

ВЛИЯНИЕ ДОЛИ ДОБАВКИ ЭМИТТЕРА ЭЛЕКТРОНОВ И АНИОНОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЗАСЫПКЕ НА УСКОРЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОДИФфуЗИОННОГО ХРОМИРОВАНИЯ

Н.А. Шабурова, shaburovana@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8339-8293>
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Аннотация. Приводятся результаты экспериментов по термодиффузионному хромированию образцов конструкционной стали с использованием внутреннего эмиссионного поля, создаваемого в технологической засыпке при нагреве. Показана возможность регулировать эффективность работы термоэмиссионного поля за счет изменения доли добавки-эмиттера в технологическую засыпку. Так, для создания поля в разделительную часть базовой технологической засыпки вместо инертного оксида алюминия вводили смесь следующего состава: порошок шеелита (CaWO_4), серпентина ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7$), MgO , двухкальциевого силиката ($\gamma\text{-}2\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Вариативные составы формировались на основе базовой смеси с добавлением в одном случае порошка ферровольфрама, во втором случае – порошка ферровольфрама и дополнительной порции шеелита. Выбор указанных материалов был основан на результатах предварительных экспериментов по измерению в металлических и оксидных компонентах термоэмиссионного тока. Насыщение образцов стали 35Х2Н3 хромом проводилось при температуре 1000 °С в течение 24 ч. Контроль химического состава диффузионного слоя на металлических образцах проводили на универсальном сканирующем (растровом) электронном микроскопе JEOL JSM-6460 LV. Измерение микротвердости покрытий проводилось на микротвердомере FM-800. Полученные результаты показывают, что повышение доли вольфрамсодержащей добавки-эмиттера (ферровольфрама и шеелита CaWO_4) в технологической засыпке обеспечивает увеличение скорости диффузии хрома за счет интенсификации процесса транспортировки атомарного хрома к насыщаемой поверхности, обеспечивая увеличение глубины диффузии хрома в 1,3 раза по сравнению с засыпкой базового состава. Использование в качестве добавок-эмиттеров сильных карбидообразующих элементов вызывает изменение фазового состава хромистых покрытий и увеличение в них доли нитридных фаз CrN и карбидных фаз на основе вольфрама. Твердость хромированной поверхности в технологической засыпке с низким содержанием добавки-эмиттера (10 мас. %) составляет 744 HV, при увеличении доли добавки-эмиттера до 18 и 30 мас. % твердость возрастает до 808 HV, что связано с увеличением концентрации хрома на поверхности.

Ключевые слова: защитные и упрочняющие покрытия, хромовольфрамирование, ускорение насыщения, глубина диффузионного слоя, термодиффузия, термоэмиссия

Для цитирования: Шабурова Н.А. Влияние доли добавки эмиттера электронов и анионов в технологической засыпке на ускорения процессов термодиффузионного хромирования // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2023. Т. 23, № 3. С. 38–49. DOI: 10.14529/met230304

Original article
DOI: 10.14529/met230304

INFLUENCE OF THE PROPORTION OF ADDITIVES OF THE EMITTER OF ELECTRONS AND ANIONS IN THE TECHNOLOGICAL FILLING ON THE ACCELERATION OF THE PROCESSES OF THERMAL DIFFUSION CHROMIUM PLATING

N.A. Shaburova, shaburovana@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8339-8293>
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The results of experiments on thermal diffusion chromium plating of structural steel samples with the use of an internal emission field created in technological backfill during heating are presented. The possibility of controlling the efficiency of the thermionic field by changing the proportion of the additive-

emitter in the technological filling is shown. So, to create a field, instead of inert aluminum oxide, a mixture of the following composition was introduced into the separating part of the base technological backfill: powders of scheelite (CaWO_4), serpentine ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7$), MgO , dicalcium silicate ($\gamma\text{-}2 \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Variable compositions were formed on the basis of the base mixture with the addition of ferrotungsten powder in one case, and ferrotungsten powder and an additional portion of scheelite in the second case. The choice of these materials was based on the results of preliminary experiments on the measurement of thermionic current in metal and oxide components. Saturation of samples of steel 35Kh2N3 with chromium was carried out at a temperature of 1000 °C for 24 hours. The chemical composition of the diffusion layer on metal samples was controlled using a JEOL JSM-6460 LV universal scanning (scanning) electron microscope. The microhardness of the coatings was measured using an FM-800 microhardness tester. The results obtained show that an increase in the proportion of tungsten-containing additive-emitter (ferrotungsten and scheelite CaWO_4) in the technological backfill provides an increase in the chromium diffusion rate due to the intensification of the process of transporting atomic chromium to the saturated surface, providing an increase in the chromium diffusion depth by 1.3 times compared to filling the base composition. The use of strong carbide-forming elements as emitter additives causes a change in the phase composition of chromium coatings and an increase in the proportion of CrN nitride phases and tungsten-based carbide phases in them. The hardness of the chromium-plated surface in the technological backfill with a low content of emitter additive (10 wt. %) is 744 HV, with an increase in the proportion of the additive to 18 and 30 wt. %, the hardness increases to 808 HV, which is associated with an increase in the concentration of chromium on the surface.

Keywords: surface corrosion, protective and hardening coatings, saturation with chromium and tungsten, chromium nickel plating, diffusion layer depth, electrodiffusion, thermal emission

For citation: Shaburova N.A. Influence of the proportion of additives of the emitter of electrons and anions in the technological filling on the acceleration of the processes of thermal diffusion chromium plating. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2023;23(3):38–49. (In Russ.) DOI: 10.14529/met230304

Введение

Технология термодиффузионного хромирования газовым контактным способом позволяет создать на поверхности стальных деталей прочное, износостойкое покрытие на основе карбидов хрома, имеющее термическую стабильность до 300–400 °C и хорошую адгезию с поверхностью [1–3]. В то же время, согласно экспериментальным данным, однокомпонентное насыщение хромом, в отличие от многокомпонентного насыщения, не обеспечивает достаточной скорости формирования диффузионного слоя [4–6], поэтому проводятся поисковые исследования методов ускорения термодиффузионного хромирования и улучшения свойств формирующихся покрытий. Идея многокомпонентной металлизации базируется на возможности разнообразия фазового состава покрытий и придания им заданных свойств. Например, добавка тугоплавкого и сильного карбидообразующего элемента вольфрама должна повысить жаропрочность покрытий и обеспечить формирование твердых карбидов вольфрама. В работе [7] приводится уравнение изотермы адсорбции для одного из диффундирующих компонентов:

$$\alpha_{Me}^i = \frac{K_{Me}^i \cdot P_{Me}^i}{1 + \sum K_{Me}^i \cdot P_{Me}^i}, \quad (1)$$

