

*Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ*, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
*О.Н. ЧУНЯЕВ*, канд. техн. наук, науч. сотр. НТУ «ХПИ»,  
*Л.О. ЧУНЯЕВА*, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НТУ «ХПИ»,  
*З.И. КОЛУПАЕВА*, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. НТУ «ХПИ»

## **СОСТАВ И СТРУКТУРА ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ ХРОМОМ**

Досліджено склад і структуру дифузійних шарів на конструкційних сталях, що утворюються під час обробки по технології дифузійного карбідного поверхневого легування (ДКПЛ) при застосуванні азотовмісних активаторів і негерметичних затворів. Головною фазою в покриттях, що утворюються, за зазначених умов, є змішаний нітрид хрому  $(Cr, Fe)_2N$ . Встановлено, що при підвищенні температури обробки і терміну ізотермічної витримки, покриття  $(Cr, Fe)_2N$  має текстуру з площинами (001), паралельно матеріалу підкладки.

Исследован состав и структура диффузионных слоев на конструкционных сталях, которые образуются при обработке по технологии диффузионного карбидного поверхностного легирования (ДКПЛ), при использовании азотсодержащих активаторов и негерметичных затворов. Главной фазой в покрытиях, которые образуются в указанных условиях, является смешанный нитрид хрома  $(Cr, Fe)_2N$ . Установлено, что при повышении температуры обработки и времени изотермической выдержки, покрытие  $(Cr, Fe)_2N$  имеет текстуру с плоскостями (001), параллельно материалу подложки.

The composition and structure of the diffusion layers that are formed on construction steels during diffusion carbide surface alloying (DCSA) processing with the use of nitrogen-containing activators and non hermetic seals have been researched. The main phase of the mentioned layers is mixed chromium nitride  $(Cr, Fe)_2N$ . It is found, that elevation of the processing temperature and an increase in processing time the coating  $(Cr, Fe)_2N$  has the texture with the plane (001) parallel to the base material.

### **Актуальность темы.**

Развитие технологий поверхностного модифицирования сплавов с целью повышения их стойкости к износу и коррозии является одним из основных направлений современного материаловедения.

Как показали теоретические оценки и экспериментальные данные среди методов поверхностного легирования углеродистых сталей и чугуна, технология диффузионного карбидного поверхностного легирования (ДКПЛ) является одной из наиболее перспективных [1].

Она разработана в харьковском Национальном Техническом Университете “ХПИ” [2, 3, 4] и не имеет аналогов в мире. Фундаментальное отличие технологии ДКПЛ – химическая природа процесса. При этом, процесс ДКПЛ является самоорганизующимся, а образующийся в его ходе карбидный слой – термодинамически равновесным.

Помимо высокой твердости, карбиды переходных металлов, в сравнении с чистым металлом, обладают гораздо большей износостойкостью и устойчивостью к химическим взаимодействиям [5, 6].

Вместе с тем, при промышленном освоении технологии ДКПЛ, экономичность процесса зависит от необходимой номенклатуры компонентов шихты, а также от себестоимости и надежности используемого термического оборудования и оснастки. В ходе многочисленных исследований, было установлено, что качественные карбидные слои формируются в условиях применения безазотистых активаторов (таких как  $\text{HCl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ), и герметичных реакционных камер, или вакуумных печей (с возможностью напуска реакционных газов) [5, 7]. Такое технологическое решение обуславливает высокую себестоимость обработки.

В связи с этим было проведено исследование состава защитных покрытий, образующихся при обработке по технологии ДКПЛ с применением азотсодержащего активатора ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), раскислителя (ферросиликохром марки ФХС48), с использованием негерметичных контейнеров (снабженных буферным слоем, поглощающим кислород).

#### **Методика исследования.**

В качестве материала исследования, применяли конструкционные стали X12M и ШХ15. Базовые компоненты для исходного состава шихты: феррохром – 50 % марки ФХ003,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 50 % марки А1, катализаторы, вводимые сверх базового состава –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5 %, , раскислитель – от 2,5 % – ферросиликохром марки ФХС48.

Термообработку, при защите образцов, проводили по следующим режимам: сталь X12M температура  $T = 1075$  °С, время изотермической выдержки  $\tau = 4$  ч; сталь ШХ15  $T = 1115$  °С,  $\tau = 6$  ч.

Для изучения свойств диффузионного слоя использовали физические методы исследования. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0, в излучении железного анода. Определение элементного состава проводили методом рентгеновского флуоресцентного анализа, в области элементов от титана до урана.

### Обсуждение результатов.

Для исследования использовались образцы сталей X12M и ШХ15 с толщиной покрытия 10 – 12 и 40 мкм соответственно.

