

УДК 669.295

## КІНЕТИКА ДИФУЗІЙНОГО ХРОМУВАННЯ СТАЛЕЙ З НІКЕЛЬКОБАЛЬТФОСФОРНИМ ПОКРИВОМ

О. В. МАНЬКО, А. Є. СТЕЦЬКО

*Українська академія друкарства, Львів*

Досліджено кінетику формування дифузійного шару після хромування з нікель-кобальтфосфорним покритвом. Показано, що на зовнішню композитну зону, яка складається з стовпчастих карбідів хрому та матриці твердого розчину хрому в  $\alpha$ -залізі, впливає фосфор у хімічному покритві. Водночас атомарний хром витісняє вглиб нікель і кобальт, проте не впливає на розподіл фосфору. Пояснено утворення під час дифузії спрямованих зон підвищеної дефектності, через які посилено транспортується атомарний хром, що призводить до формування регулярної структури зовнішньої композитної зони.

**Ключові слова:** *дифузійний шар, хімічний покритв, стовпчасти карбіди хрому, рідко-металева фаза, рентгеноспектральний аналіз.*

**Вступ.** Для збереження матеріальних та енергетичних ресурсів через зростання цін на енергоносії та матеріали необхідно розробляти нові та удосконалювати існуючі ресурсо- та енергозберігаючі технології у машинобудуванні. Одним із таких шляхів є створення технологій, які збільшують ресурс деталей за важких експлуатаційних умов. У машинобудуванні такі деталі зміцнюють, зазвичай, гартуванням або класичними способами хіміко-термічної обробки, а саме: цементацією, азотуванням, боруванням тощо. В останні десятиріччя інтенсивно розвиваються технології газотермічного напилення [1], лазерної обробки [2] та формування дрібно- та нанокристалічних структур поверхонь одночасно зі зміною їх хімічного складу [3–5]. Вони забезпечують високі фізико-механічні [3, 4] та корозійні [6] властивості деталей машин. Поряд з ними вдосконалюється хіміко-термічна обробка. Декілька останніх десятиліть досліджують комплексну обробку, яка, здебільшого, полягає в паралельному чи послідовному суміщенні відомих методів зміцнення. Однією з таких технологій є дифузійне насичення сталей після попереднього нікелькобальтфосфорного (Ni–Co–P) хімічного покритву.

**Метод досліджень.** Вивчали вуглецеву якісну сталь 45 (ГОСТ 1050-88) та високовуглецеві сталі У10, У12 (ГОСТ 1435-99). Досліджували зразки кубічної форми 10×10×10 mm. Хімічне осадження Ni–Co–P покритву здійснювали у розчині, який містив (g/l): вуглекислий кобальт – 7, сірчаноокислий нікель – 15, лимоннокислий натрій – 84, гіпофосфіт натрію – 30; сірчану кислоту – 15 ml/l та аміак водний – 90 ml/l. Щільність завантаження (відношення площі зразка до об'єму розчину) – 7,2 dm<sup>2</sup>/l. Тривалість осадження сплаву за температури 80...90°C – 150 min, рН 8...9. Дифузійне хромування здійснювали за температури 1050°C. Зразки поміщали в реторту з порошковою сумішшю 60% ферохрому, 33% оксиду алюмінію і 7% хлористого амонію та герметизували плавким затвором.

Дифузію під час комплексної обробки вивчали, записуючи розподіл насичувальних елементів у дифузійному шарі на рентгенівському мікроаналізаторі “Сомебах” фірми “Самека”. Як кристал-аналізатор використовували монокристал

*Контактна особа:* О. В. МАНЬКО, e-mail: oleksiyanko@gmail.com

фтористого літію, лінія для аналізу –  $K_{\alpha}$ , прискорювальна напруга 20 kV, струм пучка  $10^{-8}$  А. Топографічні дослідження та аналіз мікроструктури здійснювали на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200, а також оптичному мікроскопі МИМ-8. Мета роботи – дослідити кінетику формування композитної зони після комплексного методу зміцнення, а саме: виникнення колонії стовпчастих карбідів хрому в матриці  $\alpha$ -заліза, а також вплив на це температури утворення рідкометалевої фази.