где α_{Me}^i – количество компонента Me_i на поверхности; P_{Me}^i – его парциальное давление; K_{Me}^i – константа равновесия, зависящая от температуры. Согласно уравнению (1), адсорбция i -го компонента зависит от его парциального давления. При этом, как отмечается в работе [7], избыток одного из компонентов может подавить адсорбцию остальных, правильно же подобранный состав технологической смеси может обеспечить одновременную диффузию компонентов, ограниченную только их адсорбционной и диффузионной подвижностью. Учитывая это обстоятельство, в работах [7–9] проводилась как однокомпонентная, так и многокомпонентная металлизация (хромом, ванадием, вольфрамом, молибденом и пр.), причем в технологических засыпках с частичной заменой инертной добавки Al_2O_3 на силикокальций СК25 и кремний. Эти добавки использовались авторами в качестве восстановителя для оксидов Cr_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 и т. п. – источников основных насыщающих элементов. Авторы указанных работ исследовали влияние количества активаторов СК25 и кремния на шероховатость, износостойкость поверхности и толщину покрытия. Например, в работе [8] насыщение в течение 4 ч при 1100 °C стали У10 в

смеси с 20 мас. % кремния составляет 20 мкм, в смеси с 32,5 мас. % кремния – 1000 мкм. Методика измерения диффузионного слоя авторами не уточняется, поэтому определить, учитывался ли при измерении только внутренний диффузионный слой или вместе с внешним (наличие которого и увеличение размеров образца фиксировали авторы), невозможно. Информация о химическом составе покрытий в работах также отсутствует. Ускорение диффузии авторы объясняют на основе уравнения (1) ростом парциального давления насыщающих элементов.

В работе [10] для микродугового вольфрамирания использовали вольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, теоретическими расчётами показана возможность образования атомарного вольфрама из оксида WO_3 , формирующегося при термическом разложении вольфрамата аммония, и последующая диффузия его в сталь. Сравнительных данных по глубине диффузионных слоев авторы не приводят, но отмечают формирование на стали 20 диффузионного слоя микротвердостью до 13,5 ГПа, состоящего из твердого раствора вольфрама в железе, с множественными включениями частиц карбидов WC , $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$ и интерметаллидов Fe_7W_6 различной степени дисперсности.

В работах [11–13] было показано, что введение в разделительную или металлическую часть технологических засыпок эмиттеров электронов и/или анионов кислорода обеспечивает возникновение термоэмиссионного тока, направленного к поверхности насыщаемой стальной детали. Этот термоэмиссионный поток ($J_k^{\text{эл}}$) наряду с основным диффузионным потоком насыщающих элементов ($J_k^{\text{дифф}}$) образует суммарный, обеспечивающий диффузию поток:

$$J_k = J_k^{\text{дифф}} + J_k^{\text{эл}}, \quad (2)$$

где $J_k^{\text{дифф}}$ и $J_k^{\text{эл}}$ – вклад в общий поток диффузионных и электрических сил.

В качестве эмиттеров электронов можно использовать порошки металлических компонентов или ферросплавов, в качестве эмиттеров анионов – оксидные добавки (шеелит, серпентин и др.). Так, в работах [14, 15] показано, что введение в технологическую засыпку порошка вольфрама или ферровольфрама наряду с заменой инертного Al_2O_3 в технологической засыпке на серпентин обеспечивает увеличение глубины диффузии хрома в основной металл практически в 2 раза по сравнению с насыщением той же стали в технологической засыпке традиционного состава [16]. В то же время в работах [14, 15] как таковой диффузии вольфрама в металл покрытия не наблюдалось, фиксировались лишь его карбиды на поверхности и отдельные его частицы по контуру насыщаемого образца.

Целью настоящей работы является определение влияния доли вольфрамсодержащей добавки-эмиттера в технологическую смесь на глубину диффузии хрома, состав и свойства формирующегося покрытия.

1. Материал и методика исследования

Для термодиффузионного насыщения хромом образцов стали 35Х2Н3 размером $10 \times 10 \times 24$ мм были выбраны технологические засыпки следующего состава (табл. 1). Там же показана величина термоэмиссионного тока компонентов засыпки при 1000°C , определенная экспериментально по методике [11]. В составах № 2 и № 3 суммарная доля вольфрамсодержащих добавок-эмиттеров (ферровольфрама ФВ65 и шеелита CaWO_4) в разделительной части засыпок увеличена на 8 и 20,5 мас. % по сравнению с засыпкой № 1.

Таблица 1

Состав используемых технологических засыпок, мас. %

Table 1

The composition of the technological fillings used, wt. %

№ состава	ЭРХ-1 (фракция не более 140 мкм)	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (фракция не более 100 мкм)	CaWO_4 (фракция не более 100 мкм)	MgO (фракция не более 140 мкм)	$\gamma\text{-}2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (фракция не более 140 мкм)	ФВ65 (фракция 1–1,5 мм)	NH_4Cl (фракция 0,2–0,3 мм)
1	35	10	10	10	35	–	4
2	32	9	9	9	32	9	4
3	27	7,5	23	8	27	7,5	4
$I_{\text{тэ}}, \text{мА}$	0,02	0,22	0,65	0,15	0,30	0,21	–

Химический состав стали и компонентов технологических засыпок приведен в табл. 2 и 3.

Для возможности одновременного насыщения образцов в трех технологических засыпках рабочее пространство контейнера было разделено корундовыми пластинками на три изолированных объема. Схема расположения образцов в контейнере показана на рис. 1.

Компоненты технологической засыпки перед использованием тщательно перемешивали в вибромельнице и загружали в контейнер из нержавеющей стали. Туда же помещались исследуемые стальные образцы и утрам-

бовывались. Контейнер закрывался крышкой и герметизировался графитовым затвором, пропускающим избыток газа, образовавшегося в контейнере в результате распада NH_4Cl , и предотвращающим окисление содержимого контейнера. Насыщение проводилось в камерной печи Nabertherm 41/Н при температуре 1000°C в течение 24 ч. Отсчет времени выдержки начинался с момента достижения в рабочем пространстве печи заданной температуры насыщения. По окончании времени выдержки контейнер извлекался из печи и охлаждался на воздухе. Детали находились в контейнере до полного охлаждения. От каж-

Химический состав стали 35Х2Н3, мас. %

Chemical composition of steel X35CrNi2-3, wt. %

C	Cr	Ni	V	Si	P	S	Mo	Fe
0,36	1,65	3,35	0,10	0,52	0,025	0,030	0,52	Ост.

