

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА И ВОЛЬФРАМА В ДИФфуЗИОННОМ СЛОЕ СТАЛИ 35Х2Н3 ПРИ СОВМЕСТНОМ ТЕРМОДИФфуЗИОННОМ НАСЫЩЕНИИ

*Н.А. Шабурова, shaburovana@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8339-8293>*

*И.Ю. Пашкеев, pashkeevii@susu.ru*

*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия*

**Аннотация.** Химико-термическая обработка (ХТО) конструкционных деталей, работающих в условиях износа, трения, ударных нагрузок, позволяет получить уникальную комбинацию свойств поверхности и сердцевины изделия. Однако такие традиционные способы ХТО, как цементация и азотирование, способствуя улучшению механических характеристик поверхности, подходят не для всех видов сталей. Более эффективными с точки зрения достигаемого комплекса свойств являются методы диффузионной металлизации, в частности – термодиффузионное хромирование. В настоящее время хромирование проводится как путем насыщения металла одним элементом – хромом, так и многоэлементными смесями. В статье описана технология термодиффузионного насыщения стали 35Х2Н3 хромом и вольфрамом при температуре 1000 °С. Приводится методика анализа полученного покрытия, основанная на возможностях рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) диффузионного слоя на поперечных микрошлифах полученных образцов. Контроль элементного состава диффузионного слоя проводили на универсальном сканирующем (растровом) электронном микроскопе JEOL JSM-6460 LV. Исследование микроструктуры осуществлялось на оптическом металлографическом микроскопе Axio Observer D1.m. Рентгенофазовый анализ проводился на диффрактометре Rigaku Ultima IV. Измерение твердости проводилось на микротвердомере FM-800 при нагрузке 100 г. Получены данные о качественном и количественном распределении хрома и вольфрама в поверхностном слое стали. Показано, что формирующееся термодиффузионное покрытие состоит из твердого раствора замещения на основе Cr-Fe с ОЦК-решеткой, карбидов хрома и вольфрама. Глубина внешнего покрытия на образце составила порядка 20 мкм, глубина диффузионного слоя в основном металле – 50–55 мкм. Отмечено отсутствие обезуглероженного участка в поверхностном слое основного металла. Определены средние коэффициенты диффузии хрома: в  $\alpha$ -фазе хрома составил  $D_{Cr} = 3,58 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ ; в  $\gamma$ -фазе железа –  $D_{Cr} = 2,83 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ . Микротвердость внешнего поверхностного слоя составила 1800–2000 HV, диффузионного слоя в основном металле – 1300–550 HV, основного металла – порядка 540–510 HV.

**Ключевые слова:** термодиффузионное хромирование, коэффициенты диффузии хрома и вольфрама, строение диффузионного слоя, методика анализа

**Для цитирования:** Шабурова Н.А., Пашкеев И.Ю. Распределение хрома и вольфрама в диффузионном слое стали 35Х2Н3 при совместном термодиффузионном насыщении // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2022. Т. 22, № 2. С. 41–52. DOI: 10.14529/met220205

Original article  
DOI: 10.14529/met220205

## THE CHROMIUM AND TUNGSTEN DISTRIBUTION IN THE DIFFUSION LAYER OF STEEL X35CrNi2-3 DURING THERMODIFFUSION SATURATION

*N.A. Shaburova, shaburovana@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8339-8293>*

*I.Yu. Pashkeev, pashkeevii@susu.ru*

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russia*

**Abstract.** Chemical-thermal treatment (CHT) of structural parts operating under conditions of wear, friction, shock loads make it possible to obtain a unique combination of surface and core properties of the product. However, such traditional CTO methods as carburizing and nitriding, while improving the mechanical characteristics of the surface, are not suitable for all types of steels. Diffusion metallization

methods, in particular, thermal diffusion chromium plating, are more effective in terms of the achieved set of properties. Currently, chromium plating is carried out both by saturation of the metal with one element – chromium, and by multi-element mixtures. The article describes the technology of thermal diffusion saturation of steel X35CrNi2-3 with chromium and tungsten at a temperature of 1000 °C. A technique for analyzing the obtained coating is presented, based on the possibilities of X-ray spectral microanalysis (XMS) of the diffusion layer on transverse microsections of the obtained samples. The elemental composition of the diffusion layer was monitored using a JEOL JSM-6460 LV universal scanning (scanning) electron microscope. The microstructure was studied on an optical metallographic microscope Axio Observer D1.m. X-ray phase analysis was carried out on a Rigaku Ultima IV diffractometer. The hardness measurement was carried out on an FM-800 microhardness tester at a load of 100 g. Data were obtained on the qualitative and quantitative distribution of chromium and tungsten in the surface layer of steel. It is shown that the resulting thermal diffusion coating consists of a substitutional solid solution based on Cr–Fe with a bcc lattice, chromium and tungsten carbides. The depth of the outer coating on the sample was about 20 μm, the depth of the diffusion layer in the base metal was 50–55 μm. The absence of a decarburized area in the surface layer of the base metal was noted. The average diffusion coefficients of chromium in the α-phase of chromium were determined to be  $D_{Cr} = 3,58 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ; in the γ-phase of iron  $D_{Cr} = 2,83 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ . The microhardness of the outer surface layer was 1800–2000 HV, the diffusion layer in the base metal was 1300–550 HV, and the base metal was about 540–510 HV.

**Keywords:** thermal diffusion chromium plating, diffusion coefficients of chromium and tungsten, diffusion layer structure, analysis technique

**For citation:** Shaburova N.A., Pashkeev I.Yu. The chromium and tungsten distribution in the diffusion layer of steel X35CrNi2-3 during thermodiffusion saturation. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2022;22(2):41–52. (In Russ.) DOI: 10.14529/met220205

## Введение

Для деталей, работающих в условиях износа, трения, ударных нагрузок, необходимым требованием является наличие твердой, износостойкой поверхности при сохранении достаточно вязкого и пластичного основного металла. Придание таких свойств достигается использованием различных вариантов поверхностного термического упрочнения или химико-термической обработкой [1–7]. Наиболее широко в этих целях применяется цементация, однако использовать ее можно не для всех марок стали. Хорошей альтернативой цементации, обеспечивающей не только твердость и износостойкость поверхности, но и ее коррозионную стойкость, является хромирование [8–11]. Причем помимо однокомпонентного насыщения при хромировании используют добавки других элементов – бора [12–14], ванадия [15–17], молибдена [18–20], марганца [15]. Во всех случаях авторы отмечают благоприятное влияние таких добавок на свойства диффузионного покрытия.

