывает недостаточную изученность процесса паротермического окислирования металлокерамики. Глава заканчивается формулировкой задач, поставленных перед настоящим исследованием, которые изложены выше.

**Глава 2.** — Методика проведения эксперимента.

Все исследования выполнены на образцах материалов, используемых для производства деталей в машиностроении и приборостроении, предназначенных для работы, в основном, в атмосферных условиях. Так, в частности, в работе использовались шихты состава: 1) 100% порошковое железо, 2) железо +2,5% меди +1% графита, применяемые заводом «Порошковой металлургии» г. Москвы. Кроме этого, исследовался железо-кремнистый сплав с 6% кремния. После прессования и спекания в атмосфере водорода, образцы имели пористость в среднем 18—26%. Эта пористость является наиболее распространенной для указанных выше деталей. Для сравнения в работе использовались образцы из компактного железа электронно-лучевой плавки производства Института металлургии им. А. А. Байкова и образцы из малолегированных сталей.

Исследуемые образцы обрабатывались в среде водяного

пара при различных режимах предварительного нагрева, собственно окисления и последующего охлаждения. Окисление проводилось при температурах от 300 до 700° с интервалом в 50°. Продолжительность окисления — от 5 до 320 мин. Общая схема паротермического окисления заключается в следующем.

Образцы помещаются в печь, нагретую до заданной температуры и выдерживаются в течение 3—5 мин., после чего рабочее пространство печи продувается паром при давлении 0,3—0,5 ати. Затем образцы нагреваются до температуры окисления и выдерживаются заданное время при постоянной температуре и непрерывной подаче пара. Охлаждаются либо сразу на воздухе, либо медленно вместе с печью.

Коррозионная стойкость защитной окисной пленки зависит от ее толщины, пористости, проводимости, а также от облагораживания установившегося потенциала. Многие из указанных свойств определяются структурными особенностями окисных пленок, которые в свою очередь зависят от режима и условий окисления. Поэтому комплексные исследования структуры и свойств пленок проводились в каждой температурной и временной точке режима окисления.

Структура паротермических окисных пленок исследовалась металлографическим, электронографическим и рентгеноструктурными методами. Толщина пленок определялась на приборе ПМТ-3 по шлифам. Механические свойства изучались методом измерений микротвердости на приборе ПМТ-3 при нагрузках 10 и 20 г. Пористость пленок определялась методом электрографирования. Электрические и магнитные свойства окисленных образцов исследовались резонансными методами. Поляризуемость окисленной металлокерамики исследовалась методом снятия поляризационных кривых. Применение электрохимического метода исследования позволило объяснить механизм и кинетику электрохимической коррозии окисленной металлокерамики. Исследование коррозионной стойкости окисных пленок проводилось в камере тепла и влаги в жестких условиях, что позволило за сравнительно короткий срок получить данные об относительной коррозионной стойкости покрытий, полученных при различных режимах. При обсуждении ряда свойств приводятся данные по фосфатным покрытиям и окисным, полученным щелочным окислением.

В целях улучшения защитных свойств окисных пленок, их наполняли различными органическими веществами. Исследовались: октадециламин, эпоксидные смолы, феноло-формальдегидные смолы, кремнийорганические лаки и гидрофобные жидкости. Лучшие результаты были получены при использовании в качестве наполнителя гидрофобной кремнийоргани-

ческой жидкости ГКЖ-94. Для наполнения или пропитки окисных пленок была предложена и разработана вакуумная установка лабораторного типа. Пропитка в вакууме осуществлялась по следующему режиму.

Предварительно окисленные образцы из металлокерамики помещались в стеклянный баллон и обезгаживались в течение 30 мин. при остаточном давлении порядка  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  мм рт. ст. и комнатной температуре. Затем через нижний кран в баллон подавалась жидкость ГКЖ-94 в виде 5—15% раствора в дихлорэтаноле (или бензине). Образцы выдерживались 15—20 мин., после чего в систему впускался воздух. Полимеризация ГКЖ-94 проводилась при температуре 140—150°С в течение 45—60 мин.

Исследование коррозионных свойств комбинированных покрытий осуществлялось ускоренным методом в камере тепла и влаги, работающей в непрерывном режиме: при относительной влажности 96—98% и температуре  $40 \pm 1^\circ$ .