Таблица 2

Table 2

Химический состав компонентов засыпки, мас. %

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

Металлическая часть						Разделительная часть					
Компонент	Cr	Fe	Al	C	W	Компонент	SiO_2	MgO	CaO	WO_3	H_2O
ЭРХ-1*	99,95	0,008	0,006	0,008	–	Серпентин ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7$)	44,1	43,0	12,9	–	12,9
ФВ65	–	Ост.	3,83	0,3	66,8	Шеелит (CaWO_4)	–	–	19,4	80,6	–
* Дополнительно примеси, мас. %: 0,005 O; 0,005 N; 0,002 S; 0,005 Ni; 0,003 Cu; 0,01 SiO_2 . ** Дополнительно, мас. %: 1,2Si; 0,4 Mn; 0,09 S; 0,1P; 3,5Mo						MgO	0,02	99,8	–	–	–
						$\gamma\text{-}2\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	37,5	–	62,5	–	–

Таблица 3

Table 3

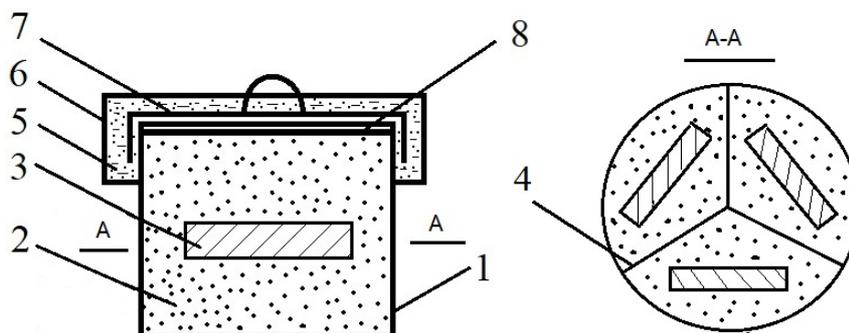


Рис. 1. Схема загрузки и расположения образцов в контейнере:

1 – контейнер из нержавеющей стали; 2 – технологическая засыпка; 3 – насыщаемые образцы; 4 – изолирующие корундовые пластинки; 5 – порошок графита; 6 – уширение на корпусе для устройства порошкового затвора; 7 – крышка контейнера; 8 – асбестовый картон

Fig. 1. Scheme of loading and arrangement of samples in a container:

1 – stainless steel container; 2 – technological backfill; 3 – saturable samples; 4 – insulating corundum plates; 5 – graphite powder; 6 – broadening on the body for the powder seal device; 7 – container cover; 8 – asbestos cardboard

дого образца отрезался фрагмент размером $8 \times 10 \times 10$ мм, который затем запрессовывался в таблетки из бакелитовой смолы. Шлифовка и полировка плоскости реза проводилась на полуавтоматической шлифовально-полировальной машине AutoMet 250. Использовалась следующая маркировка образцов: 1 – насыщение в технологической засыпке состава № 1; 2 – насыщение в технологической засыпке состава № 2; 3 – насыщение в технологической засыпке состава № 3.

Исследование глубины диффузионного слоя покрытий на образцах проводилось на подготовленных поперечных шлифах. Химический состав поверхностных слоев определялся на электронном микроскопе JEOL JSM-6460 LV, оснащенный приставкой Oxford Instruments для проведения качественного и количественного микроанализа. Методика анализа химического состава подробно описана в работе [16]. На каждом образце проводилось сканирование не менее чем по трем линиям.

Исследование микроструктуры образцов проводилось на оптическом микроскопе Axio Observer D1.m.

Твердость поверхности образцов измеряли на поперечных шлифах на микротвердометре FM-800 при нагрузке 50 г.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku Ultima IV в α -излучении железного анода.

2. Результаты и их обсуждение

Фотографии микроструктуры поверхности образцов показаны на рис. 2. Видно, что на всех трех образцах насыщаемая поверхность имеет слабо травящийся хромированный слой, глубина которого для образца 1 составляет 30 мкм, для образцов 2 и 3 – 40–45 мкм. Четкой границы между хромированным слоем и металлом исходного состава не наблюдается, что свидетельствует о диффузии хрома и плавном снижении его концентрации до марочного состава.

На рис. 3а, с, е показаны характерный вид поверхностных слоев образцов после насыщения, точками отмечены участки химического анализа. Графики распределения хрома в диффузионном покрытии показаны на рис. 3b, d, f. Внешнее покрытие на металле, отличающееся большим содержанием хрома (до 80–90 мас. %), имеет толщину порядка 20 мкм. Глубина общей диффузии хрома в металл образца, указанная на графиках на рис. 3, определялась как расстояние от видимой границы раздела внешнего покрытия и металла образца до слоя металла со средним