В то же время с развитием современной техники расширилось применение тугоплавких металлов. Из всех существующих вольфрам обладает самой высокой температурой плавления – 3380 °C, прочностью и наименьшей скоростью испарения. Его отличает высокая коррозионная стойкость в агрессивных

средах и незначительное взаимодействие с щелочными металлами при высоких температурах. Эти свойства делают вольфрам незаменимым материалом в радиоэлектронной, электровакуумной, ядерной и ракетной технике. Разработка технологических процессов получения тугоплавких металлических покрытий, обладающих заданными свойствами, является актуальной проблемой, от решения которой зависит развитие многих областей техники.

Однокомпонентное вольфрамирование поверхности возможно различными методами: нанесением детонационных покрытий; осаждением из газовой фазы; электроосаждением из расплавленных солей. Имеется опыт создания комплексного хром-вольфрамового покрытия электроосаждением сплава Cr–C–W из водно-диметилформамидных растворов на основе соединений Cr(III), обладающих повышенной коррозионной стойкостью [21]. В связи с этим представляла интерес оценка возможности и эффективности использования вольфрама при термодиффузионном хромировании.

В работе приводятся результаты исследований совместного термодиффузионного насыщения поверхности конструкционной стали вольфрамом и хромом. Определено строение и состав покрытия и его механические характеристики.

### 1. Материал и методика исследования

Совместное насыщение хромом и вольфрамом образцов стали 35X2H3 размером 10×20×30 мм проводилось в порошковой смеси: 42 мас. % электролитического рафинированного хрома ЭРХ-1 (диаметр частиц не более 150 мкм), 5 мас. % порошка вольфрама (диаметр частиц не более 150 мкм), 50 мас. % оксида алюминия (плавленный корунд) (размер частиц 0,5–2,0 мм) и 3 мас. % хлористого аммония. Химический состав стали и компонентов насыщающей смеси приведен в табл. 1, 2.

Компоненты насыщающей смеси перед использованием тщательно перемешивались в вибромельнице и загружались в металлический контейнер. Туда же помещались исследуемые стальные образцы и утрамбовывались. Затем контейнер герметизировался и устанавливался в камерную печь Nabertherm 41/Н. Насыщение проводилось при температуре 1000 °С в течение 24 ч. Отсчет времени выдержки начинается с момента достижения в рабочем пространстве печи заданной температуры насыщения. По окончании времени выдержки печь отключалась и контейнер охлаждался вместе с печью. Детали находились в контейнере до полного его охлаждения.

Для исследования структуры и свойств покрытий изготавливались поперечные шлифы.

Дополнительно были изготовлены продольные шлифы путем сошлифовки покрытия до глубины 10 и 20 мкм от поверхности образца.

Исследование состава слоя проводили на электронном микроскопе JEOL JSM-6460 LV, оснащенный приставкой Oxford Instruments для проведения качественного и количественного микроанализа.

Исследование микроструктуры проводилось на оптическом металлографическом микроскопе Axio Observer D1.m. Травление микрошлифов – в 4%-ном растворе азотной кислоты в этиловом спирте.

Рентгенофазовый анализ проводился на диффрактометре Rigaku Ultima IV в  $\alpha$ -излучении железного анода.

Измерение микротвердости проводилось на микротвердомере FM-800 при нагрузке 100 г.

### 2. Результаты и их обсуждение

Микроструктура образца у насыщаемой поверхности показана на рис. 1. Видно, что вблизи поверхности насыщения имеется внешнее покрытие, структура которого в растворе нитрата не выявляется. Однако в нем при наблюдении в оптическом микроскопе можно отметить две отличающиеся по цвету области. Примыкающая к подложке и имеющая равномерную толщину 10 мкм – более светлая область (область 1 на рис. 1); над ней достаточно неоднородная по размеру более темная (область 2 на рис. 1), с видимым размером порядка 5–7 мкм. Под внешним покрытием отчетливо видна слаботравящаяся область основного металла толщиной порядка 15 мкм (область 3 на рис. 1) и распространяющаяся на большую глубину по границам первичных аустенитных зерен. Преимущественную диффузию хрома по границам зерен при хромировании отмечают в работе [6], а также в нашем исследовании о совместном насыщении поверхности стали хромом и ванидием [17]. Слабый эффект травления этой области объясняется повышенным содержанием в ней хрома.

Химический состав стали 35X2H3, мас. %

Таблица 1

Chemical composition of steel X35CrNi2-3, wt. %

Table 1

C	Cr	Ni	V	Si	P	S	Mo	Fe
0,35	1,35	3,35	0,15	0,52	0,025	0,030	0,56	Ост.

Химический состав компонентов смеси, мас. %

Таблица 2

The chemical composition of the components of the mixture, wt. %

Table 2

Компонент смеси	W	Al	Si	Cr	Mn	Fe	C
Хром ЭРХ-1*	–	0,006	0,01	99,95	–	0,008	0,008
Порошок вольфрама (ПВЧ)	99,99	–	–	–	–	–	–

\* Дополнительно примеси, мас. %: O – 0,005; N – 0,005; S – 0,002; Ni – 0,005; Cu – 0,003.