Глава 3 посвящена исследованию влияния режима паротермического окисления на структуру и основные физико-механические свойства окисных пленок на металлокерамике. Исходя из факта сложной дефектной структуры окислов на железе и возможности встречной диффузии катионов  $Fe^{2+}$  и анионов  $O^{2-}$  через слой окалина в процессе окисления, аналитически рассмотрен процесс образования окисной пленки.

Обобщение многочисленных экспериментальных данных позволяет заключить, что процесс роста окисной пленки со скоростью  $v$  вдоль нормали  $y$  к поверхности, подчиняется второму закону Ньютона.

$$m \frac{dv}{dt} = -F. \quad (1)$$

Здесь

$$v = \frac{dy}{dt}, \quad (2)$$

а величина

$$F = \left( \frac{mv^2}{2} \right) \frac{2}{b} \quad (3)$$

есть сила, приложенная к массе элемента пленки окисла, вычисленная через кинетическую энергию его смещения, усредненную на некотором расстоянии  $\frac{b}{2}$ . Оценка вероятностей соударений движущихся масс железа и кислорода с атомами решетки, приводит к выводу, что  $b$  представляет из себя среднюю длину свободного пробега ионов железа и кислорода в пленке окисла.

Использование системы (1) — (3) приводит к дифференциальному уравнению

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{1}{b} \left( \frac{dy}{dt} \right)^2 = 0 \quad (4)$$

Решением (4) будет

$$t = \frac{b}{u(o)} \left( c^{\frac{y}{b}} - 1 \right) \quad (5)$$

где  $u(o) = \frac{dy(o)}{dt}$  — начальная скорость окисления.

Линейный и параболический законы окисления вытекают из уравнения (5) в качестве частных случаев при разложении его в ряд при  $\frac{y}{b} \ll 1$

$$t \approx \frac{b}{u(o)} \left( 1 + \frac{y}{b} + \frac{y^2}{2b^2} + \dots - 1 \right) \quad (6)$$

По серии экспериментальных кривых окисления, в координатах толщина пленки—время, можно найти постоянные  $u(o)$ ,  $b$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ .

Зависимости изменения этих величин от температуры окисления представлены на рис. 1.

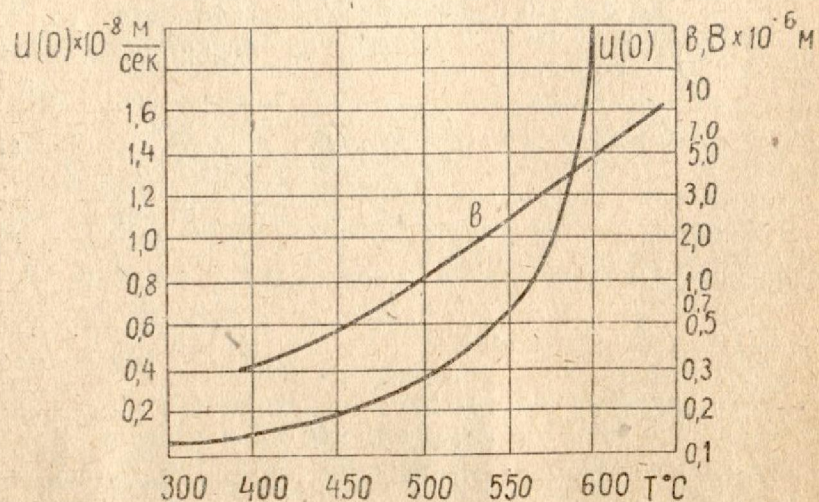


Рис. 1

В диссертации приведены формулы для пересчета начальной скорости окисления, выраженной в м/сек, к размерности г/м<sup>2</sup>·час, и проведено сравнение начальных скоростей окисления порошкового и компактного железа, окисляемых в водяном паре и на воздухе. Показано, что порошковое железо имеет более высокое значение начальной скорости окисления по сравнению с компактным.