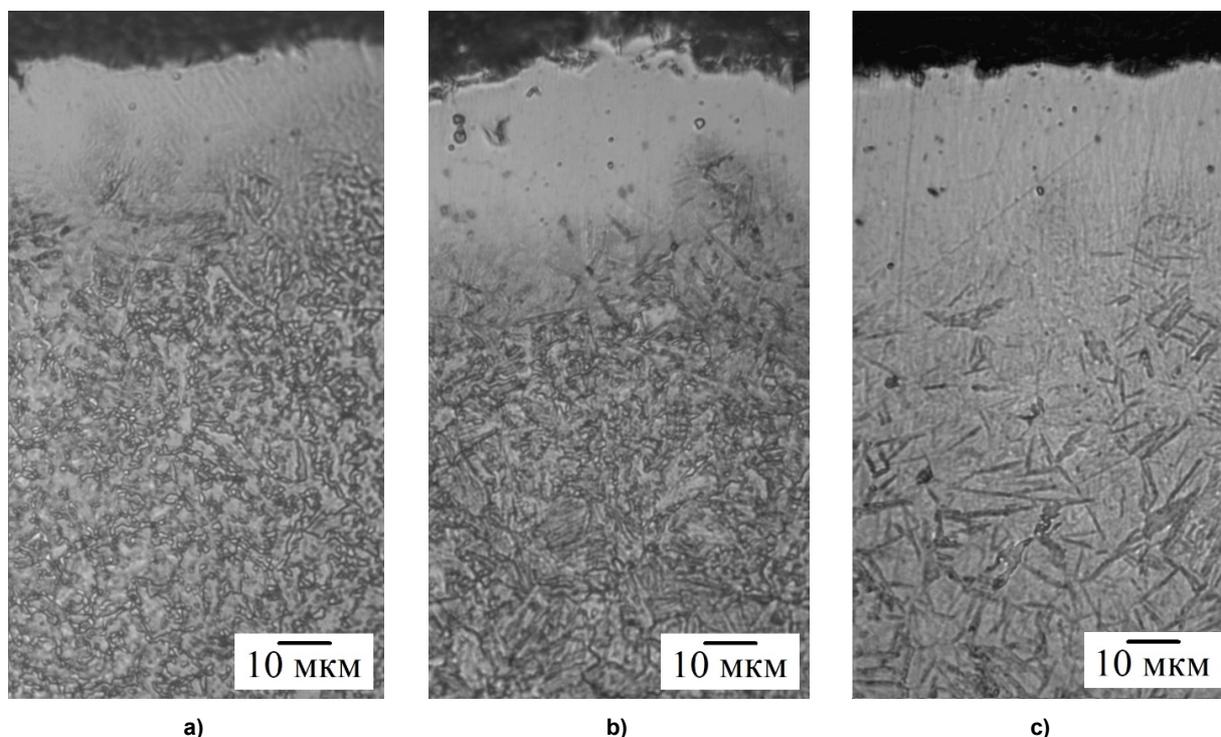
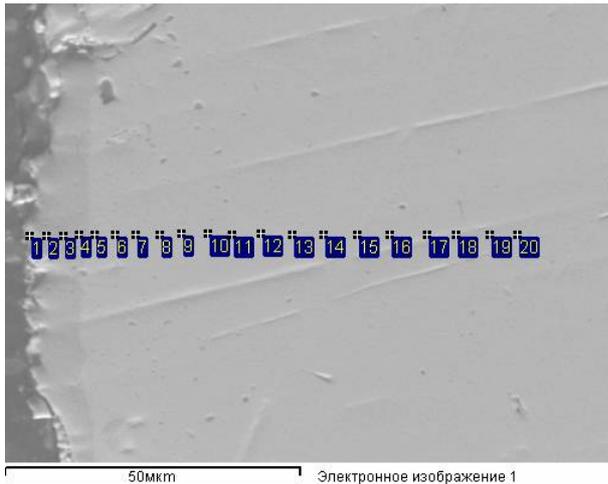
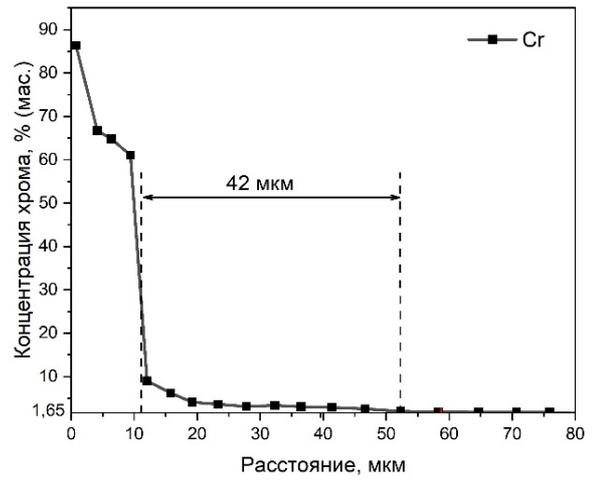


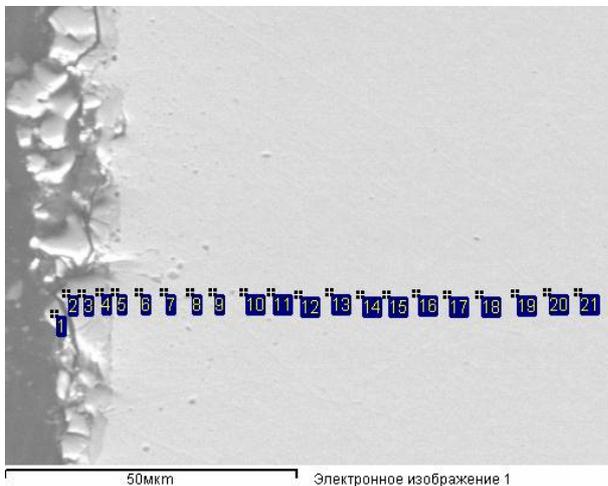
Рис. 2. Микроструктура образцов после насыщения: а – образец 1; б – образец 2; с – образец 3
Fig. 2. Microstructure of samples after saturation: a – sample 1; b – sample 2; c – sample 3



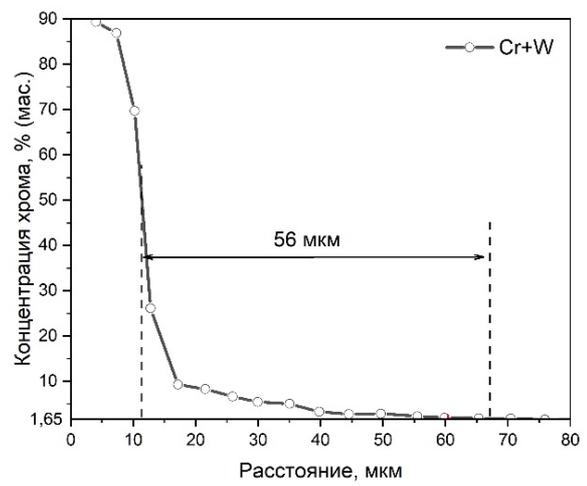
a)



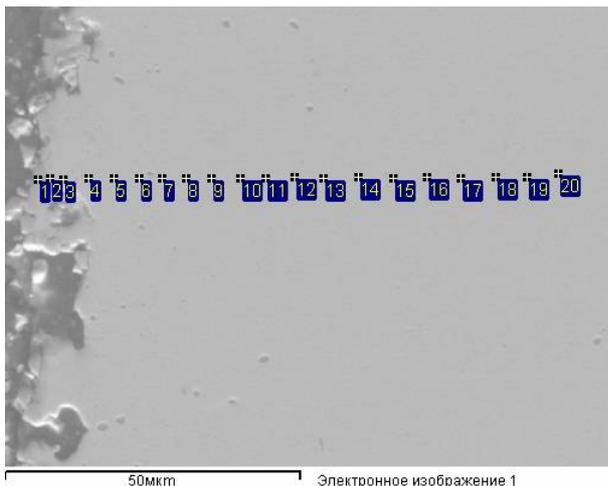
b)