**Результати та їх обговорення.** За результатами комплексної обробки виявили загальні закономірності формування дифузійного шару [7]. Зразки нагрівали безперервно до температури насичення і витримували упродовж  $\tau = 7$  h. У результаті отримали дифузійний шар чіткої будови (рис. 1а), а саме: композитну зону I, яка складається з колонії стовпчастих зерен  $Cr_7C_3$  та  $Cr_{23}C_6$  у матриці твердого розчину хрому в  $\alpha$ -залізі товщиною до 70  $\mu m$ ; зону II твердого розчину хрому в  $\alpha$ -залізі товщиною до 25  $\mu m$ ; евтектоїдну зону III товщиною до 15  $\mu m$ , знеуглецьовану зону IV товщиною до 160  $\mu m$  і далі основний метал. Згодом цю технологію модифікували ізотермічною витримкою в діапазоні температур 700...800°C тривалістю  $\tau = 1$  h та застосуванням різних рецептур хімічного покриття, що збільшило загальну глибину дифузійного шару до 250  $\mu m$  [8].

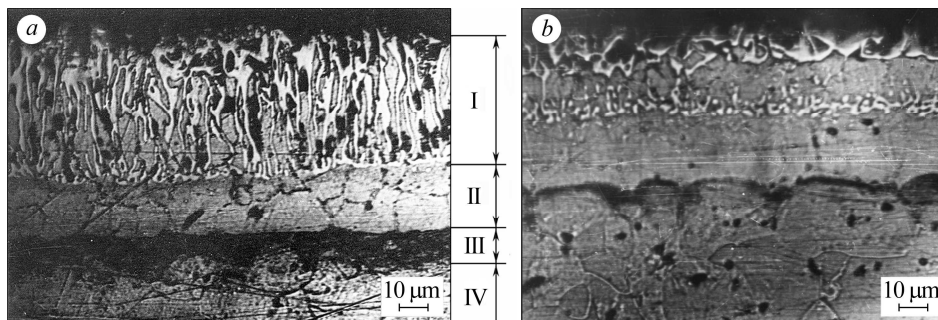


Рис. 1. Мікроструктура дифузійного шару на сталі 45 після комплексної обробки за режиму  $T = 1050^{\circ}C$ , тривалість насичення  $\tau = 7$  h (а) та трансформація первинної зони твердого розчину у зону I і II під час комплексної обробки ( $T = 1050^{\circ}C$ ,  $\tau = 6$  h) (b).  $\times 600$ .

Fig. 1. Microstructure of the diffusion layer on steel 45 formed after complex treatment with regime  $T = 1050^{\circ}C$ , duration of saturation  $\tau = 7$  h (a) and transformation of the primary zone of solid solution in zone I and II under complex treatment ( $T = 1050^{\circ}C$ ,  $\tau = 6$  h) (b).  $\times 600$ .

З попередніх досліджень зрозуміло, що утворенню такого дифузійного шару сприяє ефект рідкометалевої фази. Тут хімічний покриття Ni-Co-P плавиться, що різко пришвидшує дифузію його компонентів та атомарного хрому вглиб зразка. Можна стверджувати, що під час неперервного нагрівання зразка спочатку формується первинна зона твердого розчину хрому в  $\alpha$ -залізі. Згодом вона трансформується у дві зони: I, яка складається з колонії стовпчастих зерен  $Cr_7C_3$  і  $Cr_{23}C_6$ , та II (твердого розчину хрому в  $\alpha$ -залізі). Причому спочатку зароджується внутрішня колонія карбідів хрому, яка ділить майбутні зони I і II (рис. 1b). Обидві зони леговані нікелем, кобальтом і фосфором.

