

ISSN 2091-5527

№ 4/2025

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал

Композиционные материалы

УДК 621.793.6:669.26

**ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
ТЕРМОДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ ХРОМА****Мухамедов Азод Анварович¹, Гузашвили Королина Вениаминовна²,
Инагамов Умид Шавкатович³**¹*к.т.н., доцент кафедры Материаловедение Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова*²*базовый докторант (PhD) кафедры Материаловедение Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова*³*магистр кафедры «Технология машиностроения» Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана*

Аннотация: В работе рассмотрены современные подходы к получению термодиффузионных покрытий на основе хрома и исследованы закономерности формирования диффузионного слоя при насыщении сталей. Показано, что при термодиффузионном хромировании происходит образование трёхзонной структуры: внешнего карбидного слоя, переходной зоны твёрдых растворов Fe–Cr и металлической подложки. Установлено, что толщина и микротвёрдость слоя увеличиваются с ростом температуры и времени выдержки, однако чрезмерные режимы обработки приводят к образованию хрупких фаз и микротрещин. Проведён сравнительный анализ с литературными данными, подтверждающий эффективность метода для повышения износо- и коррозионной стойкости сталей.

Ключевые слова: термодиффузионное хромирование, диффузионный слой, микроструктура, твёрдость, карбиды хрома, износостойкость, коррозионная стойкость.

Введение. В последние годы в мировой литературе всё чаще описываются работы по диффузионному легированию стали и сплавов хромом, кремнием, алюминием и их комбинациями (см. Genova et al., 2021; Kerbstadt et al., 2023; Yousef et al., 2024) [1-3]. Результаты показывают, что такие покрытия не только увеличивают коррозионную стойкость, но и повышают износостойкость, жаропрочность и сопротивление растрескиванию. Особенно важно, что интерметаллидный слой остаётся устойчивым даже при значительных механических нагрузках.

Для реализации процессов диффузионного насыщения металлов применяются различные технологические подходы — контактный, жидкофазный и газофазный, которые различаются агрегатным состоянием насыщающей среды и кинетикой диффузии. Среди них наибольшее распространение получили контактные методы, основанные на использовании порошковых смесей, содержащих легирующий элемент и активатор.

Среди многочисленных элементов, применяемых для диффузионного легирования, хром занимает особое место. Высокая температура плавления хрома (1857 °C), его твёрдость и стойкость к окислению изначально сделали этот элемент одним из наиболее применяемых в черных и цветных сплавах с повышенными эксплуатационными характеристиками. Для насыщения поверхности стальных и керамических материалов хром и его карбиды внедрялись различными методами —

физическим и химическим осаждением из паровой фазы (PVD, CVD), плазменным и термическим напылением, электроосаждением, лазерной наплавкой, реактивным магнетронным распылением, а также традиционным термическим хромированием [4–7]. Однако многие покрытия, полученные этими методами, страдали недостаточной адгезией и склонностью к растрескиванию при нагрузках.

Объекты и методы исследования.

Объектом исследования являлись стальные образцы, подвергнутые термодиффузионному хромированию. В качестве насыщающей среды использовалась порошковая смесь, содержащая феррохром (источник хрома), оксид алюминия (инертный наполнитель) и хлорид аммония (активатор).

Процесс хромирования проводился при температурах 900–1150 °C с различным временем выдержки. При нагреве NH₄Cl разлагается с выделением HCl, который реагирует с хромом с образованием летучих соединений CrCl₂. Последние диффундируют к поверхности стали и разлагаются, высвобождая атомарный хром, который внедряется в подложку и образует карбиды (Cr₇C₃, Cr₂₃C₆) и твёрдые растворы Fe–Cr.

Для анализа микроструктуры и фазового состава использовались современные методы электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионного анализа (EDS) и рентгеноструктурного анализа (XRD). Микротвёрдость измерялась по шкале Vickers (HV).

Результаты и их обсуждение. При термодиффузионном хромировании, где основным насыщающим элементом является хром, происходит его атомарное проникновение в глубину металлической основы. В результате термодиффузионного хромирования, хром взаимодействия с углеродом формируются хромовые карбиды (Cr_xC_y), которые придают поверхности повышенную твёрдость, износостойкость и одновременно увеличивают коррозионную стойкость. В 1919 г. Келли (F. Kelley) осуществил процесс диффузионного насыщения стали хромом в порошковой смеси (хромизацию). Исторически исследования в этой области ведутся ещё с 1950-х годов. Первые систематические эксперименты (Горчаков и др.) [8] были проведены на порошковых железных материалах: показано, что при температуре 1150 °С и трёхчасовой выдержке глубина диффузионного слоя достигала 3,5 мм при пористости 45%. При этом распределение хрома имело градиентный характер — от 25% на поверхности до 8–9% на глубине 3 мм. Такие слои существенно повышали прочность, вязкость и коррозионную стойкость, но имели и недостатки: неравномерность распределения хрома и рост хрупкости при увеличении времени или температуры обработки.

