

## *Lecture №12.*

**Gas phase diffusion chromium plating of powdered metals and alloys.**

### **MAVZU: KUKUNLI METALL VA QOTISHMALARNI GAZ FAZALI DIFFUZION XROMLASH.**

**Reja:**

**12.1 Gaz fazali diffuzion xromlash nazariy asoslari**

**12.2 Kukunli metall va qotishmalarning nokontakt usulda xromlovchi gazni aloxida uzatish orqali diffuzion xromlash.**

**12.3 Kukunli metall va qotishmalarni kontakt usulda gaz fazasida diffuzion xromlash**

**12.4 Xromlovchi qorishma tarkibi va uning diffuzion jarayonga tasiri.**

**Organik xromatlashni metallar himoyasidagi ahamiyati**

**12.5 Ishlov berilayotgan kukunli material tarkibidagi uglerod miqdori va jarayon temperaturasining diffuziya chuqurligiga ta'siri**

*Tayanch so'zlar va iboralar: Diffuzion xromlash, galogen gazlari, kontakt usul, nokontakt usul, xrom kukuni, ferroxrom kukuni, inert qo'shimchalar.*

#### **12.1 Gaz fazali diffuzion xromlash nazariy asoslari**

Kukunli metall va qotishmalarni gaz fazasida diffuzion xromlash asosan xromning galogenlar bilan birikgan birikmalar  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CrF}_2$ ,  $\text{CrJ}_2$  gaz xolatidagi muxitida maxsus konteynerlarda amalga oshiriladi. Bunda xromning kimyoviy birikmalari tayyor xolatda emas balki diffuzion jarayon paytida konteynerda xosil qilinadi. Yuqorida ko'rsatilgan xromning birikmalaridan eng keng ishlab chiqarishda tarqalgan turi bu xromning xlorli birikmalari xisoblanadi.

Kukunli metall va qotishmalarni gaz fazasida diffuzion xromlash ikki usulda: nokontaktli va kontaktli usullarda amalga oshirish mumkin.[1-3]

Kukunli metall va qotishmalarni nokontakt usulda diffuzion xromlashda to'yintruvchi xrom metalining bo'lakchalari yoki uning kukuni ishlov beriladigan yani to'yinadigan materialga tegmasdan ma'lum masofada joylashgan bo'lishi mumkin yoki uni boshqa idishda aloxida turgan bo'lishi mumkin. Shuning uchun u

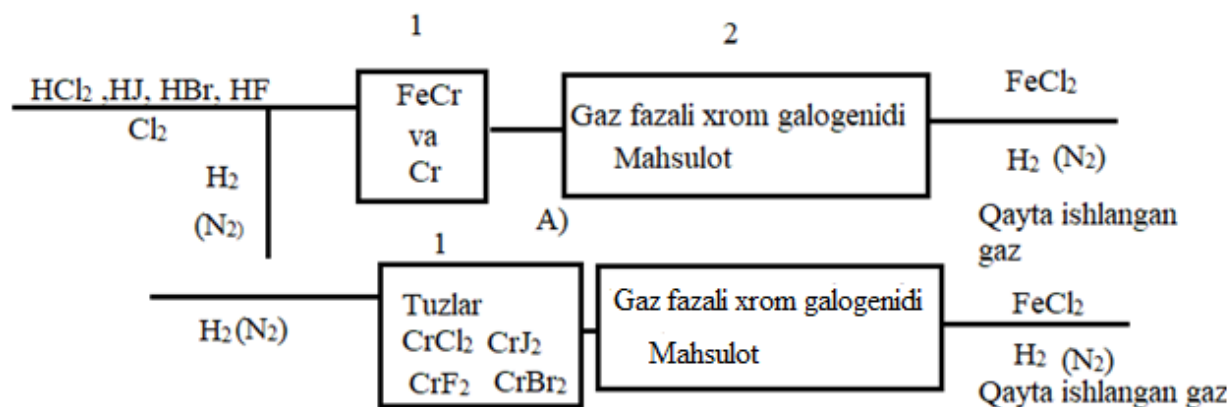
ishlov berilayotgan materialga kontakt –yani tegmasdan turgani uchun nokontakt usuli deyiladi. Bunda to'yintirishga zarur bo'lgan xromning kimyoviy galogen gazlari ishlov berilayotgan materialdan ma'lum masofada yoki boshqa konteynerda tayyorlangan material ishlov beriladigan zonaga kiritilishi mumkin.

