

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 HCl , CCl_4 , CrCl_2 , 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 (NH_4Cl), раскислителя (ферросиликохром марки ФХС48), с использованием негерметичных контейнеров (снабженных буферным слоем, поглощающим кислород).

Методика исследования.

В качестве материала исследования, применяли конструкционные стали Х12М и ШХ15. Базовые компоненты для исходного состава шихты: феррохром – 50 % марки ФХ003, Al_2O_3 – 50 % марки А1, катализаторы, вводимые сверх базового состава – NH_4Cl 5 %, , раскислитель – от 2,5 % – ферросиликохром марки ФХС48.

Термообработку, при защите образцов, проводили по следующим режимам: сталь Х12М 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 флюоресцентного 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.

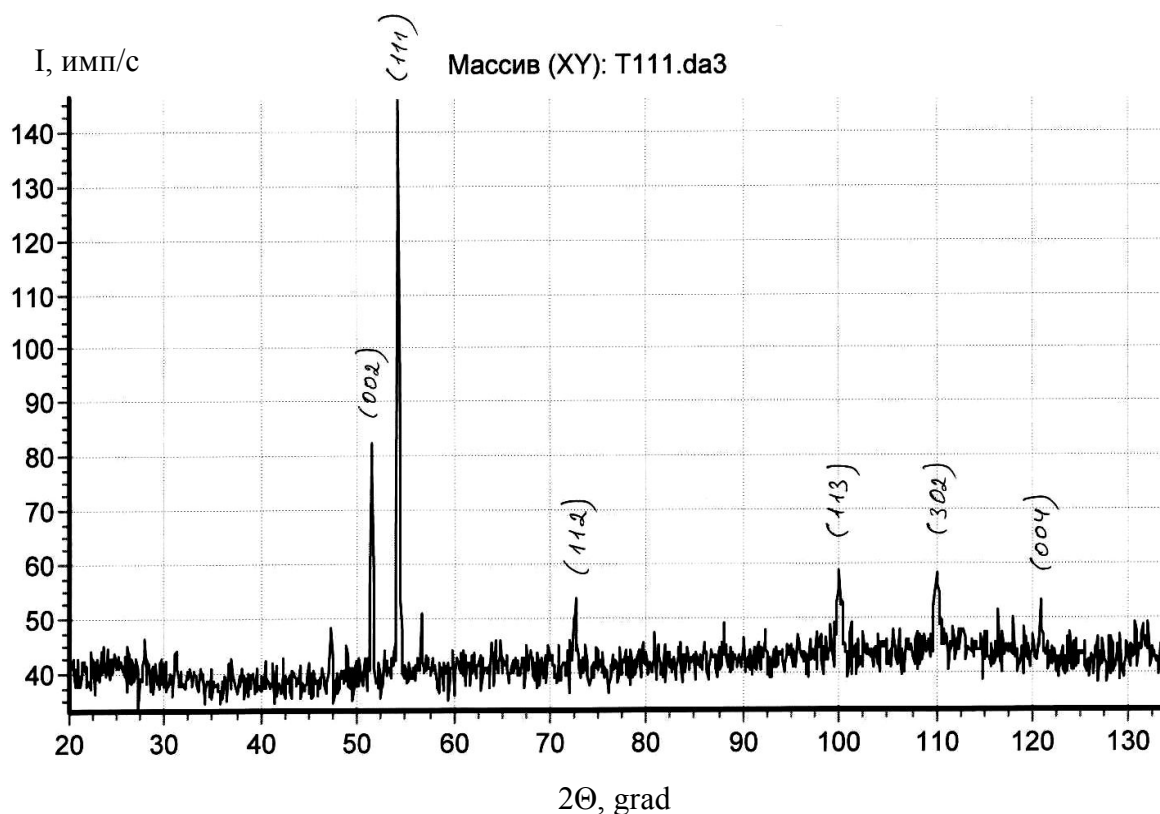


Рис. 1. Дифрактограмма покрытия толщиной 10 – 12 мкм на образце стали X12M

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 ≈ 11 мкм.