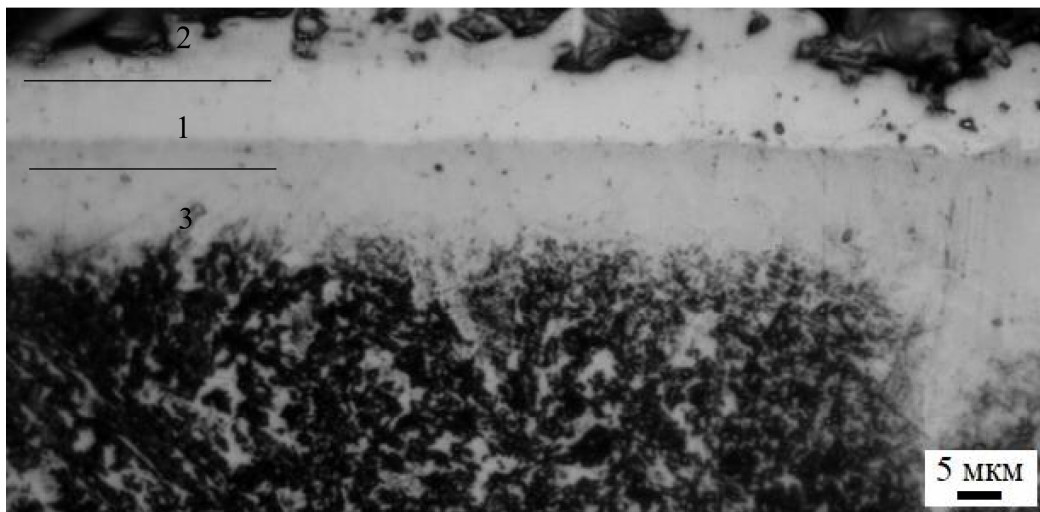


Рис. 1. Микроструктура диффузионного покрытия после травления  
Fig. 1. Microstructure of the diffusion coating after etching

На рис. 2 показан участок точечного химического анализа поверхностного слоя исследуемого образца и график распределения хрома и вольфрама у поверхности. Результаты химического анализа приведены в табл. 3. Согласно данным табл. 3 и рис. 2 на исследован-

ном участке внешнее покрытие имеет толщину порядка 25 мкм. Видно, что на наружной поверхности концентрация хрома максимальна и составляет 95 %. Далее по мере приближения к подложке концентрация хрома снижается до 68 мас. %. Вблизи видимой грани-

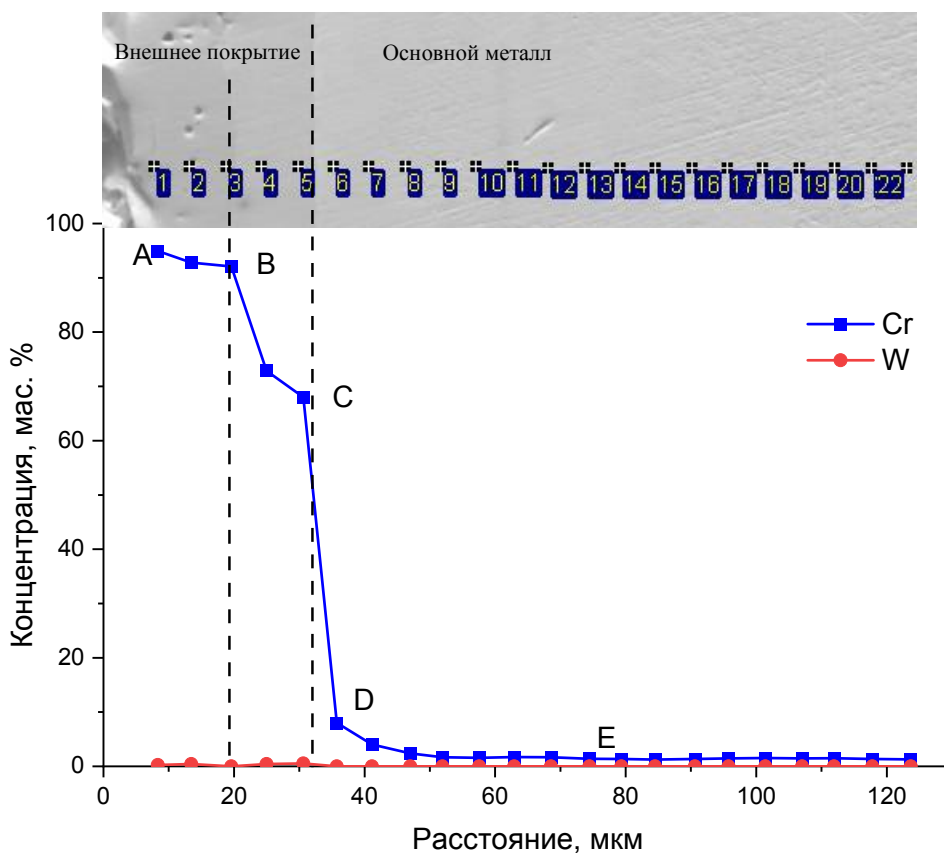


Рис. 2. Распределение хрома и вольфрама в поверхностном слое стали после диффузионного насыщения в течение 24 ч при 1000 °С  
Fig. 2. Distribution of chromium and tungsten in the surface layer of steel after diffusion saturation during 24 h at 1000 °С

Количественное содержание основных элементов в поверхностном слое, мас. %

Таблица 3

Quantitative content of the main elements in the surface layer, wt. %

Table 3

Спектр	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	W
1		94,95	4,80	0	0	0,25
2		92,80	6,76	0	0	0,44
3		92,10	7,90	0	0	0
4		72,85	26,73	0	0	0,41
5		68,01	31,44	0	0	0,55
6	0,51	8,02	87,35	4,04	0,09	0
7	0,75	4,01	91,54	3,43	0,26	0
8	0,59	2,39	93,35	3,15	0,53	0
9	0,60	1,68	93,18	3,51	1,02	0
10	0,54	1,55	94,62	2,69	0,61	0
11	0,69	1,72	93,28	3,73	0,57	0
12	0,52	1,69	93,60	3,34	0,84	0
13	0,61	1,38	93,62	3,28	1,11	0
14	0,64	1,36	94,31	3,10	0,60	0
15	0,64	1,24	93,84	3,97	0,32	0
16	0,70	1,35	93,73	3,07	1,15	0
17	0,46	1,45	93,72	3,88	0,49	0
18	0,57	1,54	94,17	3,33	0,39	0
19	0,49	1,46	94,01	3,24	0,80	0
20	0,54	1,50	94,02	3,10	0,85	0
21	0,80	1,35	93,85	3,46	0,54	0
22	0,59	1,28	93,83	3,79	0,52	0

цы раздела наблюдается резкое снижение содержания хрома до 8 мас. %. Глубина диффузионного слоя хрома в основном металле составляет более 50 мкм. Именно на такой глубине наблюдается марочное содержание хрома. В отличие от хрома, распределение вольфрама имеет нелинейный характер, присутствие вольфрама отмечается только во внешнем покрытии, по поверхности образца, без диффузии его с основной металл (см. табл. 3). Таким образом, визуальное отличие слоев внешнего диффузионного покрытия связано с соотношением в них хрома, вольфрама и железа: наружный слой внешнего покрытия толщиной не менее 20 мкм содержит практически чистый хром; в остальной части покрытия (порядка 10 мкм) наблюдается раствор на основе хрома.