В современных исследованиях [9] подробно рассмотрен процесс термодиффузионного

хромирования стали AISI 5140 (сталь 40X) с применением высокочастотного индукционного нагрева.

Для анализа микроструктуры использовались современные методы (SEM, EDS, EBSD), что позволило детально проследить формирование диффузионного слоя. Установлено, что при нагреве в порошковой насыщающей смеси (содержащей феррохром как источник хрома, оксид алюминия как инертный наполнитель и хлорид аммония в качестве активатора) происходят последовательные реакции. На стадии 300–350 °С NH_4Cl разлагается с выделением HCl , который при более высоких температурах (900–1150 °С) взаимодействует с хромом, образуя летучие соединения ($CrCl_2$). Последние диффундируют к поверхности детали и разлагаются, высвобождая атомарный хром. Далее хром проникает в подложку и, взаимодействуя с углеродом, образует карбиды (Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$), а также твёрдые растворы $Fe-Cr$.

Таким образом, в результате формируется трёхзонная структура: внешний карбидный слой, переходная область с твёрдым раствором и металлическая подложка. Авторы показали, что толщина слоя увеличивается с ростом температуры и времени выдержки, а микротвёрдость поверхности может превышать исходное значение в 2–3 раза (см. рис. 1).

Распределение элементов и структура зон при термодиффузионном хромировании стали (по мотивам Hu et al., 2017)

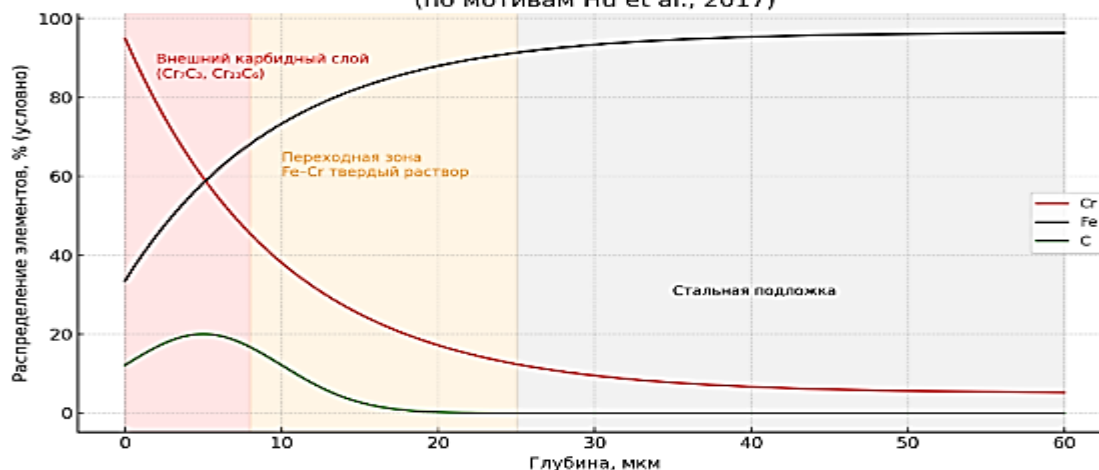


Рис. 1. Распределение элементов и структура диффузионного слоя при термодиффузионном хромировании стали

- Внешний карбидный слой (Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$), -Переходная зона(твёрдый раствор $Fe-Cr$), -Стальная подложка

При этом диффузионный слой отличается от традиционных покрытий тем, что он монолитен, «врастает» в основу и имеет градиентный состав по глубине. Вместе с тем установлено, что чрезмерно высокие режимы обработки вызывают образование обеднённых зон и микротрещин, что снижает пластичность материала и может ограничивать долговечность.

Подобные закономерности подтверждаются в экспериментальной работе Fernandes и соавт. (2014) [10], где исследовалось влияние параметров термодиффузионного хромирования на износо- и коррозионную стойкость углеродистой стали AISI 1060 (Сталь 60). Установлено, что при температуре 1050 °С и продолжительности обработки 9 ч формируется

наиболее плотный слой толщиной до 37 мкм, состоящий преимущественно из нитридных и карбидных фаз $(Cr,Fe)_2N_{1-x}$ и Cr_7C_3 . При снижении температуры до 1000 °С толщина слоя уменьшалась до 13 мкм, а структура становилась менее равномерной (рис. 2).