Рідкометалева фаза мало досліджена [9], тому слід краще зрозуміти перехід Ni-Co-P сплаву в рідкий стан. Вважають, що відповідь на це дають точки евтектики діаграм подвійних сплавів. Однак найнижча точка плавлення евтектики сплаву Ni-P становить  $870^{\circ}C$  [10], тоді як за результатами [8] точка плавлення Ni-Co-P стопу  $\sim 740^{\circ}C$ . Вважаємо, що для встановлення появи рідкої фази використовувати результати діаграм стану некоректно, оскільки вони визначені для сплавів, які кристалізуються з рідкого стану. Для них властивим є далекий поря-

док розміщення атомів (кристалічна ґратка, наявність фаз та зернистої структури). Все це формується в результаті кристалізації. Відомо, що для хімічного Ni-Co-P сплаву характерна аморфна структура [11], тобто тільки ближній порядок атомів та хаотичне розміщення компонентів. Температура плавлення для такої структури насправді нижча, ніж для впорядкованої, оскільки це енергетично вигідніше. Ізотермічні витримки під час дифузійного насичення тривалістю  $\tau = 1$  h за температур 700 або 800°C показали, що дифузійні шари суттєво відрізняються як будовою композитної зони I, так і товщиною та рівномірністю дифузійного шару. За температури витримки 700°C будова композитної зони I хаотична, вона має суттєві перепади товщини і високу шорсткість поверхні (рис. 2a). За витримки  $T = 800^\circ\text{C}$  структура композитної зони має вигляд стовпчастих зерен карбідів у матриці твердого розчину Cr в  $\alpha\text{-Fe}$  і сталу товщину (рис. 2b). У праці [12] під час спостереження на РЕМ відмічено рідку фазу під час спікання порошків системи Ni-Co-P за температури 797°C. Точне визначення точки плавлення хімічного покриття дасть змогу задавати температурні режими хромування для формування дифузійного шару з композитною зоною I, в якій карбідні колонії матимуть наперед визначену морфологію (хаотичну чи регулярну). З цих міркувань можна вважати температуру утворення рідкої фази у діапазоні 740...797°C.

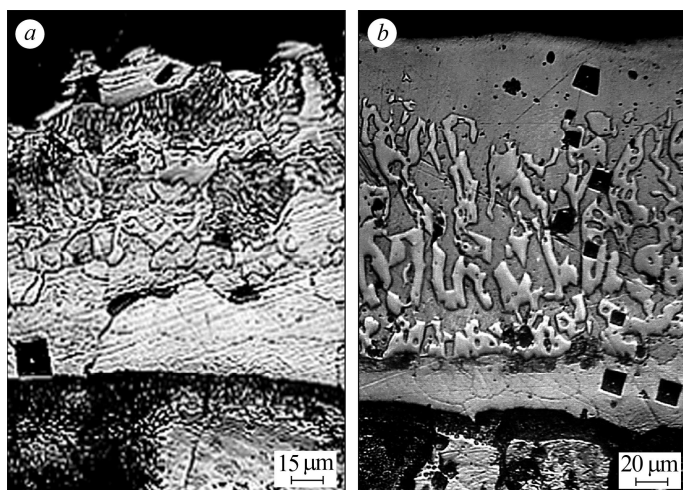


Рис. 2. Мікроструктура дифузійного шару на сталі 45, отриманого комплексною обробкою за  $T = 1050^\circ\text{C}$ , тривалості насичення  $\tau = 5$  h (ізотермічна витримка  $\tau = 1$  h при  $T = 700^\circ\text{C}$ ) (a) та  $\tau = 7$  h (ізотермічна витримка  $\tau = 1$  h при  $T = 800^\circ\text{C}$ ) (b).  $\times 600$ .

Fig. 2. Microstructure of the diffusion layer on steel 45 formed after complex treatment at  $T = 1050^\circ\text{C}$ , duration of saturation  $\tau = 5$  h (isothermal holding  $\tau = 1$  h at  $T = 700^\circ\text{C}$ ) (a) and  $\tau = 7$  h (isothermal holding  $\tau = 1$  h at  $T = 800^\circ\text{C}$ ) (b).  $\times 600$ .