Kontaktli gaz-fazada kukunli metall va qotishmalarni diffuzion to'yintirish usulida esa to'yintiruvchi xrom kukuni va ishlov beriladigan material bir joyda bir-biriga tegib turgan xolda diffuzion jarayon amalga oshiriladi. Shuning uchun bu usulga kontaktli usul deyiladi. Manashu ikkita usulga asoslangan xolda gaz-fazali diffuzion xromlashnig bir nechta turlari ishlab chiqilgan.

### 12.2 Kukunli metall va qotishmalarning nokontakt usulda xromlovchi gazni aloxida uzatish orqali diffuzion xromlash.

Bunday usulda kukunli metall va qotishmalarni diffuzion xromlash texnologiyasining konstruktiv tashkillashtirish asosida xrom yoki ferroxrom kukuniga galogen gazlarni ta'sirlashtirib xosil bo'lgan xrom gaz galogenlarini ishlov berilayotgan zonaga katta temperatura ostida kiritishga asoslangan. Buning uchun aloxida yoki malum masofada joylashgan va yuqori temperaturagacha qizdirilgan xrom yoki ferroxrom bo'lakchalariga yoki kukunlariga tashqi manba orqali HCl, HJ, HBr, HF yoki Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gaz aralashmalarini junatib xromlash uchun zarur bo'lgan galogenlar olinadi.

Gaz-fazasida kukunli metall va qotishmalarni diffuzion xromlash texnologik konstruktiv sxemasi 1 rasmda ko'rsatilgan



1-rasm. Metal va qotishmalarni gaz-fazasida xromlash sxemasi:

a- xrom yoki ferroxrom kukunlarini ishlatganda; b- tayyor xrom galogenlarini ishlatganda. 2

Sxemanieg birinchi qismida kislota buglari 850° C gacha qizdirilgan xrom bo'lakchalariga tasir qildirib diffuziya jarayoniga jo'natilayabdi. Bunda Xromlovchi galogen bevosita 1 konteynerda xosil bulyabdi.

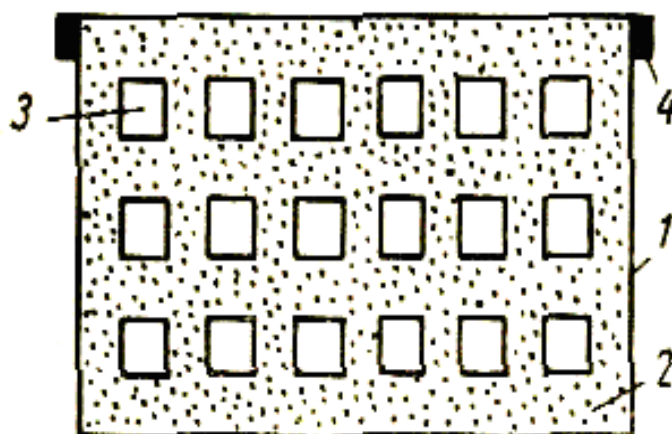
Sxemaning ikkinchi usulida esa xrom yoki ferroxrom urniga tayyor xrom galogenlarning kukunlari joylashtirilgan bo'lib ular joylashgan zona 850° C xaroratgacha qizdiriladi. Natijada xosil bo'lgan galogen gazlar vodorod yoki azot gazi yordamida ishlov berilayotgan kameraga xaydaladi.

Ikkala usulda xam bir xil jarayon kuzatiladi ishlov berilgandan keyin xosil bo'lgan chiqindi gazlar klaponlar yordamida tashqariga chiqazib yuboriladi.

### **12.3 Kukunli metall va qotishmalarni kontakt usulda gaz fazasida diffuzion xromlash**

Kukunli metall va qotishmalarni kankak usulda gaz-fazasida diffuzion xromlash turi ishlab chiqarishda juda keng tarqalgan usuli xisoblanadi. Chunki bu usul yuqorida ko'rib chiqqan usulga nisbatan juda oddiy va maxsus ko'rilma va jixozlarni talab qilmaydigan usul. Bu usulning yana bir axamiyatli tamoni shundan iboratki bunda xromlash uchun zarur bo'lgan galogen gazlari bevosita xromlash vaqtning o'zida ishlab chiqish mumkin.