Полученные дифрактограммы представлены на рис. 1 и 2. Дифрактограмма покрытия, на стали X12M, представляет собой систему дифракционных линий, не принадлежащих ни одному из карбидов хрома, но хорошо укладывающихся в решетку  $(Cr, Fe)_2N$ . Покрытие поликристаллическое, отношение интенсивности дифракционных линий близко к справочным данным. Более толстое покрытие, на стали ШХ15, так-же представляет собой нитрид хрома, но характеризуется текстурой.

На дифрактограмме (рис. 2) выявляются только отражения (002) и (004), т.е. наблюдается преимущественная укладка зерен плоскостями (001), параллельно поверхности подложки.

Наблюдаемая текстура достаточно совершенна – никаких других линий кроме (001) не выявляется.

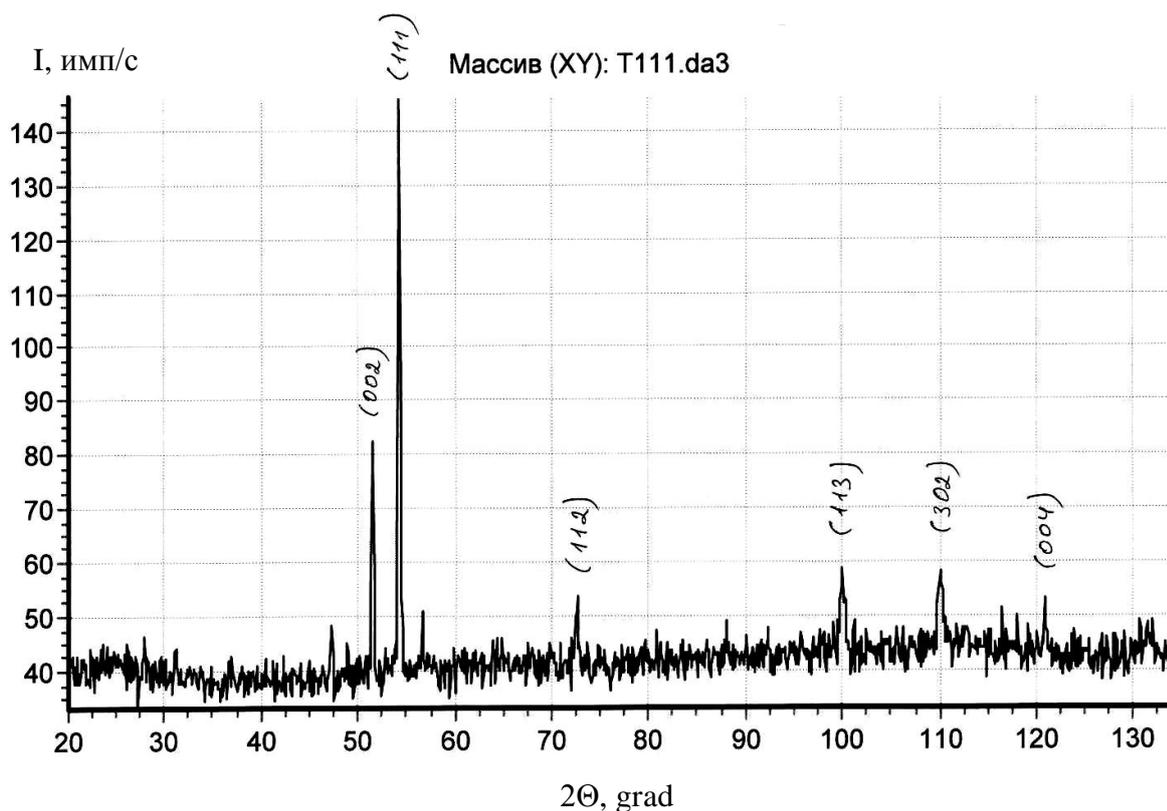


Рис. 1. Дифрактограмма покрытия толщиной 10 – 12 мкм на образце стали X12M

Определение элементного состава, методом рентгеновского флуоресцентного анализа, в области элементов от титана до урана, показало, что в покрытии кроме хрома содержится и железо.

В охватываемом спектре элементов, состав покрытия соответствовал, на стали Х12М: Cr –  $86,029 \pm 0,981$  %, Fe –  $13,609 \pm 0,389$  %, Mo –  $0,362 \pm 0,026$  %; на стали ШХ15: Cr –  $92,431 \pm 0,04$  %, Fe –  $7,569 \pm 0,306$  %.

Информативная глубина данного анализа составляет  $\approx 11$  мкм.

Следовательно, можно утверждать, что покрытие представляет собой нитрид (Cr, Fe)<sub>2</sub>N.