Формування стовпчастих зерен карбідів хрому у композитній зоні I передбачає утворення попередніх “треків”, через які на глибину первинної зони твердого розчину посилено транспортуватиметься атомарний хром поряд із транскристалітною дифузією, що уможлиблює зародження і розростання карбідів углиб дифузійного шару. Пропонуємо таке пояснення формування цих “мікроканалів”, тобто спрямованих зон підвищеної дефектності.

Згідно з працею [13], під час хромування сталі 45, покритої шаром чистого гальванічного нікелю, не утворюється карбідна складова – на поверхні формується шар потрійного твердого розчину Ni-Cr-Fe. Невелика кількість фосфору в шарі нікелю призводить до утворення карбідної складової. Чітка структура зерен карбідної колонії, їх паралельність вказує на сприятливі умови для утворення композитної зони, а саме, розвинутої пористості твердого розчину. Останнє дозволяє формуватись зонам підвищеної дефектності за найкоротшими траєкторіями, перпендикулярними до поверхні виробу. Це пояснюється ефектами Кіркендалла

та Френкеля в багатошарових зразках під час дифузії. Ефект Кіркендалла полягає в зміщенні площин атомної ґратки в дифузійній парі, яка складається з різних металів чи сплавів із різними швидкостями дифузії одного чи кількох елементів [14]. Ефектом Френкеля називають утворення пористості в області дифузії з переміщенням углиб зразка від початкової поверхні фронту пересичення вакансіями [15].

Досліджено [14] системи Fe–Ni, Fe–Co, Fe–Cr, Fe–Cu, Cu–Ni та Mo–W. Тільки для систем Fe–Ni і Fe–Co ефект Френкеля конкурує з ефектом Кіркендалла. Коли взаємодія вакансій з дислокаціями на стороні швидко дифундуючого компонента призводить до усадження зразка внаслідок зникнення атомних площин, тоді пористість створює залишкове видовження. Після дифузії Ni і Co, котрі дифундують першою хвилиною, виникають спрямовані зони підвищеної дефектності (в т.ч. пористість), через які в подальшому дифундує атомарний хром (рис. 3a).

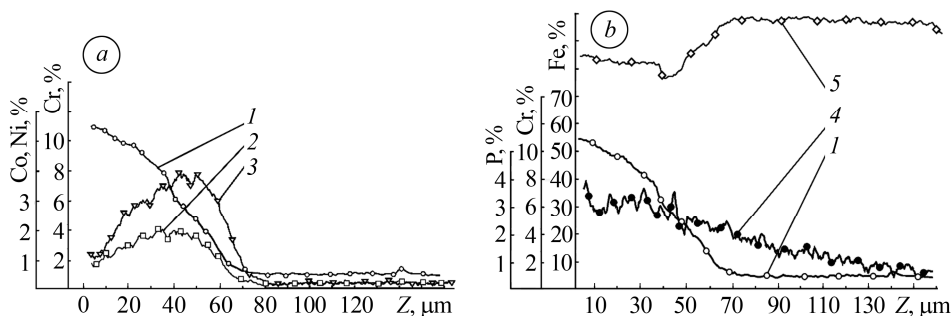


Рис. 3. Розподіл компонентів Cr (1), Ni (2), Co (3) (a) та Cr (1), P (4), Fe (5) (b) у дифузійному шарі після хромування ( $\tau = 5$  h,  $T = 1050^\circ\text{C}$ ) за безперервного нагріву до температури насичення.

Fig. 3. Distribution of components Cr (1), Ni (2), Co (3) (a) and Cr (1), P (4), Fe (5) (b) in the diffusion layer after chromium plating ( $\tau = 5$  h,  $T = 1050^\circ\text{C}$ ) with continuous heating to the saturation temperature.