Kontaktli gaz-fazali xromlashni oddiy germetik bo'lmagan sementatsion yashiklarda yoki germetik bo'lgan maxsus konteynerlarda amalga oshirish mumkin. 2-rasmda detallarni oddiy sementatsiya yashigida diffuzion xromlash usuli ko'rsatilgan.



Rasm 2.2. Sementatsion yashik usulida diffuzion xromlash:

- 1- konteyner; 2- xrom yoki ferroxrom aralashmasi; 3 - ishlov berilayotgan detallar;  
4 – suyuq shishadan tashkil topgan klapon.

Bu usul diffuzion xromalash uchun zarur bo'ladigan galogen gazlarni bevosita konteynerning o'zida ishlab chiqarishga asoslangan. Buning uchu asosan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ammoniy xlorid tuzlaridan foydalaniladi. Bu tuz bevosita xrom yoki ferroxrom kukuni bilan aralashtiriladi va konteynerga kiritiladi. Konteyner  $950-1200^\circ\text{C}$  xaroratgacha qizdirilganda xrom yoki ferroxrom kukunlarini bir-biriga yopishib qolish yoki ishlov berilayotgan detal yuzasiga yopishib qolish xavfi tug'uladi. Shuning uchun kukun arashmaga aluminiy oksidi aralashtiriladi. Bu metall kukunlarini bir-biriga va detal yuzasiga yopishib qolishdan asraydi.

Shunday qilib joylashtirilgan konteyner qizdirish temperaturasi ko'tarilishi natijasida quyidagi kimyoviy jarayon sodir bo'ladi:

1.  $340^\circ\text{C}$  temperaturada  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$  ga parchalana boshlaydi. Buni natijasida juda katta xajmda gaz ajralib chiqadi va konteyner ichidagi kislorodni xaydab chiqaradi. Masalan 1 g.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dan 0,8 l. xajmi gaz ajralib chiqadi. Ajralib chiqqan ortiqcha gaz klaponlar orqali tashqariga chiqazib yuboriladi;
2.  $500-600^\circ\text{C}$  temperaturada  $[3-6] \text{NH}_4 = \text{N}_2 + \text{H}_2$  ga parchalana boshlaydi. Bu jarayon juda muxim bo'lib xosil bo'lgan vodorod detal yuzasini oksid

pardalardan tozalaydi va xromni yaxshi deffuziyalanishiga imkoniyat yaratadi;

3. 500-600° C temperaturada ammiyak bilan birgan HCl xlorid kislotasi bug'lari xrom kukunlari bilan tasirlashga boshlaydi va  $2\text{HCl} + \text{Cr} = \text{CrCl}_2$  xlorid xrom uchuvchi gazlarini hosil qila boshlaydi;
4. 750-850° C temperaturada  $\text{CrCl}_2$  ishlov berilayotgan material bilan tasirlashga boshlaydi, bunda u detall yuzasida joylashgan temir atomlari bilan o'rin almashish reaksiyasiga kirishadi  $\text{CrCl}_2 + \text{Fe} = \text{Cr} + \text{FeCl}_2$  va konteynerdan tashqariga chiqib ketadi;
5. 850-1150° C temperatura oralig'larida  $\text{CrCl}_2 + \text{Fe} = \text{Cr} + \text{FeCl}_2$  bu jarayon yanada jadallashib detall yuzasi qismida hosil bo'lgan Cr xrom atomlari materialning ichki qatlamlariga deffuziyalanishga boshlaydi.

Bu usul boshqa usullarga qaraganda juda oddiy bo'lib uning sifatli o'tishiga asosan Xromlovchi qorishma tarkibi katta ta'sir ko'rsatadi.[4-5]

#### **12.4 Xromlovchi qorishma tarkibi va uning diffuzion jarayonga ta'siri**

Yuqorida aytib o'tilganidek kukunli metall va qotishmalarni diffuzion to'yintirish uchun eng avvalo konteynerda xromlovchi gaz muxiti bo'lishi shart. Bu gaz ikki xil usulda ishlab chiqarilishi mumkin 1- tayyor xrom galogen tuzlarini konteynerga kiritish; 2- bevosita xromlovchi xrom galogenlarini xrom kukuni yoki bo'lakchalariga galogen gazlarni ta'sirlashtirib konteynerda hosil qilish mumkin.

