

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ХРОМУ, СФОРМОВАНОГО НА СТАЛІ 45

В. С. ТРУШ^{1,2}, А. Є. СТЕЦЬКО², В. М. КОРЕНДІЙ², Р. Я. ПРЕДКО²,
В. М. ФЕДІРКО¹, К. В. ТРУШ³, Я. Я. СІРАК¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Національний університет "Львівська політехніка";

³ Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

Розроблено комплексний метод формування дифузійних зміцнених шарів композитів, в якому м'яка матриця твердого розчину хрому в α -залізі релаксує накопичення внутрішніх напружень, а включення карбідів (мікрозерна) хрому дають можливість витримувати високі питомі тиски за динамічних навантажень. Інтегральна мікротвердість зовнішньої композитної зони зміцненого дифузійного шару становить 11...12 GPa, а ресурс сягає 10^7 cycles.

Ключові слова: сталь 45, хіміко-термічна обробка, дифузія, мікротвердість, композитна будова.

A complex method of formation of the diffusion strengthened layers of composites, according to which the soft matrix of a solid solution of chromium in α -iron relaxes the accumulation of internal stresses, and carbide grains (micrograins) of chromium allow us to resist high specific pressures under dynamic loads, is developed. The integral microhardness of the outer composite zone of the strengthened diffusion layer is 11...12 GPa, and the life reaches 10^7 cycles.

Keywords: steel 45, chemical-heat treatment, diffusion, microhardness, composite structure.

Вступ. Велика кількість деталей машин працюють у sprzęженні з іншими, тому повинні мати зміцнені контактні поверхні. Додатково вони функціонують під динамічними навантаженнями різної інтенсивності. За цих умов на їх поверхнях необхідно сформувати зміцнені шари потрібної мікроструктури [1–11]. Для досягнення високої міцності та одночасно зносотривкості таких деталей слід, щоб їх поверхні релаксували накопичувальні напруження та витримували динамічні навантаження. Оптимальними для таких завдань є композитні структури зміцнених поверхонь [12–21]. Вони містять тверді включення, що підвищують зносотривкість та довговічність деталей, а також м'яку основу, яка релаксує накопичувальні напруження. Такі зміцнені деталі можуть добре функціонувати за динамічних навантажень.

Традиційним дифузійним хромуванням на середньо- та високовуглецевих сталях отримують зміцнені шари товщиною 15...30 μm з карбідів хрому Cr_{23}C_6 і Cr_7C_3 . А після комплексної хімічної обробки та відновлення формується дифузійний шар на основі хрому, що містить чотири зони: I – композитну зовнішню, що складається зі стовпчастих карбідів твердого розчину Cr в α -Fe товщиною 100...250 μm (залежно від рецептури хімічного осадження та режимів дифузійного насичення), мікротвердістю 11...15 GPa; II – шар твердого розчину хрому в α -залізі завтовшки 10...50 μm і мікротвердістю 4,5 GPa; III – евтектоїдну зону товщиною

10...30 μm і мікротвердістю 4 GPa; IV – знеуглецьовану зону товщиною 100...180 μm та мікротвердістю 1,4...1,6 GPa. Зона I може сприяти збільшенню релаксаційного ресурсу через накопичення внутрішніх мікронапружень у м'якій фазі – твердому розчині хрому в $\alpha\text{-Fe}$, тоді як основне навантаження сприйме тверда фаза – стовпчасті зерна карбіду хрому високої твердості (близько 18 GPa). Внаслідок утворення рідкої фази дифузійні процеси суттєво пришвидшуються.

Мета дослідження – визначити мікротвердість, мікроструктуру покриття на основі хрому, сформованого комплексним методом на сталі 45, та довговічність за реверсивного обертового руху.

Методика випроб. Для осаджування використовували п'ять рецептур різного хімічного складу (див. таблицю). Зміцнюють поверхні або відновлюють деталі машин, поєднуючи хімічну обробку та дифузійне наплавлення [22]. Цей комплексний метод полягає у нанесенні хімічного покриття Ni-Co-P на поверхню відновлюваних деталей у вказаних рецептурах (див. таблицю) водяного розчину та подальшому дифузійному хромуванні. Після відновлення на деталях утворюється поверхневий дифузійний шар, який (залежно від режиму застосовуваного методу) складається з кількох ділянок, які контактують із зовнішньою композитною зоною, розмір якої досягає 250 μm . Під час відновлення комплексним методом [23] використовували нагрівальну піч марки СШОЛ-11.6 12-МЗ-У42 та твердомір Т1К2-ПМТ-3 (за навантаження 0,49 Н).