Проте поряд з ними уже відбувається дифузія фосфору зі значно меншим атомним радіусом. Показано (рис. 3b), що фосфор дифундує згідно з II-им законом Фіка на відміну від дифузії Ni і Co. Єдиною суттєвою зміною розподілу фосфору є утворення піків концентрації навколо карбідних зерен, котрі розростаються, витісняють фосфор, нікель і кобальт.

На основі вищевказаного можна припустити, що сукупність всіх чинників призводить до формування зон підвищеної дефектності, котрі, утворившись у первинній зоні твердого розчину Cr в  $\alpha$ -Fe, дозволять транспортувати вглиб значну кількість атомарного хрому, що уможливило розбудову колонії стовпчастих карбідних зерен, починаючи з утворення пасем мікрозерен (рис. 4b). Дифузія відбувається інтенсивно, про що свідчить горбкувата поверхня (рис. 4a).

Зміна температури ізотермічної витримки ( $700$  або  $800^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1$  h) та тривалості насичення (6 або 7 h), а також вибір зразків з різним вмістом вуглецю (сталь 45 та У10) підтверджують гіпотезу про витіснення хромом дифузійного нікелю та кобальту вглиб, в результаті чого концентрація цих елементів підвищується в основному у зоні II (рис. 5a, c, d). Подібного впливу на розподіл фосфору не виявили (рис. 5b).

Із рис. 3a видно, що дифундуючий хром зміщує поперед себе Ni, Co. Максимуми розподілу Ni, Co (рис. 5a) починають концентруватися на глибині первинної зони твердого розчину хрому в  $\alpha$ -залізі ближче до її контакту з осердям. Тут спостерігаємо сплески хрому, що свідчить про наявність там зерен карбідів і кореляцію розподілу нікелю щодо хрому (це також стосується і заліза – рис. 5b). Зі збільшенням тривалості насичення вона стає виразнішою (рис. 5c, d).

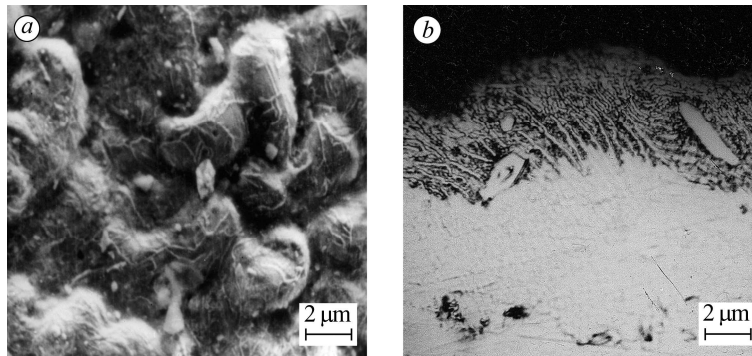


Рис. 4. Горбкувата поверхня, утворена внаслідок інтенсивної дифузії ( $\tau = 5$  h,  $T = 1050^\circ\text{C}$ ) за безперервного нагріву до температури насичення (а), та формування пасем мікрозерен (b).  $\times 600$ .

Fig. 4. Hill-like surface of the sample formed as a result of intensive diffusion processes ( $\tau = 5$  h,  $T = 1050^\circ\text{C}$ ) with continuous heating to the saturation temperature (a) and formation of micrograins fibers (b).  $\times 600$ .