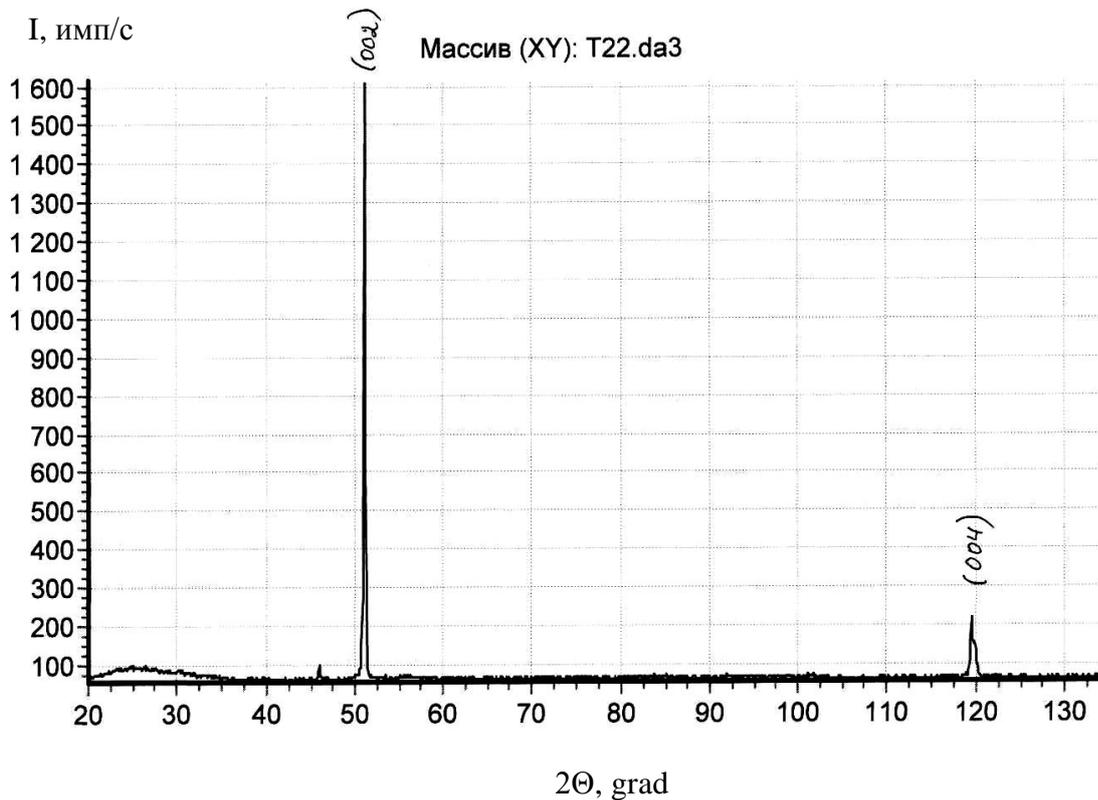


Рис. 2. Дифрактограмма покрытия толщиной 40 мкм на образце стали ШХ15

Кроме дифракционных линий кристаллической фазы (Cr, Fe)<sub>2</sub>N, на дифрактограмме, на рис. 3 выявляется широкое гало на малых углах, что свидетельствует о наличии аморфной фазы.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что вследствие привнесенных технологических изменений, процесс диффузионного карбидного легирования обращается в процесс диффузионного легирования нитридом хрома (Cr, Fe)<sub>2</sub>N.

При этом следует подчеркнуть, что изменяется и сама физико-химическая природа процесса.

В отличие от самоорганизации карбидного слоя, при осаждении хрома из насыщающей среды и встречной диффузии углерода из матрицы стали,

образование нитрида хрома происходит целиком за счет осаждения хрома и азота из образующейся в контейнере реакционной газовой среды.