Xrom galogenlarning hosil qilishga zarur bo'ladigan aralashma xromlovchi qorishma deb ataladi. U asosan quyida keltirilgan tarkibda bo'ladi:

1. Xrom yoki ferroxrom kukuni. Konteynerni xrom bilan taminlovchi manba;
2.  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  tarkibida galogen mavjud bo'lgan tuzlar kukuni. Bu konteyner muxitida xrom bilan tasirlashib galogen gazlarini hosil qilish uchun zarur bo'lgan manba;
3. Inert qo'shimchalar. Inert qo'shimchalar kukun materialning bir biriga yopishib qolishi va ishlov berilayotgan detal yuzasiga yopishib qolishini

oldini olish uchun qushiladi. Inert qo'shimchalarga kvarts kukuni, aliminy oksidli yoki shunga o'xshagan erish temperaturasi 2000° C temperaturadan Yuqori bo'lgan moddalar kiritishishi mumkin.

Xromlash jarayonida bularning qorishmadagi foiz miqdori jarayonga katta tasir ko'rsatadi. Qorishma tarkibining xar-xil markali po'latlarni diffuzion xromlashda qatlam chuqurligiga ta'sirini ko'rsatuvchi eksperimental [4] olingan natijalar 1- jadvalda keltirilgan.

Jadvalga ko'ra xromlovchi qorishma tarkibida NH<sub>4</sub> Cl foiz miqdori ortishi bilan xromlash diffuziya chuqurligi otib boradi. Bundan tashqari 1-jadvalda material tarkibidagi uglerod miqdorining diffuziya chuqurligiga ta'siri ko'rishimiz mumkin. Demak xromlash jarayonida diffuziya chuqurligi na faqat qorishma tarkibiga balki ishlov berilayotgan materialning kimyoviy tarkibi xam unga katta ta'sir ko'rsatar ekan.

Xromlovchi qorishma tarkibida eng muximi NH<sub>4</sub> Cl gaz manba va xrom kukuning bir-biriga bo'lgan munosabatlari katta ahamiyatga ega. Qorishmada xrom kukuning ko'payishi va aliminy oksidining pasayishi ishlov berilayotgan detal yuzasiga katta tasir ko'rsatib uning sifati aluminii oksid fozini pasayishi bilan yomonlashadi.

1-Jadval

#### Xromlovchi qorishma tarkibining diffuziya chuqurligiga tasiri

| Qorishma komponentlari % |                                |                    | Po'lat markasi | To'yintirish rejimi |                    | Diffuzion qatlam chuqurligi, mm | Yuza mikroqattiqligi               |                    |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------|----------------|---------------------|--------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Cr                       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> Cl |                | Temperatura         | To'yintirish vaqti |                                 | n/m <sup>2</sup> × 10 <sup>7</sup> | Kg/mm <sup>2</sup> |
| 65                       | 30                             | 5                  | 10             | 1150                | 5                  | 0.060                           | >205                               | 210                |
| 65                       | 30                             | 5                  | 45             | 1150                | 5                  | 0.018                           | >1328                              | >1355              |
| 65                       | 30                             | 5                  | Y10            | 1150                | 5                  | 0.018                           | >1328                              | >1355              |
| 65                       | 30                             | 5                  | Y10            | 1000                | 24                 | 0.023                           | >1328                              | >1355              |
| 60                       | 37                             | 3                  | Y10            | 1100                | 24                 | -                               | >1328                              | >1355              |
| 60                       | 37                             | 3                  | 45             | 990                 | 24                 | 0.022                           | >1328                              | >1355              |
| FeCr                     |                                |                    | Y10            | 990                 | 24                 | 0.020                           | >1328                              | >1355              |