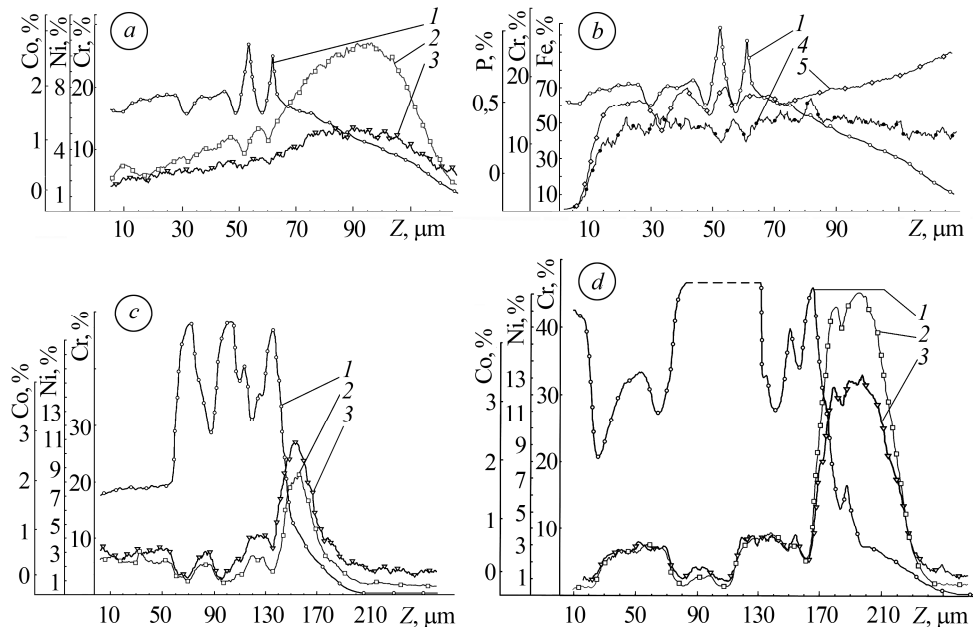


Рис. 5. Розподіл компонентів Cr (1), Ni (2), Co (3) (a, c, d) та Cr (1), P (4), Fe (5) (b) у дифузійному шарі після хромування ( $\tau = 6$  h,  $T = 1050^\circ\text{C}$ ) з ізотермічною витримкою  $\tau = 1$  h при  $T = 700^\circ\text{C}$  (a, b) та після хромування ( $\tau = 7$  h,  $T = 1050^\circ\text{C}$ ) сталі 45 (c) та У10 (d) з ізотермічною витримкою  $\tau = 1$  h при  $T = 800^\circ\text{C}$  (c, d).

Fig. 5. Distribution of components Cr (1), Ni (2), Co (3) (a, c, d) and Cr (1), P (4), Fe (5) (b) in the diffusion layer after chromium plating ( $\tau = 6$  h,  $T = 1050^\circ\text{C}$ ) with isothermal holding  $\tau = 1$  h at  $T = 700^\circ\text{C}$  (a, b) and after diffusion plating ( $\tau = 7$  h,  $T = 1050^\circ\text{C}$ ) for steel 45 (c) and У10 (d) with isothermal holding  $\tau = 1$  h at  $T = 800^\circ\text{C}$  (c, d).

Проаналізувавши ці розподіли і мікроструктури дифузійних шарів, бачимо, що дифузійна хвиля хрому (в результаті ізотермічної витримки формується композитна зона товщиною до  $200 \mu\text{m}$ , див. рис. 2b), а згодом і розростання карбідної складової в суцільний шар (рис. 6a), здебільшого витісняють нікель і кобальт у зону II. Це можна пояснити їх близькими атомними радіусами.

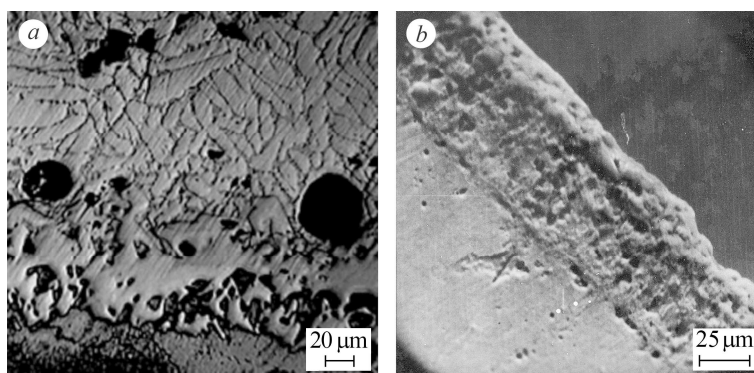


Рис. 6. Мікроструктура дифузійного шару на сталі У10 після комплексної обробки за  $T = 1050^{\circ}\text{C}$ , тривалості насичення  $\tau = 7$  h (ізотермічна витримка  $\tau = 1$  h при  $T = 800^{\circ}\text{C}$ ),  $\times 600$  (a) та сталі У12 після насичення титаном з Ni–Co–P покритвом за режиму:  $T = 1050^{\circ}\text{C}$ , тривалість насичення  $\tau = 6$  h,  $\times 1200$  (b).