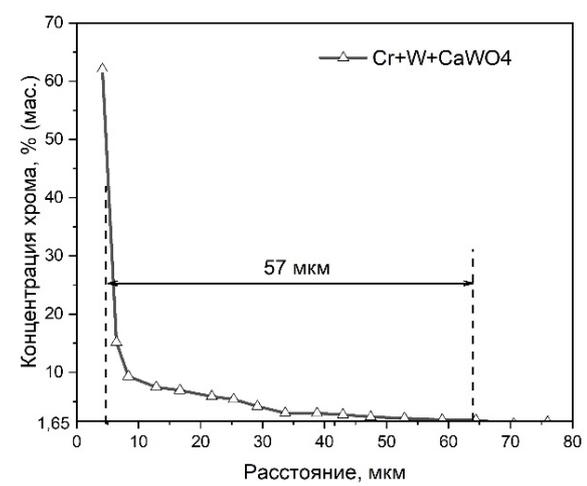
c)



d)



e)



f)

Рис. 3. Участки точечного химического анализа после диффузионного насыщения в течение 24 ч при 1000 °С и графики распределения хрома в поверхностном слое соответственно:

a, b – образец 1; c, d – образец 2; e, f – образец 3

Fig. 3. Areas of point chemical analysis after diffusion saturation for 24 h at 1000 °C and plots of chromium distribution in the surface layer, respectively:

a, b – sample 1; c, d – sample 2; e, f – sample 3

марочным содержанием хрома. Видно, что в засыпке № 2, т. е. при введении ферровольфрама, глубина диффузии хрома увеличивается в среднем с 42 до 56 мкм по сравнению с засыпкой № 1. Дополнительная добавка наряду с ферровольфрамом шеелита обеспечила практически такое же увлечение глубины диффузии хрома. При оценке эффективности работы термоэмиссионного поля, создаваемого вводимыми в засыпки № 2 и № 3 добавками, необходимо учитывать снижение в них при этом доли основного насыщающего компонента (порошка хрома ЭРХ-1) и, как следствие, уменьшение фактического количества галогенидов этого элемента в смеси, обеспечивающих доставку атомарного хрома к насыщаемой поверхности. Так, увеличение глубины диффузии хрома в засыпке № 2 по сравнению с засыпкой сравнения № 1 происходит в 1,3 раза при уменьшении доли порошка хрома смеси на 3 мас. %. Засыпка № 3 обеспечивает такое же увеличение глубины диффузионного слоя при снижении концентрации хрома на 8 мас. %. Результаты эти сложно объяснить с точки зрения законов диффузии Фика, однако они являются подтверждением механизма работы термоэмиссионного поля, предложенного в работе [11]: создаваемый добав-

ками-эмиттерами поток электронов (от металлического ферровольфрама) и анионов (от эмиттеров-оксидов), направленный к поверхности стальной детали, обеспечивает ускорение доставки насыщающего компонента-хрома даже в условиях дефицита последнего, т. е., используя уравнение (2), можно сказать, что общий поток J_k в засыпке № 3 сохраняется на том же уровне, что и в засыпке № 2, даже при снижении первого слагаемого $J_k^{дифф}$. Очевидно, что это снижение должно компенсироваться увеличением термоэмиссионного потока $J_k^{эл}$.

При анализе химического состава участков поверхностей образцов после извлечения их из технологической засыпки было установлено, что содержание вольфрама составляет в среднем 0,43, 0,86 и 2,21 мас. % соответственно для образцов 1, 2 и 3. Причем вольфрам располагается не в растворе, а в виде обособленных частиц. На рис. 4 показаны участки на поверхности образцов 2 и 3 с вольфрамсодержащими частицами. Результаты химического анализа частиц приведены в табл. 4. Видно, что, как и в случае насыщения стали в технологической засыпке с порошком чистого вольфрама [14], вольфрам формирует карбидные частицы W–Cr–Fe, не диффундируя в металл подложки.

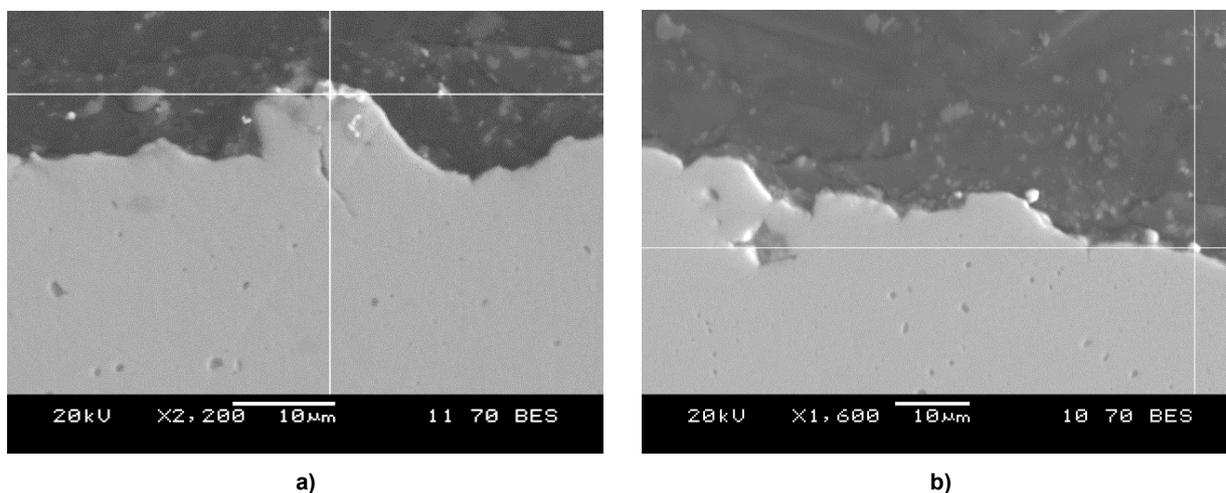


Рис. 4. Вольфрамсодержащие частицы на поверхности образца
Fig. 4. Tungsten containing particles on the sample surface