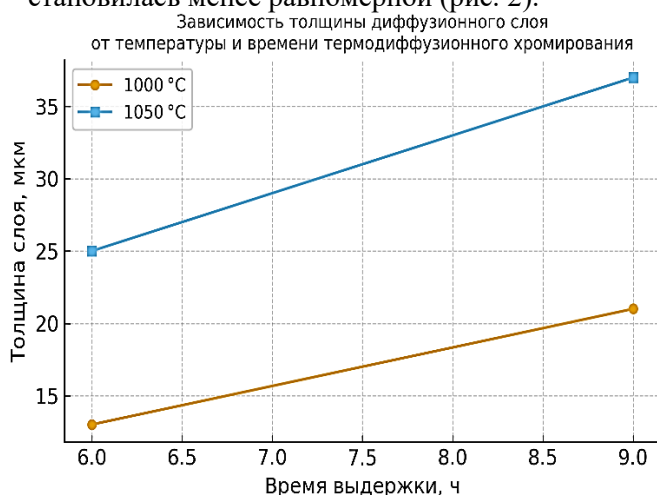


Рис. 2. Зависимость толщины диффузионного слоя от температуры и времени термодиффузионного хромирования

Повышение температуры и времени диффузионного насыщения способствовало росту микротвёрдости до 1800 HV, снижению скорости износа в 16 раз и уменьшению плотности коррозионного тока в 8–9 раз по сравнению с необработанной сталью. Коррозионные испытания подтвердили наличие широкой пассивной области и высокое сопротивление поляризации. Поверхностная микротвёрдость возрастала в 2–3 раза по сравнению с исходной сталью, однако при слишком высоких режимах наблюдалось образование микротрещин, что снижало пластичность покрытия.

Схематическая микроструктура слоя представлена на рис. 3.

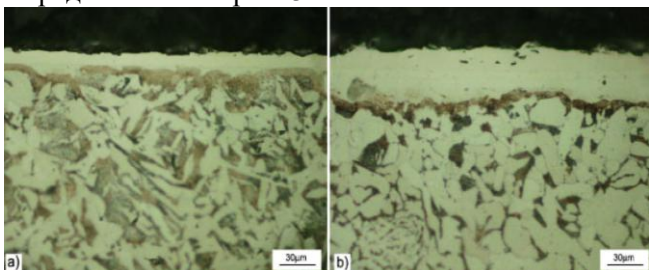


Рис. 3. Схема микроструктуры термодиффузионного слоя после хромирования:
(а) - 1000 °С; (б) - 1050 °С

- 1 - внешний слой карбидов Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$;
- 2 - переходная зона твёрдых растворов Fe–Cr;
- 3 - основа из стали Fe.

На основании анализа микроструктур термодиффузионное хромирование можно охарактеризовать как процесс формирования трёхслойной системы, где каждый уровень выполняет специфическую роль в обеспечении эксплуатационных свойств. Верхний слой состоит преимущественно из карбидов хрома (Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$), которые обеспечивают высокую твёрдость и устойчивость к абразивному износу. Ниже располагается переходная зона твёрдых растворов Fe–Cr, отвечающая за адгезионную прочность и плавный переход свойств между поверхностью и основой. В нижней части находится металлическая подложка (Fe), сохраняющая пластичность и сопротивление ударным нагрузкам.

Толщина легированного слоя увеличивается с ростом температуры и времени выдержки, что согласуется с законом диффузии Фика.

Вывод: Толщина диффузионного слоя и его микротвёрдость возрастают с температурой и временем выдержки, однако чрезмерное увеличение этих параметров приводит к образованию хрупких фаз и микротрещин.

При этом для деталей типа наконечников геофизических кабелей использование термодиффузионного хромирования ограничено рядом факторов - высоким уровнем хрупкости, неравномерностью распределения элементов в слое и недостаточной устойчивостью к сероводородной коррозии.

Таким образом, термодиффузионное хромирование является одним из наиболее изученных процессов поверхностного насыщения, обеспечивающим формирование прочных карбидных слоёв с высокими эксплуатационными характеристиками.