Fig. 6. Microstructure of the diffusion layer on steel Y10 after complex treatment at  $T = 1050^{\circ}\text{C}$ , duration of saturation  $\tau = 7$  h (isothermal holding  $\tau = 1$  h at  $T = 800^{\circ}\text{C}$ ),  $\times 600$  (a) and on steel Y12 formed by diffusive titanium saturation with the Ni–Co–P coating under condition:  $T = 1050^{\circ}\text{C}$ , duration of saturation  $\tau = 6$  h,  $\times 1200$  (b).

Щільність стовпчастих зерен карбідної колонії насамперед залежить від фосфору і його кількості, а також зустрічної дифузії вуглецю. На досліджувані зразки осаджували хімічний Ni–Co–P покриття різних рецептур. Наприклад, під час дифузійного титанування після хімічного Ni–Co–P покриття утворився дифузійний шар подібної будови, проте зона I сформувалась не як композитна, але як високопориста структура із високим вмістом титану (до 70%), що непрямо свідчить про велику кількість дрібнодисперсного карбиду титану (рис. 6b). Решта – залізо (~ 20%) та компоненти хімічного покриття на рівні слідів. Ймовірно, що закономірності формування дифузійного шару аналогічні, як за хромування, проте більший атомний радіус титану сповільнює дифузію вглиб його атомів. Тому стовпчасті карбіди титану не формуються.

### ВИСНОВКИ

Отримано результати щодо температури утворення рідкої фази у хімічному Ni–Co–P покритті – точка плавлення в діапазоні  $740\dots 797^{\circ}\text{C}$ . Це дозволяє запропонувати технологічні режими комплексної обробки, зокрема ізотермічну витримку, нижче чи вище температури утворення рідкої фази, які даватимуть прогнозоване і повторюване формування структури дифузійного шару з хаотичним або чітким розміщенням карбідної складової в композиційній зоні. Показано, що атомарний хром як на перших етапах, так і в подальшому витісняє вглиб нікель і кобальт, проте не впливає на розподіл фосфору. Дослідження підтверджують припущення про утворення під час дифузії спрямованих зон підвищеної дефектності, через які посилено транспортується атомарний хром, що призводить до формування регулярної структури зовнішньої композитної зони.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано кинетику формирования диффузионного слоя после хромирования с никелькобальтфосфорным покрытием. Показано, что на формирование внешней композитной зоны, которая состоит из столпчатых карбидов хрома и матрицы твердого раствора хрома в  $\alpha$ -железе, влияет фосфор в химическом покрытии. В то же время атомарный хром вытесняет на глубину никель и кобальт, однако не влияет на распределение фосфора. Показано формирование в процессе диффузии направленных зон повышенной дефектности, через которые усиленно транспортируется атомарный хром, что в дальнейшем приведет к формированию регулярной структуры внешней композитной зоны.

**Ключевые слова:** диффузионный слой, химическое покрытие, столпчатые карбиды хрома, жидкометаллическая фаза, рентгеноспектральный анализ.

**SUMMARY.** The kinetics of diffusion layer formation after chromium plating with the Ni–Co–P coating is investigated. It is shown that the presence of phosphorus in the chemical coating has an influence on the formation of an outer composite zone, consisting of column chromium carbides and a matrix of solid solution of chromium in  $\alpha$ -iron. At the same time, atomic chromium at the early stages displaces nickel and cobalt to depth, but does not affect the distribution of phosphorus. The formation of directional zones of high defectiveness in the process of diffusion is explained. Through them the atomic chromium is intensively transported, leading subsequently to the formation of an outer composite zone.