Химический состав частиц, мас. %
Chemical composition of particles, wt. %

Таблица 4

Table 4

Участок анализа	Cr	Fe	W	Итог
Рис. 3а	22,37	28,89	48,73	100,00
Рис. 3б	55,46	6,51	38,03	100,00

На рис. 5 показаны дифрактограммы исследуемых образцов. Основными фазами на поверхности образца 1 являются твердый раствор системы Cr–Fe на основе ОЦК решетки, нитриды $(Cr, Fe)_2N$ и карбиды $(Cr, Fe)_7C_3$. При добавлении в качестве дополнительного эмиттера электронов порошка ферровольфрама фазовый состав поверхности меняется, наблюдается увеличение доли нитридов CrN и снижение доли карбидов $(Cr, Fe)_7C_3$. По всей видимости, это связано с тем, что в смеси № 2 содержится большее количество вольфрама, являющегося более сильным карбидообразующим элементом, чем хром и железо [17]. Но поскольку вольфрам в поверхность насыщаемого образца не диффундирует, то все образующиеся его соединения остаются в виде удаляемого осадка на поверхности образца. Это подтверждается присутствием частиц вольфрама (см. рис. 4) и рентгенограммами,

на которых карбиды вольфрама присутствуют на всех образцах, но в незначительном количестве. Фазовый состав поверхности после насыщения в засыпке № 3 отличается от эталонного образца 1 высоким содержанием нитридных фаз (преимущественно CrN), повышением доли вольфрамсодержащих фаз и еще большим снижением доли карбидов $(Cr, Fe)_7C_3$. Таким образом, увеличение доли вольфрамсодержащих добавок-эмиттеров приводит главным образом к повышению доли нитридных фаз. Образование нитридов происходит при взаимодействии хрома и железа покрытия образца с азотом, образовавшимся при распаде NH_4Cl . В табл. 5 приведены значения изменения энергии Гиббса при образовании нитридов двух типов. Согласно данным табл. 5, образование нитрида $(Cr, Fe)_2N$ и карбида $(Cr, Fe)_7C_3$ с энергетической точки зрения равновероятно. Но, соглас-

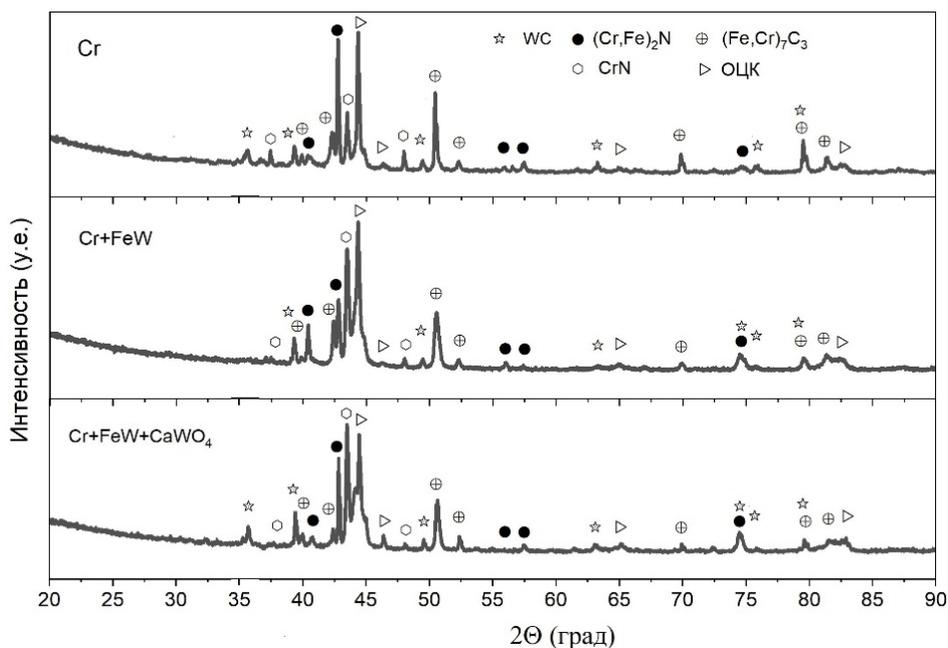


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа
Fig. 5. Results of X-ray phase analysis

Изменение свободной энергии Гиббса при образовании карбидных и нитридных фаз при 1000 °С

Таблица 5

Change in the Gibbs free energy during the formation of carbide and nitride phases at 1000 °С

Table 5

Реакция	ΔG , Дж/моль	Источник
$7Cr + 3C = Cr_7C_3$	-45620	[19]
$Cr + N = CrN$	-25471	[20]
$Cr + 2N = Cr_2N$	-43278	[20]
$W + C = WC$	-28520	[21]

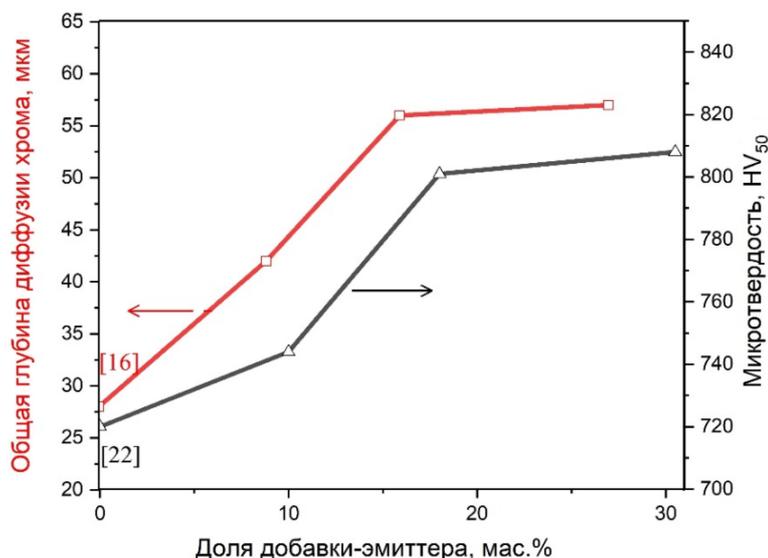


Рис. 6. Влияние доли вольфрамсодержащей добавки-эмиттера на глубину диффузионного слоя хрома и его твердость (указан литературный источник значений характеристик для нулевого значения)

Fig. 6. Influence of the proportion of tungsten-containing additive-emitter on the depth of the diffusion layer of chromium and its hardness (the literary source of the values of the characteristics for the zero value is indicated)

но диаграмме состояния системы Cr–N, нитрид CrN отличается от $(Cr, Fe)_2N$ большим содержанием хрома: 21,22 % и 11,87 %, соответственно [18]. Большое количество нитрида CrN в покрытиях, полученных в засыпках состава № 2 и № 3, можно объяснить усилением притока хрома к насыщаемой поверхности за счет работы термоэмиссионного поля и смещением равновесия с образования нитридов $(Cr, Fe)_2N$ к нитридам CrN.