## Organik xromatlashni metallar himoyasidagi ahamiyati

Xromatlash - barcha rangli va qora metallarni himoyalashda kuchli vosita sifatida ko'llaniladi. Intibitorlik xossasi  $1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/l dan boshlanadi, (kaliy bixromat). Agar ishlatiladigan metall "suyuqlik" "havo" chegarasiga (vaterliniya)ga ega bo'lsa, 2-3 g/l konsentratsiyali eritmasi ishlatiladi, ammo ingibitor sarflanib bo'lganda korroziya yana vaterliniyada boshlanadi. Shuning uchun bu xromatli korrozion muhitga vaqti - vaqti bilan ko'shib turilishi kerak.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  -bixromat - ionlari ( kislotali ingibitor ) ning himoyalash kuchi  $\text{CrO}_4^{-2}$  - xromatlarga nisbatan uch marta kuchli.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - erigan (0,1 mol/l ) suvli muhitda xromatlar va bixromatning intibitorlik kuchli. Issiqlik tashuvchi moslamalarda suvda  $10^{-4}$ - $10^3$  mol/l kaliy bixromat bo'lganda ular ishonchli xromatli himoyaga ega bo'ladilar. Xromatlarning ingibitorlik xossasi eritmada  $\text{Cl}^-$  -ionlari miqdoriga bogliq. Eritmada xlor ionlari bo'lganda bixromat ionlari miqdori odatdagidan 2 - 3 marta ko'p bo'lishi talab etiladi. Temperatura ortishi bilan ( bixromat - ionlari miqdori yetarli bo'lganda ) xromatlarning korroziyaga qarshi himoya kuchi ortadi va xromatlardan yuqori temperaturada ham ingibitorlar sifatida foydalanilsa bo'ladi. Lekin , past temperaturalardagiga dagiga nisbatan (  $50^\circ \text{C}$  da  $=10^{-4}$  mol/l;  $400^\circ \text{C}$  da -  $2 \cdot 10^4$ ;  $600^\circ \text{C}$  da  $-5 \cdot 10^{-4}$  mol/l ko'proq miqdorda xromatlar ishlatilishi kerak.

Keyingi yillarda samarali ingibitorlar sifatida organik xromatlar: siklogeksilaminxromati: guanidinxromati, metilaminxromati, izopropilamin xromatlari ishlatilayapti. Eritmada  $\text{SO}_3^{-2}$  va Ce - ionlari mavjud bo'lganda xromatlarning eritmada konsentratsiyasi odatdagidan ancha yuqori bo'lishi kerak. Turli metallar o'zaro kontaktda bo'lganda xromatlarning ingibitorlik effekti kam bo'ladi. Bunday hollarda ularning konsentratsiyasini oshirish zarur. Distillangan suv yuqori temperaturada po'latni mahalliy korroziyalanishga olib keladi. Bu hollarda korroziyani sekinlatish uchun issiqlik tashuvchi jixozlarda quyidagi tarkibli;

1000mg/l  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 400mg/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  yoki

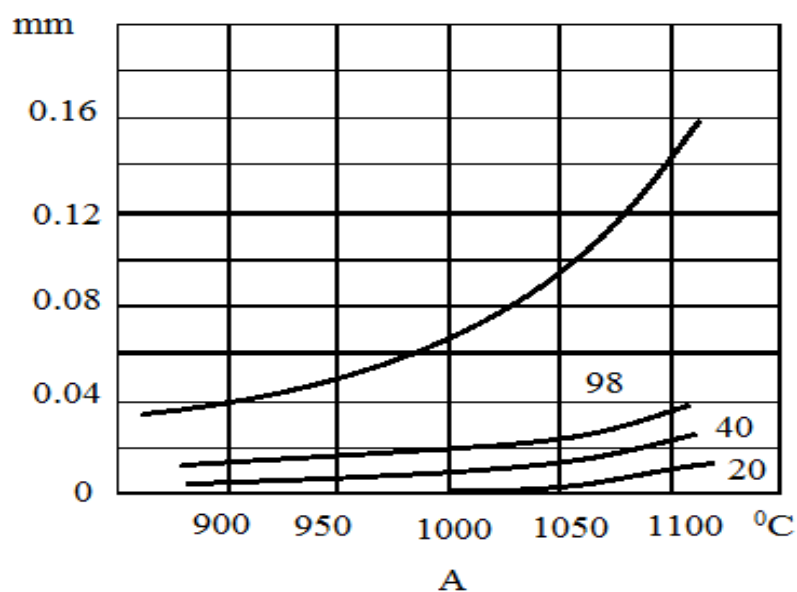
500 mg/l  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 500mg/l  $\text{NaNO}_2$  + 500mg/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
aralashmali ingibitrlar ishlatiladi.