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

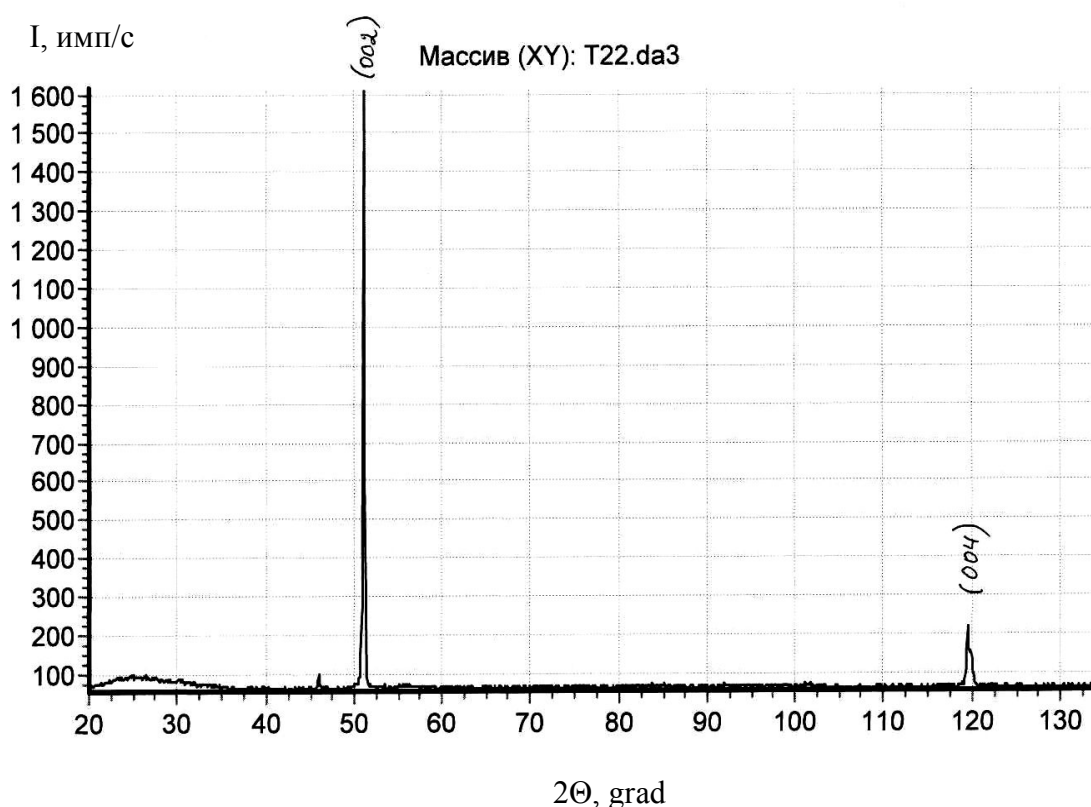


Рис. 2. Дифрактограмма покрытия толщиной 40 мкм на образце стали ШХ15

Кроме дифракционных линий кристаллической фазы (Cr, Fe)₂N, 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)₂N.

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.

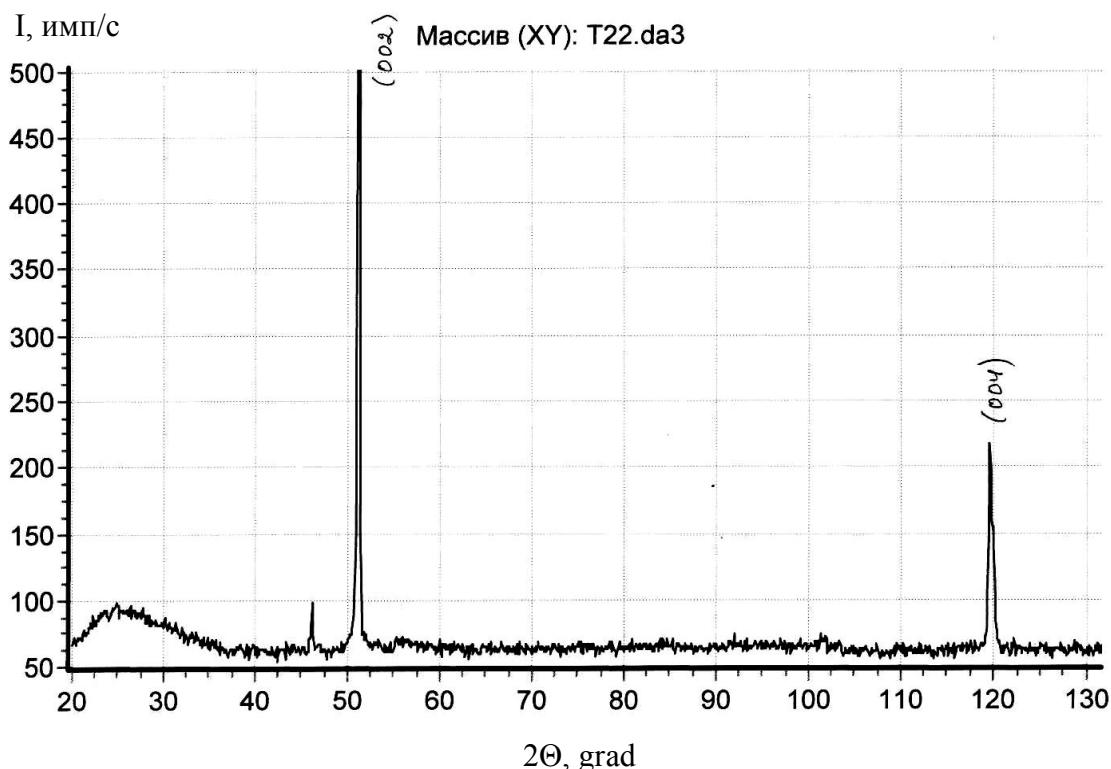


Рис. 3. Дифрактограмма покрытия толщиной 40 мкм, на стали ШХ15 (гало на малых углах)

Выводы.

1. В результате применения новой методики активирования шихты, заключающейся в совместном введении азотсодержащего активатора (NH_4Cl) 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. *Товажнянский Л.Л.* Термодинамика процессу 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 чугунных 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