Свойства защитных окисных пленок, как известно, во многом определяются их структурой. Металлографический, рентгеноструктурный анализы и измерение микротвердости проводились с целью определения фазового состава образующихся окисных пленок и структур, возникающих в подокисной зоне, а также для определения механических свойств отдельных составляющих и степени травимости. Исследования выполнялись на металлографическом микроскопе МИМ-8М, при увеличении от 340 до 600, рентгеновской установке УРС-50 И и приборе ПМТ-3.

Для установления температурных границ образования фаз в окисной пленке исследования проводились в широком температурном интервале (300—700°C) через 50°. В каждом из исследуемых режимов брались различные условия предварительного нагрева и последующего охлаждения.

Как показали исследования, условия предварительного нагрева в атмосфере воздуха не влияют на конечный состав окисной пленки. Фазовый состав определяется температурой окисления и последующим охлаждением. При окислении в интервале температур до 570—580°C на всех исследуемых композициях пленка однофазна и состоит, в основном, из магнетита. При температурах окисления выше 600°C под слоем магнетита начинает образовываться вюстит, который в значительных количествах проявляется спустя 30 мин. с начала процесса. При этом закономерности внутреннего окисления, с точки зрения образования фаз, подчиняются общим правилам. Следует отметить, что скорость нагрева образцов до температуры окисления в паре существенно влияет на процесс окисления пористой металлокерамики. При медленном нагреве окисление происходило равномерно по всему сечению образца, в результате внутренние поры почти полностью «зарастали» окислами. В условиях быстрого нагрева устья пор, сообщающихся с поверхностью, быстро закупоривались, и в дальнейшем преимущественно окислялась только поверхность образца. Наиболее заметно эта разница проявилась у образцов из железо-медь-графита.

Для выяснения структурного состава поверхностной окисной пленки, образующейся при различных условиях охлаждения образцов, проводился электронографический анализ на электронографе ВЭИМ-1 в лаборатории кристаллохимии ме-

таллов Института металлургии им. Байкова АН СССР. В результате исследований было установлено, что при быстром охлаждении образцов после окислирования, в поверхностном слое пленки образуется гематит. При медленном охлаждении в потоке пара до температур 200–250°C гематит в поверхностном слое не образуется, и пленка состоит из  $Fe_3O_4$ . В случае, если медленное охлаждение производится с температур окислирования выше 600°C, образовавшийся в окисной пленке вюстит частично (около 50%) разлагается с выделением магнетита. Показано, что окисная пленка действительно состоит из двух слоев: чистого магнетита (наружного) и смешанного (прилегающего к металлу) из  $FeO$  и  $Fe_3O_4$ . Описанные закономерности иллюстрируются рядом микрофотографий и электрограмм.

При изучении окисных пленок на железо-кремнистом сплаве была обнаружена структура в подокисной зоне, имеющая слабую травимость. Микротвердость указанной структуры выше основного металла, но ниже окисной пленки. Можно полагать, что эта зона представляет собой твердый раствор с избытком кремния. Кроме этого, исследования показали, что окисляемость кремнистого железа в среде водяного пара ниже, чем 100% железа. При исследуемых условиях окисления кремний в окисную пленку не выходит.

Изучение электрических и магнитных свойств проводилось с целью выяснения влияния паротермического окислирования на указанные свойства металлокерамики в целом. Было установлено, что для 100% порошкового железа окислирование не влияет на электрические и магнитные свойства. Для железо-кремнистого сплава заметны некоторые отклонения коэффициента самоиндукции, но, поскольку они не превышают нескольких процентов, ими можно пренебречь.

**Глава 4** посвящена исследованию влияния режима паротермического окислирования на защитные свойства окисных пленок на металлокерамике.

Показано, что пористость является важной характеристикой защитных свойств окисных пленок. Известно, что пористое покрытие не только не предохраняет металл от коррозии, но часто усиливает этот процесс. Пористость пленок, полученных при различных режимах, исследовалась методом электрографирования, который позволяет ввести простые количественные оценки и выявить основные закономерности изменения свойств покрытия. Для этого была разработана специальная методика применительно к определению пористости окисных пленок на металлокерамике.

Окисные пленки на железо-медь-графите имеют более крупные поры по сравнению с 100% порошковым железом, и для закрытия их требуется большее время окислирования.

Пористость фосфатных пленок значительно выше, чем окисных.