Карбиды формируются при взаимодействии с углеродом, содержащимся в стали. Снижение доли карбидов хрома на поверхности образцов, насыщаемых в смесях № 2 и № 3, можно объяснить присутствием в технологической смеси и, соответственно, на поверхности образца более сильного карбидообразующего элемента вольфрама, энергия образования карбидов которого значительно ниже, чем карбидов хрома и железа (см. табл. 5), что замедляет процесс формирования карбидов $(Cr, Fe)_7C_3$. Результаты рентгенофазового анализа согласуются с результатами химического анализа поверхности образцов.

Твердость хромированной поверхности металла коррелирует с глубиной диффузионного слоя – чем больше общая глубина диффузии хрома, тем больше концентрация хрома на поверхности, тем выше твердость образующегося твердого раствора хрома в α -Fe. На рис. 6 показаны значения твердости исследуемых образцов на насыщаемой поверхности и значения общей глубины диффузии хрома в зависимости от доли добавки-эмиттера в составе технологической засыпки. Глубина диффузии в стандартной технологической засыпке без добавок-эмиттеров (28 мкм) была получена в работе [16] на образце той же стали в идентичных условиях насыщения. Твердость поверхности металла, хромированного без добавок-эмиттеров, получена на образце из работы [16] и составила 700–720 HV, что соизмеримо с данными работы [22] – 740 HV для хромированной стали 35ХМЮА.

двух образцов на насыщаемой поверхности и значения общей глубины диффузии хрома в зависимости от доли добавки-эмиттера в составе технологической засыпки. Глубина диффузии в стандартной технологической засыпке без добавок-эмиттеров (28 мкм) была получена в работе [16] на образце той же стали в идентичных условиях насыщения. Твердость поверхности металла, хромированного без добавок-эмиттеров, получена на образце из работы [16] и составила 700–720 HV, что соизмеримо с данными работы [22] – 740 HV для хромированной стали 35ХМЮА.

Заключение

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Получено экспериментальное подтверждение участия двух потоков частиц при термодиффузионном хромировании – диффузионного потока атомов хрома и потока заряженных частиц (анионов и электронов).

2. Эффективность работы диффузионного потока определяется законами Фика и зависит от количества насыщающего компонента в технологической смеси (порошка хрома). Эффективность работы потока заряженных частиц зависит от доли добавок-эмиттеров в смеси и может регулироваться.

3. Увеличение доли вольфрамсодержащей добавки-эмиттера (ферровольфрама и шеелита

CaWO₄) в технологической засыпке обеспечивает увеличение скорости диффузии хрома.

4. Использование добавок эмиттеров позволяет формировать технологические засыпки с меньшим содержанием металлического насыщающего компонента, что способствует не только экономии хрома/феррохрома, но и предотвращению спекания засыпки и улучшению выбиваемости из нее деталей.

5. Применение в качестве добавок-эмиттеров сильных карбидообразующих элементов вызывает изменение фазового состава хромистых покрытий и увеличение в них доли нитридных фаз на основе хрома и карбидных фаз на основе вольфрама.

6. Твердость хромированной поверхности увеличивается пропорционально увеличению концентрации на ней хрома.

Список литературы

1. Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов. М.: Машиностроение, 1984. 452 с.
2. Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов. М.: Металлургия. 1985. 256 с.
3. Ляхович Л.С. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1981. 424 с.
4. Земсков Г.В., Коган Р.Л. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1974. 206 с.
5. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, Г.Г. Панич, Э.Д. Щербаков. Минск: Наука и техника, 1974. 288 с.
6. Земсков Г.В. Некоторые особенности одновременного диффузионного насыщения двумя элементами // Защитные покрытия на металлах. 1972. Вып. 6. С. 28–34.
7. Долгих А.М. Износостойкость карбидных диффузионных слоев, полученных при насыщении стали в силикотермических смесях // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. 2010. № 2. С. 94–99.
8. Долгих А.М., Забагонский А.И., Гайкевич Е.И. Исследование процесса диффузионного хромирования в силикотермических смесях // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. 2015. № 3. С. 80–86.
9. Влияние процентного содержания вида активатора и балластной добавки Al₂O₃ на шероховатость поверхности диффузионных хромированных и ванадированных слоев / А.М. Долгих, А.П. Андрукович, Л.Н. Косяк, В.С. Анисимов // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. 2023. № 1 (47). С. 20–31. DOI: 10.52928/2070-1616-2023-47-1-20-31
10. Степанов М.С., Домбровский Ю.М. Особенности вольфрамирования стали при микродуговом нагреве // Новые материалы и технологии в машиностроении. 2017. № 26. С. 68–72.
11. Шабурова Н.А., Пашкеев И.Ю. Ускорение твердофазного хромирования стали под действием внутреннего термоэмиссионного поля // Металловедение и термическая обработка металлов. 2023. № 3 (813). С. 17–24.
12. Патент 2778388 С1 Российская Федерация. Способ контактного процесса химико-термической обработки сталей и сплавов на основе железа / Н.А. Шабурова, И.Ю. Пашкеев. 18.08.2022.
13. Патент 2792514 С1 Российская Федерация. Способ термодиффузионного хромирования деталей из стали или сплавов на основе железа с добавкой эмиттера в насыщающую порошковую смесь / Н.А. Шабурова, И.Ю. Пашкеев. 22.03.2023.
14. 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
15. Шабурова Н.А. Термодиффузионное хромирование стальных деталей сложной формы с применением термоэмиссионного поля // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2023. Т. 79. № 4. С. 325–333. DOI: 10.32339/0135-5910-2023-4-325-333
16. Шабурова Ю.Д., Шабурова Н.А., Пашкеев И.Ю. Исследование распределения хрома в диффузионном слое при хромировании стали 35Х2Н3 // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2022. Т. 22, № 1. С. 24–32. DOI: 10.14529/met210403
17. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.

18. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология электрометаллургии ферро-сплавов: учеб. для вузов. М.: Metallurgy, 1988. 784 с.
19. Shatynski S.R. The thermochemistry of transition metal carbides // *Oxidation of Metals*. 1979. Vol. 13, no. 2. P. 105–118.
20. Determination of standard Gibbs energies of formation of Cr₂N and CrN / H. Ono-Nakazato, K. Taguchi, T. Usui et al. // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001. Vol. 32, no. 6. P. 1113–1118. DOI: 10.1007/s11663-001-0099-2
21. Термодинамическая оценка процессов восстановления WO₃ углеродом и кремнием / Ю.В. Бендре, В.Ф. Горюшкин, Р.Е. Крюков и др. // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2018. Т. 61, № 3. С. 211–216. DOI: 10.17073/0368-0797-2018-3-211-216
22. Морозова Е.Н. Поверхностное упрочнение стали методом хромирования // *Трение и износ в машинах: Труды второй Всесоюз. конф. по трению и износу в машинах: Доклады*. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. Т. 1. С. 365–375.

References

1. Dubinin G.N. *Diffuzionnoye khromirovaniye splavov* [Diffusion chromium plating of alloys]. Moscow: Mashinostroyeniye; 1984. 452 p. (In Russ.)
2. Lakhtin Yu.M. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov* [Chemical-thermal treatment of metals]. Moscow: Metallurgiya; 1985. 256 p. (In Russ.)
3. Lyakhovich L.S. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov* [Chemical-thermal treatment of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya; 1981. 424 p. (In Russ.)
4. Zemskov G.V., Kogan R.L. *Mnogokomponentnoe diffuzionnoe насыshchenie metallov i splavov* [Multicomponent diffusion saturation of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya; 1974. 206 p. (In Russ.)
5. Lyakhovich L.S., Voroshnin L.G., Panich G.G., Shcherbakov E.D. *Mnogokomponentnyye diffuzionnyye pokrytiya* [Multicomponent diffusion coatings]. Minsk: Nauka i tekhnika; 1974. 288 p. (In Russ.)
6. Zemskov G.V. [Some features of simultaneous diffusion saturation by two elements]. *Zashchitnye pokrytiya na metallakh*. 1972;6:28–34. (In Russ.)
7. Dolgikh A.M. [Wear resistance of carbide diffusion layers obtained by saturating steel in silicothermic mixtures]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B. Promyshlennost'. Prikladnye nauki*. 2010;2:94–99. (In Russ.)
8. Dolgikh A.M., Zabagonskiy A.I., Gaikevich E.I. Research of diffusion chrome plated process in silicothermic mixtures. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B. Promyshlennost'. Prikladnye nauki*. 2015;3:80–86. (In Russ.)
9. Dolgikh A.M., Andrukovich A.P., Kosyak L.N., Anisimov V.S. The effect of the percentage of the activator type and the ballast additive Al₂O₃ on the surface roughness of diffusion chrome and vanaded layers. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B. Promyshlennost'. Prikladnye nauki*. 2023;1(47):20–31. (In Russ.) DOI: 10.52928/2070-1616-2023-47-1-20-31
10. Stepanov M.S., Dombrovskii Yu.M. Features of the steel tungsten saturation in microarc heating. *New materials and technologies in mechanical engineering*. 2017;26:68–72. (In Russ.)
11. Shaburova N.A., Pashkeev I.Yu. Acceleration of solid-phase chromizing of steel by intrinsic thermionic emission field. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2023;3(813):17–24. (In Russ.)
12. Shaburova N.A., Pashkeev I.Yu. *Sposob kontaktного protsessa khimiko-termicheskoy obrabotki staley i splavov na osnove zheleza* [The method of contact process of chemical-thermal treatment of steels and alloys based on iron]. Patent RF, no. 2778388 C1, 08.18.2022. (In Russ.)
13. Shaburova N.A., Pashkeev I.Yu. *Sposob termodiffuzionного khromirovaniya detaley iz stali ili splavov na osnove zheleza s dobavkoy emittera v насыshchayushchuyu poroshkovuyu smes'* [The method of thermal diffusion chromium plating of parts made of steel or iron-based alloys with the addition of an emitter to a saturating powder mixture]. Patent RF, no. 2792514 C1, 03.22.2023. (In Russ.)
14. Shaburova N.A., Pashkeev I.Yu. The chromium and tungsten distribution in the diffusion layer of steel X35CrNi2-3 during termodiffusion saturation. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2022;22(2):41–52. (In Russ.) DOI: 10.14529/met220205

15. Shaburova N.A. Thermal diffusion chroming of complex shape steel parts using a thermo-emission field. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2023;79(4):325–333. (In Russ.) DOI: 10.32339/0135-5910-2023-4-325-333
16. 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/met210403
17. Lakhtin Yu.M., Leont'eva V.P. *Materialovedenie* [Materials Science]. 3rd ed., revised and enlarged. Moscow: Mashinostroenie. 1990. 528 p. (In Russ.)
18. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. *Teoriya i tekhnologiya elektrometallurgii ferrosplavov: ucheb. dlya vuzov* [Theory and technology of electrometallurgy of ferroalloys book: a textbook for universities]. Moscow: Metallurgiya, 1988. 784 p. (In Russ.)
19. Shatynski S.R. The thermochemistry of transition metal carbides. *Oxidation of Metals*. 1979;13(2):105–118.
20. Ono-Nakazato H., Taguchi K., Usui T., Tamura K., Tomatsu Y. Determination of standard Gibbs energies of formation of Cr₂N and CrN. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001;32(6):1113–1118. DOI: 10.1007/s11663-001-0099-2
21. Bendre Y.V., Goryushkin V.F., Kryukov R.E., Kozyrev N.A., Bashchenko L.P. Thermodynamic assessment of the reduction of WO₃ by carbon and silicon. *Steel in Translation*. 2018;48(3):163–167. DOI: 10.3103/S0967091218030051
22. Morozova E.N. [Surface hardening has become a chromium plating method]. In: *Trenie i iznos v mashinakh: Trudy vtoroy Vsesoyuznoy konferentsii po treniyu i iznosu v mashinakh: Doklady* [Friction and Wear in Machines: Proceedings of the Second All-Union Conference on Friction and Wear in Machines: Reports]. Moscow, Leningrad: Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR; 1947. Vol. 1. P. 365–375. (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.

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.

Статья поступила в редакцию 20.05.2023

The article was submitted 20.05.2023