Ранее на этой же стали были проведены эксперименты по термодиффузионному насыщению чистым хромом, комбинированное насыщение хромом и ванадием, комбинированное насыщение хромом и молибденом. Значения глубин диффузионных слоев (без учета внешнего диффузионного покрытия) в

этих экспериментах составили 28, 20 и 30 мкм соответственно. Как видно по результатам настоящего исследования, добавка вольфрама существенно увеличивает глубину диффузии хрома (до 50 мкм) как по сравнению с одноэлементным насыщением хромом, так и с различными вариантами двухкомпонентной диффузии.

Следует отметить, что в отличие от двухкомпонентного хромирования с ванадием и молибденом, вольфрам, очевидно, оказывая влияние на диффузионную способность хрома, сам при этом в основной металл не диффундирует. Так, при исследовании на растровом микроскопе во внешнем покрытии видны частицы вольфрама (рис. 3а). Вокруг частицы (белая фаза точка 1 на рис. 3б) располагается твердый раствор Fe–Cr–W (светло-серая область, точка 2), остальное внешнее покрытие (темно-серая область, точки 3, 4) образуется на основе твердого раствора хрома.

Согласно теории химико-термической обработки [5–7, 10] формирование диффузионного слоя происходит путем адсорбции на поверхности детали атомов хрома и вольфрама

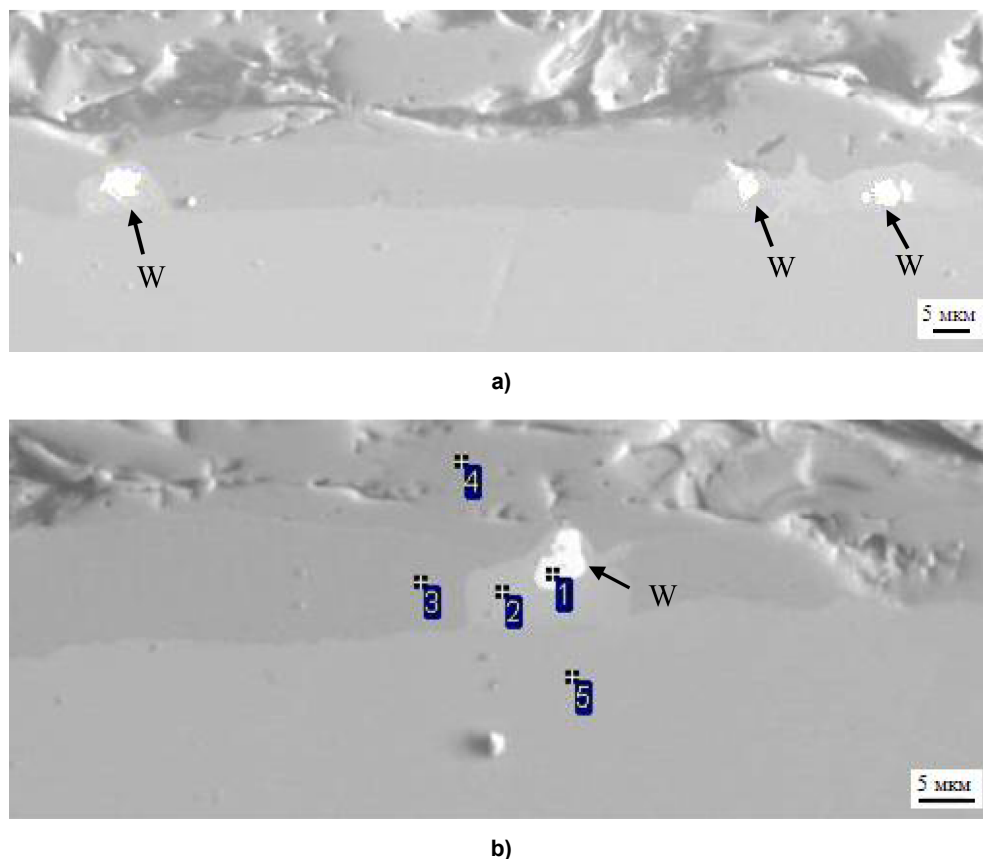


Рис. 3. Характерное распределение частиц порошка вольфрама во внешнем покрытии (а) и точки анализа химического состава (b), приведенного в табл. 4  
Fig. 3. Characteristic distribution of tungsten powder particles in the outer coating (a) and points of analysis of the chemical composition (b) shown in Table 4

Результаты анализа химического состава, мас. %

Таблица 4

The results of the analysis of the chemical composition, wt. %

Table 4

Участок анализа	Cr	Fe	Ni	W	Итог
1	8,74	23,01		68,25	100,00
2	46,26	38,92		14,82	100,00
3	73,72	26,28			100,00
4	95,43	4,57			100,00
5	8,11	86,72	3,50	1,67	100,00

с образованием слоя с постоянно высокой концентрацией этих элементов. При дальнейшей выдержке образца при температуре насыщения концентрация элементов во внешнем слое поддерживается постоянной за счет адсорбции все новых и новых атомов из газовой фазы. Этот внешний слой играет основную роль в процессах диффузии хрома в основной металл, обеспечивая когерентную связь кристаллической решетки на основе хрома внешнего покрытия и кристаллической решетки на основе железа основного металла.