Диаграмма, представленная на рис. 2, устанавливает связь между толщиной окисной пленки, ее пористостью и температурой окислирования. Цифры в узлах графика показывают время окислирования. Как видно, при постоянной температуре окислирования рост толщины пленки со временем ведет к уменьшению пористости. Однако между толщиной пленки и ее пористостью нет простой обратно-пропорциональной зависимости. Увеличение температуры окислирования приводит не к закрытию сквозных пор, а к наращиванию первоначально образовавшейся тонкой и пористой пленки. Устья пор суживаются, но на электрограммах они проявляют себя как единицы отсчета. И только с течением времени утолщение пленки приводит к закрытию сквозных пор.

Коррозионная стойкость окисных пленок в зависимости от режима окислирования исследовалась в камере тепла и влаги ТВК-2М № 1320, работающей по непрерывному режиму при температуре  $40^\circ C \pm 1$  и влажности 98%. Выключение камеры

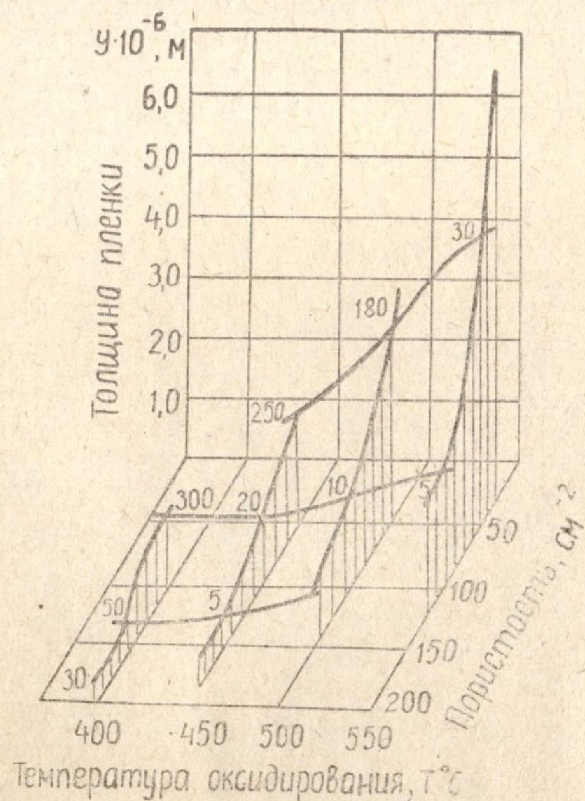


Рис. 2

производилось один раз в месяц на 24 часа. В течение этого времени на образцах интенсивно конденсировалась влага. Оценка стойкости покрытия производилась по количеству очагов коррозии, появившихся за первые 7 суток испытаний и по площади, пораженной коррозией, при более длительных испытаниях.

Как показали исследования, наиболее высокой коррозионной стойкостью обладают пленки, полученные при температуре оксидирования 650°C и продолжительности 100 мин. Полученные данные позволяют также оценить влияние условий охлаждения после оксидирования на стойкость покрытия. Оказалось, что на образцах, охлажденных в паре, в среднем, появилось меньше коррозионных центров, чем на образцах, охлажденных на воздухе. При более длительных испытаниях в камере тепла и влаги эта закономерность сохранилась. На рис. 3 представлена зависимость скорости коррозии (% площади, пораженной коррозией) от времени испытаний, для образцов, оксидированных при температуре 650°C и продолжительности 10, 50 и 100 мин. Пунктиром показаны зависимости для образцов, охлажденных на воздухе. Видно, что у образцов, охлажденных после оксидирования на воздухе, коррозией поражается большая площадь.