**Keywords:** *diffusion layer, chemical coating, column chromium carbides, rare metal phase, X-ray spectral analysis.*

1. Студент М. М., Похмурська Г. В., Задорожна Х. Р. Структура та зносотривкість покриттів VC–FeCr та VC–FeCrCo, отриманих надзвуковим газополуменевим напиленням // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – **54**, № 1. – С. 31–37.  
(Student M. M., Pokhmurs'ka H. V., and Zadorozhna Kh. R. Structure and wear resistance of VC–FeCr and VC–FeCrCo coatings obtained by supersonic flame spraying // Materials Science. – 2018. – **54**, № 1. – P. 22–29.)
2. Похмурська Г. В., Довгунік В. М., Студент М. М. Зносотривкість лазерно модифікованих електродугових покриттів з порошкового дроту ФМІ-2 // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2003. – **39**, № 4. – С. 61–64.  
(Pokhmurs'ka H. V., Dovhnyuk V. M. and Student M. M. Wear resistance of laser-modified arc-sprayed coatings made of FMI-2 powder wires // Materials Science. – 2003. – **39**, № 4. – P. 533–538.)
3. Kyryliv V., Kyryliv Ya., and Sas N. Formation of surface ultrafine grain structure and their physical and mechanical characteristics using vibration-centrifugal hardening // Advances in Mater. Sci. and Engng. – 2018. – 7 p. <https://doi.org/10.1155/2018/3152170>
4. Nykyforchyn H., Kyryliv V., and Maksymiv O. Effect of nanostructurisation for structural steels on their wear hydrogen embrittlement resistance // Solid State Phenomena. – 2015. – **225**. – P. 65–70.
5. Кирилів В. І. Поверхнєве насичення сталей вуглецем під час механоімпульсної обробки // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – **35**, № 6. – С. 88–91.  
(Kyryliv V. I. Surface saturation of carbon steels during mechanical pulse treatment // Materials Science. – 1999. – **35**, № 6. – P. 88–91.)
6. Formation of surface corrosion-resistant nanocrystalline structures on steel / H. Nykyforchyn, V. Kyryliv, O. Maksymiv, Z. Slobodyan, O. Tsyrylnyk // Nanoscale Research Letters. – 2016. – **11**. – P. 1–6.
7. Особливості формування дифузійного шару після хромування з попереднім Ni–Co–P покриттям / О. В. Манько, О. П. Стецьків, А. С. Стецько, П. Є. Гнатюк // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – 2002. – № 442. – С. 138–145.
8. Стецько А. С. Технологічне забезпечення ресурсу роботи виготовлених і відновлених деталей. – Львів: АРС, 2013. – 240 с.
9. Этик А. П., Кашина Т. С., Пикулева Р. Д. Диффузионные насыщения в порошковых смесях при наличии жидкой фазы // Защитные покрытия на металлах. – 1977. – № 11. – С. 91–93.
10. Okamoto H. Phase Diagrams for Binary Alloys: Desk Handbook. – Materials Park (OH): American Society for Metals, 2000. – 828 p.
11. Sankara Narayanan, Selvakumar S., and Stephen A. Electroless Ni–Co–P ternary alloy deposits: preparation and characteristics // Surface and Coating Technology. T.S.N. – 2003. – **172**, Is. 2–3. – P. 298–307.
12. Фазообразование в режиме горения в системе Ni–Co–P / С. В. Мучник, Я. Ф. Ломницкая, В. Б. Черногоренко, К. А. Лынчак // Неорганические материалы. – 1990. – **26**, № 3. – С. 467–470.
13. Ляхович Л. С. Диффузионное упрочнение металлов с предварительно нанесенными металлескими покрытиями // Защитные покрытия на металлах. – 1977. – № 11. – С. 18–20.
14. Кристал М. А., Волков А. И. Многокомпонентная диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1985. – 178 с.
15. Таузин Я. Е. Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979. – 344 с.

Одержано 25.07.2017