Анализ диаграмм состояния показывает, что вольфрам и хром при температуре выше 1677 °С образуют друг с другом непрерывный ряд твердых растворов [22]. Однако ниже этой температуры наблюдается бинадальная кривая, под которой происходит формирование двух твердых растворов – один на основе вольфрама, второй на основе хрома (т. е. два несмешивающихся твердых раствора). Таким образом, при температуре насыщения 1000 °С должен происходить распад твердого хромовольфрамового раствора при достижении в нем кон-

центрации вольфрама более 27 мас. %. Фактически этого не происходит по двум причинам: во-первых, содержание вольфрама даже в исходной насыщающей смеси не достигает такого значения; во-вторых, ввиду того, что частицы порошка вольфрама наблюдаются во внешнем диффузионном слое, концентрация вольфрама в растворе намного ниже. В то же время оба эти элемента ограничено растворяются в  $\gamma$ -фазе железа. Максимальная растворимость для вольфрама составляет около 1 мас. %, для хрома – 13 мас. % [23]. Растворимость вольфрама в  $\alpha$ -фазе железа достигает 5 мас. %, в то время как хром в  $\alpha$ -железе растворяется неограниченно [23]. Этим объясняется отсутствие диффузии вольфрама в основной металл образца.

Распределение элементов (см. рис. 2) показывает, что внешнее покрытие формируется на основе кристаллической решетки хрома (до точки 5, см. рис. 2). По мере приближения к основному металлу (от точки 5 и глубже) количество железа начинает преобладать, этот элемент является основой для формирования слоя. На взаимодействие элементов на участке покрытия с преобладающим содержанием железа оказывают влияние его полиморфные превращения. При температуре насыщения 1000 °С этот участок покрытия имеет  $\gamma$ -полиморфную модификацию железа и, соответственно, ограниченную растворимость как хрома, так и вольфрама. Именно поэтому вблизи границы раздела с основным металлом наблюдается резкое снижение концентрации этих элементов.

В табл. 5 показаны значения коэффициентов диффузии хрома в  $\alpha$ -фазе хрома и  $\gamma$ -фазе железа, рассчитанные по методике, основанной на втором законе Фика [24] и предложенной в работе [11]. По аналогии с ранее проведенными исследованиями можно отметить, что наличие и вид второго насыщающего

компонента оказывают влияние на диффузионную способность хрома. Согласно данным работы [11], при однокомпонентном насыщении хромом коэффициент диффузии этого элемента в  $\alpha$ -фазе составляет  $3,7 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с, а в  $\gamma$ -фазе –  $1,95 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с. В присутствии ванадия коэффициент диффузии хрома в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах составляет  $1,6 \cdot 10^{-16}$  м<sup>2</sup>/с и  $4,5 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с соответственно [17]. По данным наших же исследований, в присутствии молибдена коэффициент диффузии хрома в  $\alpha$ -фазе  $6,6 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с; в  $\gamma$ -фазе –  $2,95 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с. Результаты настоящей работы (см. табл. 5) показали, что в присутствии вольфрама наиболее существенно повышается коэффициент диффузии хрома в  $\alpha$ -фазе.

Известно, что железо и сталь являются положительным электродом [25]. В процессе термодиффузионного насыщения между металлическими частицами технологической засыпки и металлом образца возникает поток электронов (электрический ток), направленный к насыщаемой поверхности. Возникновение тока в условиях, противоречащих эффекту Зеебека, можно объяснить лишь наличием в насыщающей смеси вольфрама, являющегося сторонним источником электронов. Поток электронов оказывает влияние на диффузионные процессы насыщения. Результаты работы электрического поля наглядно показаны на рис. 4. Видно, что глубина диффузионного слоя в основном металле при двухкомпонентном насыщении Cr+W почти в два раза превышает глубину насыщения при однокомпонентном насыщении Cr. Согласно измерениям, проведенным авторами, величина термоЭДС пары Fe–W при 1000 °С составляет 14 мВ. Прямые измерения тока, проведены авторами впервые в практике исследования процессов ХТО, зафиксировали ток величиной 6,3 мА в цепи Fe–(насыщающий порошок)–W при температуре 1000 °С.

Таблица 5

Результаты расчета коэффициентов диффузии хрома в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах

Table 5

Results of calculation of the diffusion coefficients of chromium in the  $\alpha$  and  $\gamma$  phases

Фаза насыщения	Среднее значение $D_{Cr}$ , м <sup>2</sup> /с
$\alpha$ -фаза	АС: $3,58 \cdot 10^{-13}$
$\gamma$ -фаза	СЕ: $2,83 \cdot 10^{-15}$

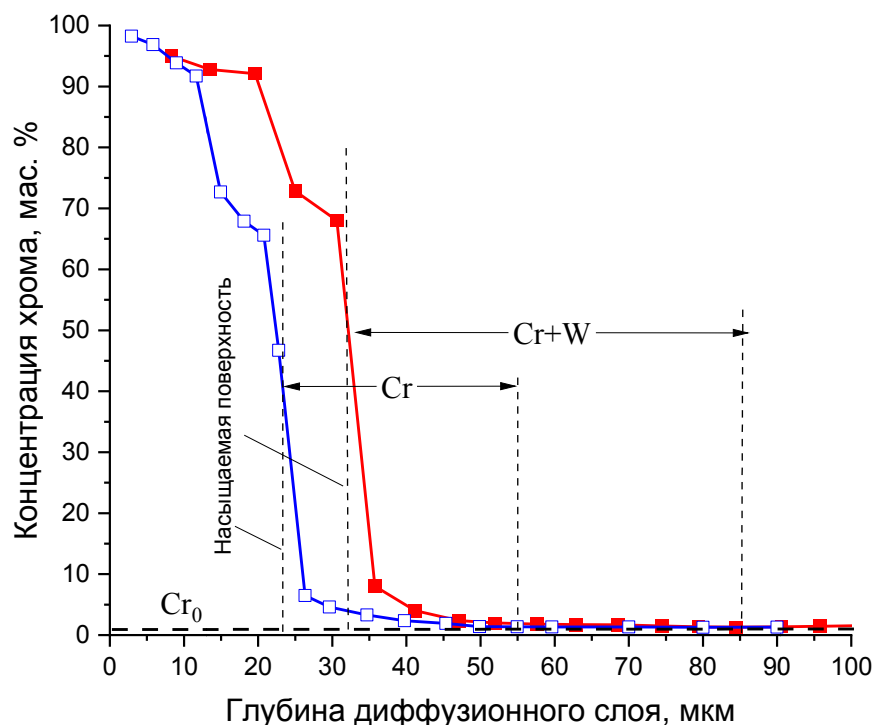


Рис. 4. Глубина диффузионного слоя хрома в зависимости от вариантов термо-диффузионного хромирования: —■— комплексное насыщение Cr + W; —□— одно-компонентное насыщение Cr;  $Cr_0$  – концентрация хрома в исходном металле  
Fig. 4. The depth of the diffusion layer of chromium, depending on the options for thermal diffusion chromium plating: —■— complex saturation with Cr + W; —□— one-component Cr saturation;  $Cr_0$  – concentration of chromium in the original metal