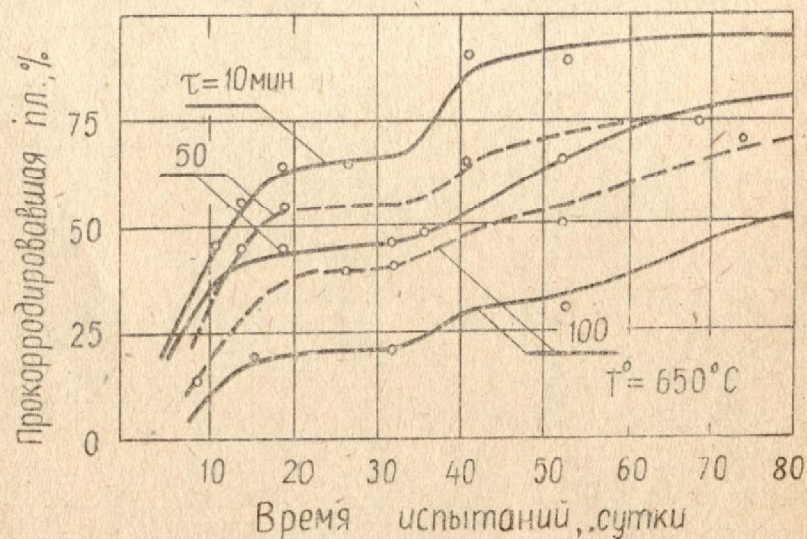


Рис. 3

Оксидные пленки на кремнистом железе обладают несколько пониженными коррозионными свойствами. По-видимому, это связано с образованием более тонкой пленки, нежели на чистом железе.

Сравнительная оценка коррозионной стойкости различных покрытий на металлокерамике показала, что паротермическое оксидирование во много раз повышает стойкость основного материала. Первые коррозионные центры стали появляться через 48—72 часа испытаний. У образцов, прошедших щелочное оксидирование и фосфатирование, наблюдалась интенсивная внутренняя коррозия под защитной пленкой, что подтверждается приведенными цветными микрофотографиями шлифов. Неоксидированные, но пропитанные ГКЖ-94 образцы, также начали корродировать довольно быстро. И только образцы, оксидированные в паре и пропитанные ГКЖ-94, показали высокую коррозионную стойкость. Через 3 месяца испытаний в жестких условиях защитные покрытия не разрушались и заметных следов коррозии обнаружено не было.

Глава 5 посвящена исследованию электрохимических свойств оксидированной металлокерамики.

Влияние сравнительно толстых фазовых окисных пленок на электрохимическое поведение оксидированной металлокерамики изучалось при анодной и катодной поляризации в 3% растворе хлористого натрия. При этом проводилось сопоставление поведения неоксидированных и оксидированных, при различных режимах, образцов из 100% порошкового железа и железо-медь-графита. В целях сравнения отдельные опыты были поставлены с образцами из компактного железа.

Снятие поляризационных кривых производилось, в основном, гальваностатическим методом по обычной компенсационной схеме. Ряд анодных поляризационных кривых для компактного железа был снят на потенциостате ЦЛА с самописцем.

Сведения, полученные на основании поляризационных кривых, использовались для оценки поляризуемости оксидированной металлокерамики и расчета скорости электрохимической коррозии. Результаты исследования поляризуемости показали, что начальные потенциалы облагораживаются при переходе от пористых пленок (450°C, 10 мин.) к более плотным (650°C, 100 мин.). Сильная анодная поляризация наблюдалась у образцов с пленками, полученными при температурах около 650°C и продолжительности от 50 до 100 мин., что указывает на высокие защитные свойства таких пленок.

Для определения скорости электрохимической коррозии находился коррозионный ток классическим методом по пересечению касательных к анодным и катодным поляризационным кривым. Кроме того, предложены методы оценки коррозионного тока по поляризационным сопротивлениям

$$R_A = \frac{dv_1}{di} \quad \text{и} \quad R_K = \frac{dv_2}{di}$$

а также по сопротивлению насыщения

$$R_{\text{н}} = \frac{(v_{\text{к}} - v_{\text{л}})_{\text{н}}}{i_{\text{н}}}$$

Сравнение результатов оценки коррозионного тока описанными методами дает удовлетворительное соответствие между ними. Каждый из этих методов может быть использован в зависимости от конкретных условий испытаний.