### **12.5 Ishlov berilayotgan material tarkibidagi uglerod miqdori va jarayon temperaturasining diffuziya chuqurligiga tasiri**

Kukunli metall va qotishmalarni diffuzion xromlashda qizdirish temperaturasi va shu temperaturada ushlab turish vaqtini belgilash asosan detal yuzasida zarur bo'lgan diffuzion qatlam chuqurligiga qarab tanlaniladi. Bunda qizdirish temperaturasini Yuqorigi chegarasi metall yoki qotishma donachalarini kattayib usib ketishini oldini oladigan qilib tanlaniladi. Agar material diffuzion xromlashdan keyin yana toblash yoki boshqa turdagi termik ishlov beriladigan bo'lsa unda qizdirish temperaturasi ishlov beriyotgan pechning maksimal ravon ishlaydigan temperaturasigacha tanlaniladi.

Diffuziya chuqurligi qizdirish temperaturasi va vaqti ortishi bilan yanada orta boradi, chunki xarorat ko'tarilishi bilan atomlarning xarakatlashishi jadallasha boradi.[2-4]

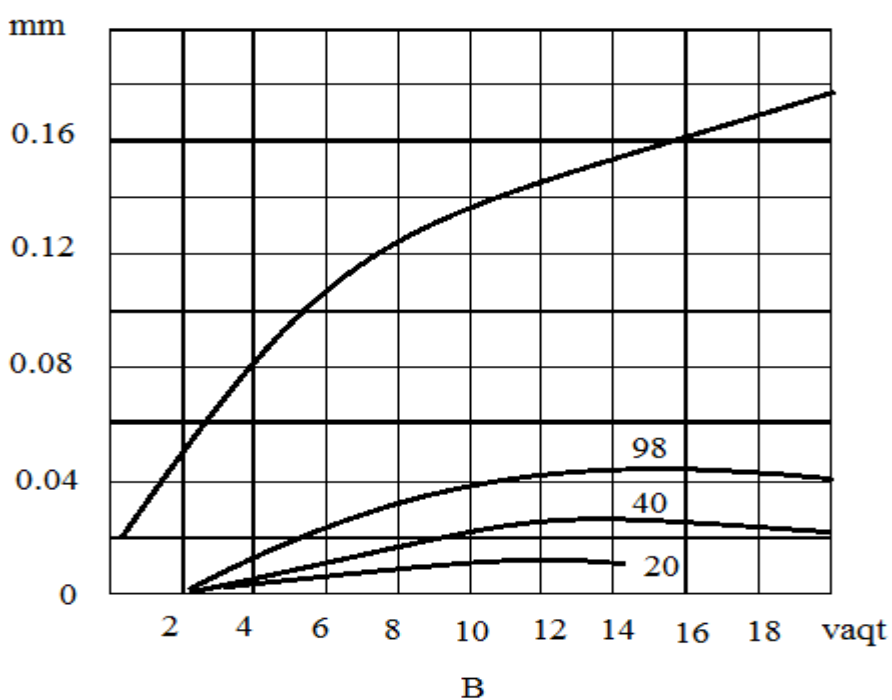
Po'lat materiallarni diffuzion xromlashda ushlab turish vaqti asosan 8-16 soatgacha davom etadi bunda erishiladigan diffuziya chuqurligi juda kichik bo'lib u 0,05-0,09 mm tashkil etadi. Po'lat va shunga o'xshash materiallardan farqli o'larok temir kukuni asosida ishlab chiqarilgan metallokeramik materiallar 4 soat davomida 3-5 mm gacha diffuzion qatlam xosil qilish darajasiga ega bo'ladilar.



3-rasm

Xromlash temperaturasi va ushlab turish vaqtinig xromlashdagi diffuziya chuqurligiga tasirini ko'rsatuvchi diagramma:

a- qizdirish temperaturasi



4-rasm

Xromlash temperaturasi va ushlab turish vaqtining xromlashdagi diffuziya chuqurligiga tasirini ko'rsatuvchi diagramma:

b- ushlab turish vaqti.