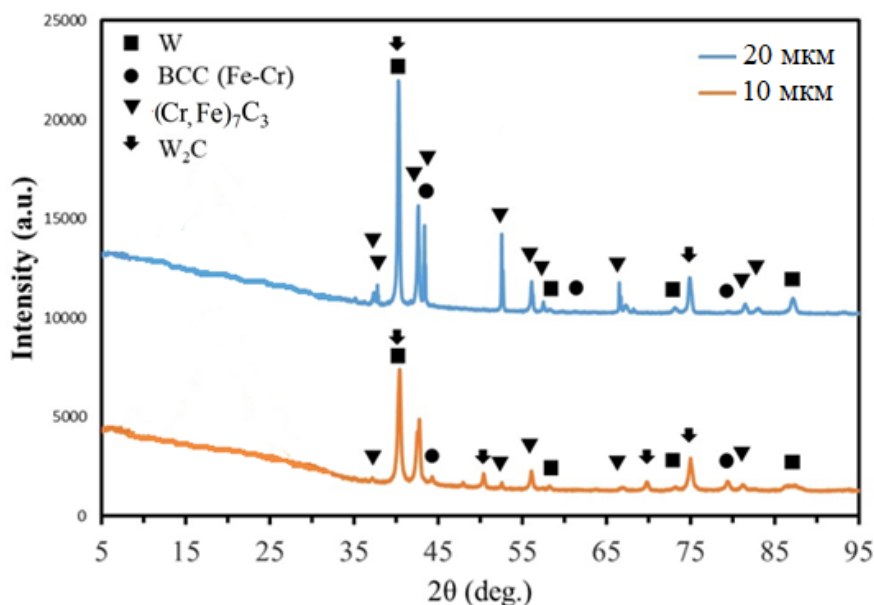


Рис. 5. Рентгенограмма внешнего покрытия  
Fig. 5. X-ray pattern of the outer coating

Ранее многочисленными экспериментами было показано, что на наружной поверхности хромированного покрытия, ввиду наличия углерода в насыщающем порошке и большого сродства хрома к углероду, присутствуют кар-

биды хрома [1, 3, 9–11]. Для уточнения фазового состава по толщине покрытия был проведен рентгенофазовый анализ внешнего покрытия на расстоянии 10 и 20 мкм от наружной поверхности образца (рис. 5). В слое помимо



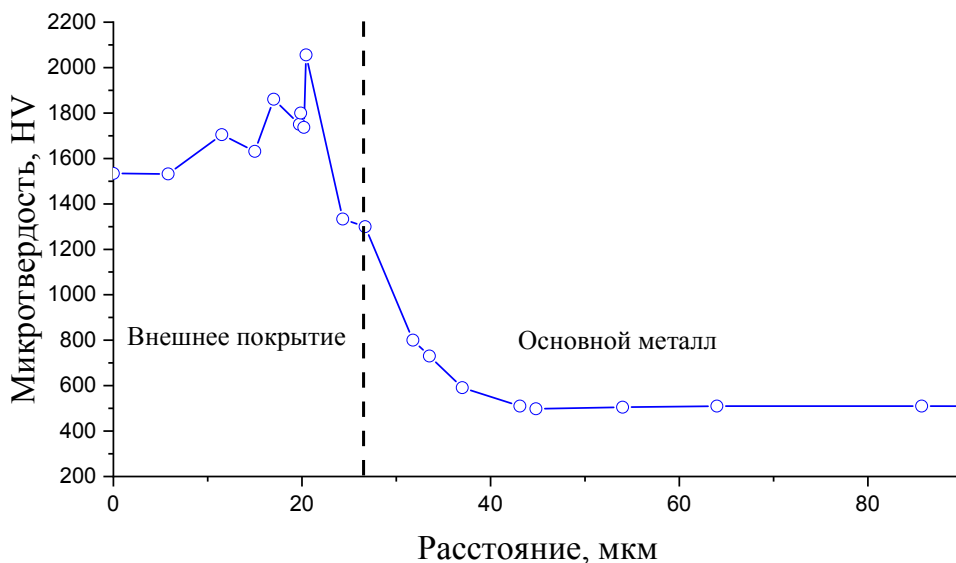


Рис. 6. Твердость поверхностного слоя образца  
Fig. 6. Hardness of the surface layer of the sample

твёрдого раствора насыщающих компонентов (ОЦК-фаза на рис. 5) обнаружены карбиды хрома и вольфрама ( $W_2C$  и  $(Cr, Fe)_7C_3$ ). Кроме того, результаты рентгенофазового анализа подтверждают наличие чистого вольфрама (порошка) во внешнем диффузионном слое.

На рис. 6 показано распределение твердости в поверхностном слое хромированного образца. Максимум твердости 1800–2000 HV наблюдается на внешнем покрытии. В поверхностном слое основного металла на глубине 20 мкм твердость снижается с 1300 до 500 HV. Полученные значения твердости соизмеримы с результатами, полученными при совместном насыщении этой же стали хромом и ванадием – 1600 HV [17]; хромом и молибденом – 2000 HV, но выше, чем в случае чистого хромирования. Так, по данным [10], для стали с содержанием углерода 0,4 мас. % твердость хромированного слоя составляет 1700 HV, для стали с 0,35 мас. % углерода – 1369 HV [17].

Как и в случае хромирования с добавками ванадия и молибдена, в поверхностном слое основного металла отсутствует обезуглероженный участок с пониженной твердостью, формирующийся при обычных режимах хромирования [9, 10, 26].