Зависимость коррозионного тока  $i_{\text{к}}$  от режима паротермического оксидирования, представлена на рис. 4. Штрихами проведена прямая, характеризующая ток коррозии неоксидированного железа. Как видно, при увеличении продолжительности и температуры оксидирования ток коррозии, а следовательно, и скорость коррозии уменьшается. В интервале температур 550—600°C происходит некоторое увеличение тока коррозии. По-видимому, эти колебания связаны с фазовыми превращениями в окисной пленке. При дальнейшем повышении температуры ток коррозии вновь падает. При обсуждении ре-

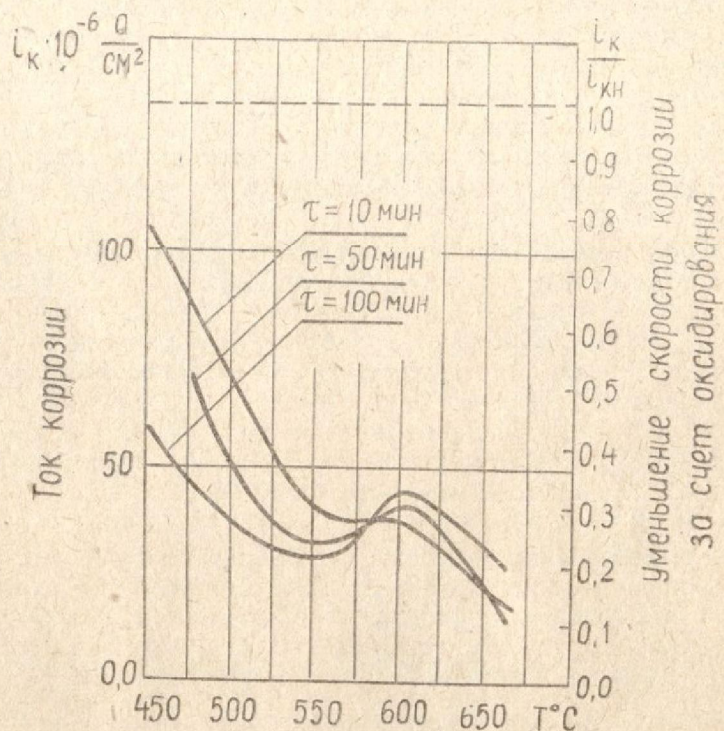


Рис. 4

зультатов исследований приводятся данные для оксидированного железо-медь-графита и компактного железа. Показано, что устойчивость компактного железа при всех режимах оксидирования выше, чем металлокерамики.

Данный метод не выявляет влияния режима охлаждения после оксидирования на кинетику электрохимической коррозии оксидированной металлокерамики.

В конце главы приводятся данные, показывающие аналогично поляризационного и электрографического методов оценки коррозионной стойкости окисных покрытий на металлокерамике.

### Заключение.

В заключении диссертационной работы сформулированы общие выводы и даны рекомендации по выбору оптимального режима для получения на металлокерамических материалах покрытия с высокими защитными свойствами.

1. Аналитически рассмотрены закономерности роста пленки магнетита на металлокерамике. Получено общее уравнение, из которого линейный и параболический законы окисления вытекают в качестве частных случаев.

2. Проведенный анализ позволил получить основные константы окисления пористой металлокерамики, дать их численные значения в интервале температур и предложить формулу для расчета скорости окисления при изменении толщины пленки. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов показало их хорошее совпадение.

3. Установлено, что начальная скорость окисления пористой металлокерамики в среде водяного пара значительно выше скорости окисления компактного металла. Это в значительной степени определяет особенности окисления металлокерамики.

4. Проведены исследования, которые показали, что фазовый состав паротермической окисной пленки на металлокерамике в интервале температур 300—700°C, соответствует фазовому составу окислов на компактном металле. Одновременно показано, что условия предварительного нагрева на воздухе не влияют на конечный состав окисной пленки. На фазовый состав окисной пленки влияют только температура оксидирования и последующий режим охлаждения. При медленном охлаждении вместе с паром с температуры оксидирования выше 600°C образовавшийся вустит разлагается, при этом в магнетит переходит около 50%. Наружная пленка гематита в этих условиях охлаждения не образуется.

5. Выявлен ряд особенностей процесса паротермического оксидирования металлокерамического железо-кремнистого

сплава. При температурах выше  $650^{\circ}\text{C}$  в подокисной зоне образуется структура, имеющая слабую травимость, микротвердость которой выше основного металла, но ниже поверхностной окисной пленки. Можно полагать, что это твердый раствор с повышенным содержанием кремния. Показано также, что при содержании кремния в сплаве до 6% защитное действие его не проявляется.