Однако, как и любой диффузионный процесс, оно имеет определённые технологические и структурные ограничения, связанные с хрупкостью поверхностных фаз, неравномерностью распределения элементов и ограниченной эффективностью в отдельных агрессивных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Genova, V. Diffusion Aluminide Coatings for Hot Corrosion and Oxidation / V. Genova, et al. // Coatings. – 2021. – Vol. 11, No. 4. – DOI: 10.3390/coatings11040412
2. Kerbstadt, M. Novel Cr/Si-slurry diffusion coatings for high temperatures / M. Kerbstadt, et al. // Coatings. – 2023. – Vol. 13, No. 1.
3. Yousef, A. Improved Surface Properties of Low-Carbon Steel by Chromizing and Titanizing (pack cementation) / A. Yousef, et al. // Metals. – 2024. – Vol. 14, No. 2.
4. Dearnley, P. A. Introduction to Surface Engineering / P. A. Dearnley. – New York: Cambridge University Press, 2017. – P. 35–115.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокompозитов

Хурсанов А.Х., Негматов Ж.Н., Курбонов У.М., Негматова К.С., Негматов С.С., Абед Н.С., Икрамова М.Э., Рахимов Х.Ю. Исследование и разработка эффективных составов композиционных химических флотореагентов-вспенивателей на основе органо-неорганических ингредиентов для применения в процессе флотации цветных и благородных руд	3
Абед Ф.Ж. Разработка методов качественного и количественного анализа действующих веществ фотоплёнок на основе жидкого экстракта Алоэ и метилурацила	9
Самандаров Х.О., Вапаев М.Д., Собиров Ж.С., Ибадуллаев А.С., Тешабаева Э.У. Эластомерная композиция наполненных кизилгия Ангрэнского месторождения для машиностроения	13
Алиева М.Т., Ихтиярова Г.А., Ганибекова М.Ф. Органобентониты на основе хитозана <i>Apis Mellifera</i> для сорбции ионов переходных металлов	17
Содикова М.А., Шомуротов Ш.А., Каримов А. Полимерные композиты на основе фиброина шелка и полиальдегиддекстрана	21
Шакарова Д.Ш. Оптимальный процесс синтеза гибридного нанокompозитного фиброин/кремнеземного адсорбента с применением золь-гель технологии	25
Parpiyeva D.A., Doliyev G'.A., Mamajanov S.B. Mahalliy xomashyolar asosida olingan surkov kompozitning fizik-kimyoviy tahlili	28
Mardonqulov Sh.O'., Karimov K.A., Turaxodjayev N.J., Turahujayeva Sh.N. Eritmadagi alyuminiy oksidi konsentratsiyasining haroratga bog'liqligini eksponensial modellashtirish	32
Абдуллаева Г.А. Синтез, структурная характеристика комплексов кадмия(II) на основе 2-меркаптобензиотиазола	34

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Негматов С.С., Абед Н.С., Намозов С.С., Саидкулов С.А., Жовлиев Ш.Х., Негматова К.С., Султанов С.У., Негматов Ж.Н. Исследование коррозионностойкости и физико-механических свойств ненаполненных полимерных материалов и покрытий из них для применения в машинах, механизмах и оборудовании скважин нефтегазовой и металлургической промышленности	39
Мардонакулов Ш.У., Каримов К.А., Турахужаева Ш.Н., Махмудов Ф.М., Носирходжаев И.А., Тураходжаев Н.Д. Флюсы, применяемые для снижения окисления при плавке алюминиевых сплавов	42
Mirzaraximov A.A., Komilov Q.O'., Kurbanova A.Dj., Muxamedov G'.I. Modifikatsiyalangan karbamido-formaldegid oligomeri va fosfogips asosidagi kompozitsion materiallarning fizik-kimyoviy, mexanik va ekspluatatsion xossalari	44
Негматов С.С., Холматов Э.А., Абед Н.С., Негматов Ж.Н., Косимов Ш.Б., Халимжанов Т.С. Исследование физико-механических свойств физически модифицированных композиционных терморезистивных полимерных материалов и покрытий на их основе	47
Мухамедов А.А., Гузашвили К.В., Инагамов У.Ш. Практические возможности получения термодиффузионных слоев хрома	51
Turakhujaeva Sh.N., Sharipov K.A., Mardonakulov Sh.U., Karimov K.A., Turakhujaeva A.N. The effect of modifiers on the melt during the smelting of aluminum alloys in gas furnaces	54
Хасанов С.М., Ўнгбоев А.М. Окисление конструкционных обрабатываемых материалов при их намагничивании	55
Бекмурзаев Н.Х. Кинетика формирования борированного покрытия на поверхности стальной отливки ...	58
Казаков А.С., Исмадова Р.А., Амонов М.Р., Полатов Б.Б. Изучение физико-механических показателей хлопчатобумажной пряжи, ошлихтованной полимерными композициями	62
Каршиев М., Файзиев М.М. Исследование объёмного износа деталей почвообрабатывающих сельскохозяйственных машин, полученных газопламенным напылением с последующим оплавлением ...	65