### Заключение

На основе проведенного анализа можно сделать следующие выводы.

1. Совместное диффузионное насыщение поверхности стали 35Х2Н3 вольфрамом и хромом приводит к формированию на поверхности металла внешнего диффузионного слоя, состоящего из градиентного по составу твердого раствора замещения Cr–Fe–W с ОЦК-решеткой и карбидов вольфрамов и хрома.

2. Средний коэффициент диффузии хрома в  $\alpha$ -фазе хрома составил  $D_{Cr} = 3,58 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ ; в  $\gamma$ -фазе железа –  $D_{Cr} = 2,83 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ .

3. Присутствие второго насыщающего элемента наиболее существенно влияет на коэффициент диффузии хрома в  $\alpha$ -фазе и слабо влияет на диффузионную способность хрома в  $\gamma$ -фазе.

4. Добавка вольфрама при хромировании не оказывает большого влияния на состав внешнего покрытия, но эффективно увеличивает глубину диффузионного слоя хрома в основном металле до 50–55 мкм.

5. В поверхностном слое основного металла отсутствует обезуглероженный слой.

6. Микротвердость внешнего поверхностного слоя составила 1500–2000 HV, диффузионного слоя в основном металле – 600–1300 HV, основного металла – порядка 540–510 HV.

7. В цепи Fe–(насыщающий порошок)–W при температуре 1000°C впервые зафиксированы термоЭДС 14 мВ и электрический ток величиной 6,3 мА.

**Список литературы**

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: справ. / Г.В. Борисенко, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошнин и др. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
2. Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1985. 256 с.
3. Попов А.А. Теоретические основы химико-термической обработки стали. М.: Металлургиздат, 1962. 120 с.
4. Ляхович Л.С. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
5. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка стали. М.: Машгиз, 1950. 433 с.
6. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1965. 493 с.
7. Юодис А.П., Геллер Ю.А. Химико-термическая обработка сталей и сплавов. Минск, 1971. 90 с.
8. Шатинский В.Ф., Нестеренко А.И. Защитные диффузионные покрытия. Киев: Наукова Думка, 1988. 272 с.
9. Околович Г.А., Ларещева О.С. Хромирование поршневых колец // Ползуновский альманах. 2003. № 4. С. 118–120.
10. Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов. М.: Машиностроение, 1964. 450 с.
11. Шабурова Ю.Д., Шабурова Н.А., Пашкеев И.Ю. Исследование распределения хрома в диффузионном слое при хромировании стали 35X2H3 // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2022. Т. 22, № 1. С. 24–32. DOI: 10.14529/met220103
12. Влияние параметров борохромирования на структуру стали и физико-механические свойства / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, Б.Д. Лыгденов и др. // Ползуновский вестник. 2007. № 3. С. 28–34.
13. Галынская Н.А. Особенности технологии получения комплексных диффузионных покрытий на основе бора и хрома // Перспективы развития поверхностного и объемного упрочнения сплавов: сб. науч. тр. / под ред. Л.Г. Ворошниной. Минск: БНТУ, 2004. С. 48–52.
14. Микроструктура стали после борохромирования с микродуговым нагревом / Ю.М. Домбровский, Л.В. Давидян, А.Г. Черняк, В.И. Лысенко // Молодой исследователь Дона. 2017. № 4 (7). С. 29–31.
15. Дубинин Г.Н., Корицкий В.Г., Веселовский И.М. Диффузия хрома, ванадия и марганца в поверхностные слои стали из газовой среды // Журнал технической физики. 1953. Т. 23, вып. 10. С. 1751–1760.
16. Бутуханов В.А. Комбинированное упрочнение углеродистой инструментальной стали диффузионным хромованадированием и термоциклической обработкой: дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск: ВСГУТУ, 2018. 151 с.
17. Шабурова Ю.Д., Шабурова Н.А., Пашкеев И.Ю. Распределение хрома и ванадия в диффузионном слое стали 35X2H3 при совместном термодиффузионном насыщении // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2022. Т. 22, № 1. С. 13–23. DOI: 10.14529/met220102
18. Прогрессивные методы химико-термической обработки / под ред. Г.Н. Дубинина, Я.Д. Когана. М.: Машиностроение, 1979. 184 с.
19. Дорогань Т.Е., Герасименко Д.В. Покрытия сплавами хрома с молибденом и вольфрамом для повышения износостойкости узлов машин // Вісн. Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна. 2007. Вип. 14. С. 229–231.
20. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, Г.Г. Панич, Э.Д. Щербаков. Минск: Наука и техника, 1974. 288 с.
21. Павлов Л.Н. Электроосаждение Cr–C–W покрытий из водно-диметилформамидных растворов хлорида хрома (III): дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Менделеева, 2017. 140 с.
22. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ.: в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
23. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: пер. с англ. / под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
24. Физическое металловедение / Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн, М.Е. Блантер и др. М.: Металлургиздат, 1955. 724 с.

25. Рогельберг И.Л., Бейлин В.М. Сплавы для термопар: справ. М.: Металлургия, 1983. 360 с.  
26. Руденький С.Г. Вакуумно-активированное хромирование стали 20 в нанокристаллическом порошке // ФИП ФИП PSE. 2012. Т. 10, № 1. С. 29–35.