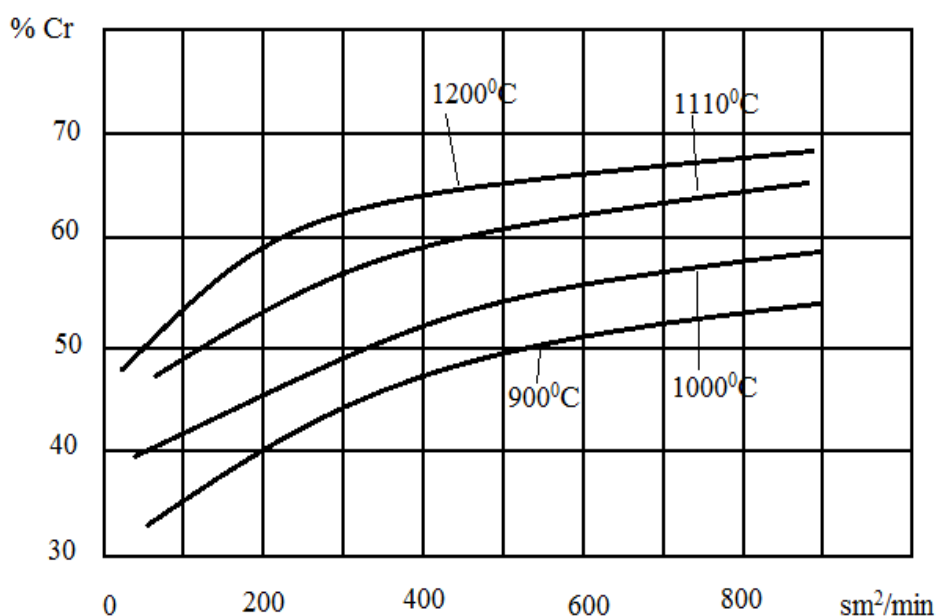
Diagrammadan ko'rinib turibdiki xarorat va ushlab turish vaqti ortishi bilan diffuziya chuqurligi ortgan. Bundan tashqari sof temirning diffuziya chuqurligi uglerodga ega bo'lgan po'lat materiallarga nisbatan keskin farq qiladi.

Uglerod miqdori materialning diffuziya chuqurligiga deyarli xar-xil ta'sir qiladi. Masalan 0,02% uglerod bo'lgan po'latda diffuziya chuqurligi atigi 0,01 mm bo'lsa uglerod miqdori 0,8% bo'lgan po'latda diffuziya chuqurligi 0,04 mm tashkil etgan bo'lsa umuman uglerodga ega bulmagan sof temirda diffuziya chuqurligi 0,16 mm tashkil etgan.

Diffuziya chuqurligidan tashqari yanada muxim omillardan biri bu detal yuzasida xosil bo'lgan xrom miqdori bo'lib bu materialni karroziyaga bardoshlik darajasini belgilab beradi.

Malumki xar qanday temir asosli materiallani karroziyaga bardoshligini oshirish uchun unda xrom miqdori kamida 13% ni tashkil eitishi kerak bo'ladi.

Qizdirish temperaturasi va konteynerlagi gaz miqдорiga qaram ishlov berilayotgan detalning yuza qatlamida xosil bo'lgan xrom miqдорini ko'rsatuvchi diagramma 4 rasmda keltirilgan.



4- rasm. Qizdirish temperaturasi va Xromlovchi gaz miqдорinig detal yuzasidagi xrom miqдорiga tasiri

Diagrammadan ko'rinib turibdiki qizdirish temperaturasi va gaz miqдорini ortishi detal yuzasida xrom miqдорini ortishiga olib kelgan.

- **Tekshiruv savollari**

- 1. Kukunli metall va qotishmalarni gaz fazasida diffuzion xromlash asosan qaysi birikmalar bilan amalga oshiriladi?
- 2 Kukunli metall va qotishmalarning nokontakt usulda xromlashni ta'riflang?
- 3. Kukunli metall va qotishmalarning kontakt usulda gaz fazali diffuzion xromlashni ta'riflang?
- 4. Xromlovchi qorishma tarkibining diffuzion jarayonga ta'siri qanday?

- **Foydalanilgan adabiyotlar**

- 1. E. O. Umarov Materialshunoslik. O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi. – T.: Cho'lpon nomidagi NMII, 2014 –131b
- 2. Kiparisov S.S. , Libenson G.A. Poroshkovaya metallurgiya. M.: , 1991.-209c
- 3. Kukun metallurgiyasi asoslari fanidan o'quv-uslubiy majmua Andijon 2020
- 4. Yangi materiallar texnologiyasi” fanidan o'quv-uslubiy majmua Andijon 2020 -79b
- 5. I. Nosirov. Materialshunoslik . O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi. Toshkent, O'qituvchi 1993.-142b
- 6. A.S. To'raxonov. Metallshunoslik va termik ishlash. Toshkent, O'qituvchi 1968.-263b