6. Установлено, что металлокерамика состава железо-медь-графит имеет более высокую скорость окисления в среде водяного пара по сравнению с металлокерамикой на основе чистого железа. При этом, образующаяся окисная пленка имеет несколько пониженные защитные свойства.

7. Показано, что окислирование в среде водяного пара в интервале температур до  $700^{\circ}\text{C}$  не оказывает существенного влияния на электрические и магнитные свойства металлокерамики.

8. Исследована пористость окисной пленки на металлокерамике методом электрографирования. Установлено, что с увеличением температуры и продолжительности окисления пористость пленок уменьшается. Спустя 90—100 мин. с начала окислирования получают беспористые плотные пленки.

9. Изучено влияние режима паротермического окислирования на коррозионную стойкость окисных пленок. Наиболее высокими антикоррозионными свойствами обладают пленки, полученные при  $650^{\circ}\text{C}$  и продолжительности от 50 до 100 мин. с последующим охлаждением вместе с паром до температуры  $300^{\circ}\text{C}$ . При таком режиме получают достаточно толстые и плотные окисные пленки.

10. Изучено три метода оценки коррозионной стойкости окисных покрытий по поляризационным кривым, каждый из которых может быть использован в зависимости от конкретных условий испытаний. Кроме того, показана аналогия электрографического и поляризационного методов оценки защитной способности пленок.

11. Для повышения антикоррозионной стойкости окисных пленок предложено наполнять их в вакууме гидрофобной кремнийорганической жидкостью ГКЖ-94. Показано, что при длительных испытаниях в жестких условиях защитная способность окисных покрытий на металлокерамике в сочетании с пропиткой значительно выше, чем непропитанных. Предложена и разработана вакуумная установка для осуществления пропитки.

12. Проведенными комплексными исследованиями доказано, что для пористой металлокерамики метод паротермического окислирования является существенно лучшим методом получения защитных покрытий, по сравнению с щелочным окислированием и фосфатированием.

На основании проведенных исследований можно дать следующие рекомендации по выбору оптимального режима для получения покрытий с высокими защитными свойствами.

1. Для металлокерамических деталей на основе 100% порошкового железа, железо-медь-графита или железо-кремния оптимальная температура окислирования составляет  $630—650^{\circ}\text{C}$ . Продолжительность окислирования 90—100 мин. Давление пара—0,2—0,3 атм. Охлаждение деталей после окислирования следует проводить вместе с печью до температуры  $300—350^{\circ}\text{C}$  при непрерывной подаче пара. Предложенный режим окислирования обеспечивает получение покрытий, надежно защищающих от атмосферной коррозии металлокерамические детали, работающие в не слишком тяжелых условиях эксплуатации.

2. Для работы в более жестких условиях и для долговременной защиты можно рекомендовать пропитку окисных пленок гидрофобной кремнийорганической жидкостью ГКЖ-94. Пропитку целесообразно проводить в вакууме 10—15% раствором ГКЖ-94 в бензине при остаточном давлении  $10^{-1}—10^{-2}$  мм рт. ст. и комнатной температуре в течение 15 мин., с последующим повышением давления до атмосферного. Полимеризация ГКЖ-94 происходит при температуре  $140—150^{\circ}\text{C}$  в течение часа.

Результаты работы были доложены на:

1. Научном семинаре кафедры «Материаловедение» КуАИ, Куйбышев, 1965.
2. 29-й научно-технической конференции СПИ, Саратов, 1965.
3. Отраслевой научно-технической конференции «Термическое окислирование как метод получения электроизоляционных и защитных покрытий», НИТИ, 1966.
4. 30-й научно-технической конференции, посвященной 50-летию Советской власти, СПИ, Саратов, февраль, 1967.
5. 31-й научно-технической конференции СПИ, Саратов, декабрь, 1967.
6. Заседании кафедры общей химии МВМИ, Москва, 1968.
7. Семинаре «Новейшие достижения в области порошковой металлургии», организованном ИПМ АН УССР, совместно с Саратовским областным домом техники, Саратов, 1968.
8. Всесоюзном семинаре по металлокерамическим конструкционным материалам. ИПМ АН УССР, Киев, ноябрь, 1969.