### References

1. Borisenok G.V., Vasil'yev L.A., Voroshnin L.G. et al. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov: sprav.* [Chemical-thermal treatment of metals and alloys: a reference book]. Moscow: Metallurgiya; 1981. 424 p. (In Russ.)
2. Lakhtin Yu.M. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov* [Chemical-thermal treatment of metals]. Moscow: Metallurgiya; 1985. 256 p. (In Russ.)
3. Popov A.A. *Teoreticheskiye osnovy khimiko-termicheskoy obrabotki stali* [Theoretical foundations of chemical-thermal treatment of steel]. Moscow: Metallurgizdat; 1962. 120 p. (In Russ.)
4. Lyakhovich L.S. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov* [Chemical-thermal treatment of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya; 1981. 424 p. (In Russ.)
5. Minkevich A.N. *Khimiko-termicheskaya obrabotka stali* [Chemical-thermal treatment of steel]. Moscow: Mashgiz; 1950. 433 p. (In Russ.)
6. Minkevich A.N. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov* [Chemical-thermal treatment of metals and alloys]. Moscow: Mashinostroyeniye; 1965. 493 p. (In Russ.)
7. Yuodis A.P., Geller Yu.A. *Khimiko-termicheskaya obrabotka staley i splavov* [Chemical-thermal treatment of steels and alloys]. Minsk; 1971. 90 p. (In Russ.)
8. Shatinskiy V.F., Nesterenko A.I. *Zashchitnyye diffuzionnyye pokrytiya* [Protective diffusion coatings]. Kiev: Naukova Dumka; 1988. 272 p. (In Russ.)
9. Okolovich G.A., Lareshcheva O.S. [Chrome plating of piston rings]. *Polzunovskiy al'manakh*. 2003;(4):118–120. (In Russ.)
10. Dubinin G.N. *Diffuzionnoye khromirovaniye splavov* [Diffusion chromium plating of alloys]. Moscow: Mashinostroyeniye; 1964. 450 s. (In Russ.)
11. Shaburova Yu.D., Shaburova N.A., Pashkeev I.Yu. Research of the chromium distribution in the diffusion layer during chromium plating of steel X35CRNI2-3. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2022;22(1): 24–32. (In Russ.) DOI: 10.14529/met220103
12. Gur'yev A.M., Ivanov S.G., Lygdenov B.D. et al. [Influence of boron chromium plating parameters on steel structure and physical and mechanical properties]. *Polzunovskiy vestnik*. 2007;(3): 28–34. (In Russ.)
13. Galynskaya N.A. [Features of the technology for obtaining complex diffusion coatings based on boron and chromium]. In: *Perspektivy razvitiya poverkhnostnogo i ob'yemnogo uprochneniya splavov: sb. nauch. tr.* [Prospects for the development of surface and volume hardening of alloys: a collection of scientific papers]. Minsk: BNTU; 2004. P. 48–52. (In Russ.)
14. Dombrovskiy Yu.M., Davidyan L.V., Chernyak A.G., Lysenko V.I. [Microstructure of steel after borochrome plating with microarc heating]. *Molodoy issledovatel' Dona*. 2017;4(7):29–31. (In Russ.)
15. Dubinin G.N., Koritskiy V.G., Veselovskiy I.M. [Diffusion of chromium, vanadium and manganese into the surface layers of steel from a gas medium]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 1953;23(10): 1751–1760. (In Russ.)
16. Butukhanov V.A. *Kombinirovannoye uprochneniye uglerodistoy instrumental'noy stali diffuzionnym khromovanadirovaniyem i termotsiklicheskoy obrabotkoy: dis. kand. tekhn. nauk* [Combined hardening of carbon tool steel by diffusion chromium vanadization and thermal cycling. Cand. sci. diss.]. Novosibirsk; 2018. 151 p. (In Russ.)
17. Shaburova Yu.D., Shaburova N.A., Pashkeev I.Yu. The chromium and vanadium distribution in the diffusion layer of steel X35CRNI2-3 during thermodiffusion saturation. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2022;22(1):13–23. (In Russ.) DOI: 10.14529/met220102
18. Dubinin G.N., Kogan Ya.D. (Eds.) *Progressivnyye metody khimiko-termicheskoy obrabotki* [Progressive methods of chemical-thermal treatment]. Moscow: Mashinostroyeniye; 1979. 184 p. (In Russ.)
19. Dorogan' T.E., Gerasimenko D.V. [Coatings with chromium alloys with molybdenum and tungsten to increase the wear resistance of machine components]. *Visn. Dnipropetr. nacz. un-tu zalizn. transp. im. akad. V. Lazaryana*. 2007;14:229–231. (In Russ.)

20. Lyakhovich L.S., Voroshnin L.G., Panich G.G., Shcherbakov E.D. *Mnogokomponentnyye diffuzionnyye pokrytiya* [Multi-component diffusion coatings]. Minsk: Nauka i tekhnika; 1974. 288 p. (In Russ.)

21. Pavlov L.N. *Elektroosazhdeniye Cr–C–W pokrytiy iz vodno-dimetilformamidnykh rastvorov khlorida khroma (III): dis. kand. khim. nauk* [Electrodeposition of Cr–C–W coatings from aqueous dimethylformamide solutions of chromium (III) chloride. Cand. sci. diss.]. Moscow; 2017. 140 p. (In Russ.)

22. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: sprav.: v 3 t. T. 2* [Diagrams of the state of binary metal systems: Handbook. In 3 volumes. Vol. 2]. Moscow: Mashinostroyeniye; 1997. 1024 p. (In Russ.)

23. Kubashevski O. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh sistem na osnove zheleza: per. s angl.* [State diagrams of iron-based binary systems]. Transl. from Engl. Moscow: Metallurgiya; 1985. 184 p. (In Russ.)

24. Umanskiy Ya.S., Finkel'shteyn B.N., Blanter M.E. et al. *Fizicheskoye metallovedeniye* [Physical Metal Science]. Moscow: Metallurgizdat; 1955. 724 p. (In Russ.)

25. Rogel'berg I.L., Beylin V.M. *Splavy dlya termopar: sprav.* [Alloys for thermocouples. Handbook]. Moscow: Metallurgiya; 1983. 360 p. (In Russ.)

26. Ruden'kiy S.G. [Vacuum-activated chromium plating of steel 20 in nanocrystalline powder]. *FIP FIP PSE*. 2012;10(1):29–35. (In Russ.)

#### ***Информация об авторах***

**Шабурова Наталия Александровна**, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; shaburovana@susu.ru.

**Пашкеев Игорь Юльевич**, канд. техн. наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; pashkeevii@susu.ru.

#### ***Information about the authors***

**Nataliya A. Shaburova**, Cand. Sci. (Eng.), Ass. Prof., Ass. Prof. of the Department of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; shaburovana@susu.ru.

**Igor Yu. Pashkeev**, Cand. Sci. (Eng.), Ass. Prof., Senior Researcher, Department of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; pashkeevii@susu.ru.

***Статья поступила в редакцию 22.02.2022***

***The article was submitted 22.02.2022***