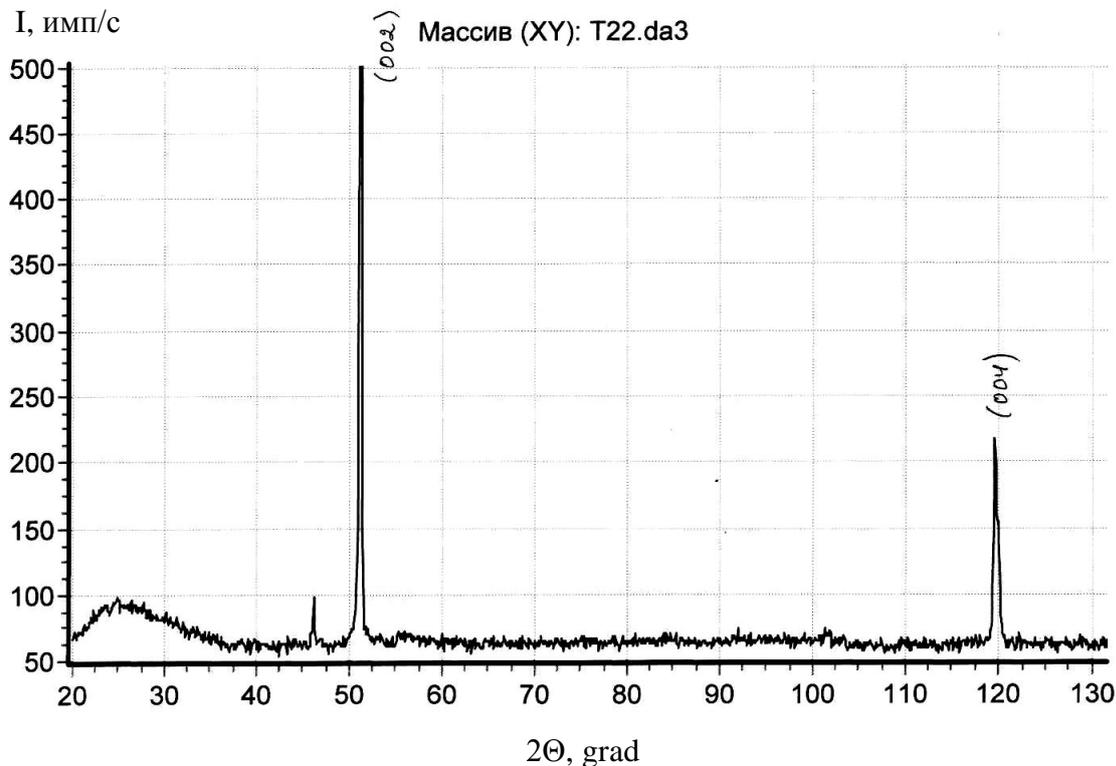


Рис. 3. Дифрактограмма покрытия толщиной 40 мкм, на стали ШХ15 (гало на малых углах)

### Выводы.

1. В результате применения новой методики активирования шихты, заключающейся в совместном введении азотсодержащего активатора ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и раскислителя (ферросиликохрома ФХС48), а также применения негерметичных контейнеров, качественно изменились состав и структура покрытий, образующихся при обработке по технологии ДКПЛ.

2. Как показали результаты рентгеновского и флуоресцентного анализа, основной фазой в образующемся покрытии является смешанный нитрид хрома  $(\text{Cr, Fe})_2\text{N}$ .

3. Установлено, что при увеличении температуры обработки и времени изотермической выдержки покрытие  $(\text{Cr, Fe})_2\text{N}$  имеет текстуру с плоскостями (001), параллельно поверхности подложки.

4. В результате технологических нововведений изменилась и сама физико-химическая природа процесса ДКПЛ.

В отличие от самоорганизации карбидного слоя, при осаждении хрома из насыщающей среды и встречной диффузии углерода из матрицы стали,

образование нитрида хрома происходит целиком, за счет осаждения хрома и азота из образующейся в контейнере реакционной газовой среды.

**Список литературы:** 1. Чуняева Л.О. Противокоррозионное карбидное легирование углеродистых сталей – ресурсосберегающий процесс / Л.О. Чуняева, И.И. Заец, О.Н. Чуняев // Физико-химическая механика материалов. – 2002. – № 3. – С. 483 – 488. 2. Колотыркин Я.М. Закономерность изменения коррозионной стойкости черных металлов / [Я.М. Колотыркин, И.И. Заец, И.Д. Зайцев и др.] // Сб. Открытия в СССР. – 1989. – С. 13. 3. Товажнянський Л.Л. Термодинаміка процесу дифузійного карбідного поверхневого легування / Л.Л. Товажнянський, О.М. Чуняєв, Л.О. Чуняєва // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – № 5. – С. 568 – 573. 4. А.с. 912772 СССР, МКлЗ С 23 С 9/02. Порошкообразный состав для титанохромирования стальных и чугуновых изделий / И.И. Заец, И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач (СССР). – № 2595419/22-02; заявл. 27.03.78; опубл. 15.03.82, Бюл. № 10. 5. Лоскутов В.Ф. Диффузионные карбидные покрытия / [В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницкий, М.В. Киндарчук]. – К.: Техника, 1991. – 168 с. 6. Чуняева Л.О. Коррозионно-механические свойства диффузионнолегированных сталей / Л.О. Чуняева, О.Н. Чуняев // Вестник НТУ “ХПИ”. – 2002. – № 9, Т. 2. – С. 33 – 38. 7. Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов / Г.Н. Дубинин. – М.: Машиностроение, 1964. – 451 с.

*Поступила в редколлегию 30.10.10*