Хімічне осадження

Сполука		Рецептура				
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
CoCl ₂	g/L	–	15	15	30	–
NiCl ₂		–	30	30	30	–
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇		84	100	100	80	–
NaH ₂ PO ₂		30	20	60	10	25
NH ₄ Cl		–	50	50	50	50
CoCO ₃		7	–	–	–	–
CoSO ₄		–	–	–	–	30
NiSO ₄		15	–	–	–	30
CH ₃ COONa		–	–	–	–	100
H ₂ SO ₄	mL	15	–	–	–	–
NH ₃		90	60	60	60	50

Довговічність деталей досліджували на багатопозиційному стенді реверсивного руху ИС-11, з допомогою якого можна одночасно вивчати зношування дванадцяти пар шарнірних з'єднань в однакових умовах і варіювати навантаження, змащування, матеріал втулок тощо. Однакових умов досягали, використовуючи єдиний привід. Зносотривкість елементів пар тертя вивчали за питомого тиску $p = 0,005$ GPa та кута реверсу $\gamma = 65^\circ$. Діаметр зразків типу “вал–втулка” 20 mm, діаметр зазору 0,05...0,07 mm, база випробувань $9 \cdot 10^6$ cycles. Подавали мастило ЦИАТИМ-201 (ГОСТ 6267-90) упродовж перших 10^5 cycles та через кожні 10^4 cycles. Контртіло – вал зі сформованим покриттям. У вказаних умовах реалізували тертя ковзання за граничного змащування. Розмір зазору відповідав найбільш розповсюджені у трибоз'єднаннях машин сьомому квалітету точності.

Осаджували у водяному розчині певної рецептури (див. таблицю). Використовували установки типу “водяна баня”, де деталь для покриття занурювали у розчин, який містив сіль осаджувального металу, буферні добавки, а також відновлювач. При цьому йони металу відновлювалися в результаті взаємодії з відновлювачем і осаджувалися на деталі. Така реакція відбувалась лише на металевій поверхні, яка є каталізатором. Осаджували 45 min. У результаті отримали хімічне покриття аморфного типу Ni–Co–P товщиною 8...12 μm .

Хіміко-термічна обробка зразка полягає у дифузійному хромуванні газовим способом у порошковій суміші з 60% ферохрому, 35% оксиду алюмінію та 7% хлористого амонію при 1050°C впродовж декількох годин. Необхідну структуру дифузійного шару формували під час ізотермічного витримання при 700 або 800°C впродовж 1 або 1,5 h. Після насичення реторти охолоджували з піччю до кімнатної температури.

Концентрацію дифузійних елементів у поверхневому шарі визначали за допомогою рентгенівського мікроаналізатора “Comebax” фірми “Cameca” (розмір зонда 1 μm , напруга 20 kV, струм зонда 8...10 A, крок переміщення зразка 1 mm). Мікроструктуру поверхневих зміцнених шарів на зразках після осадження та дифузійного хромування досліджували з допомогою горизонтального металографічного мікроскопа МИМ-8М.

Обговорення результатів. Вивчали вплив дифузійного хромування поверхні виробів зі заздалегідь нанесеним хімічним покриттям на формування зовнішньої композитної зони, щоб створити поверхневі зміцнені шари. Умови, в яких працюють деталі під динамічним навантаженням, описано раніше [21].

Під час реалізації комплексного методу хімічної обробки за рецептурою № 4 і з дифузійним хромуванням 5 h при 1050°C та ізотермічною витримкою 1 h при 700°C (режим № 1) на сталі 45 отримали зміцнений шар, який складається з чотирьох основних зон (рис. 1). Зовнішня композитна зона I (товщиною близько 100 μm) сформована з пакетів транскристалітних мікрозерен карбідів хрому, які за вказаних умов оброблення не перетворилася в повноцінні карбідні зерна.

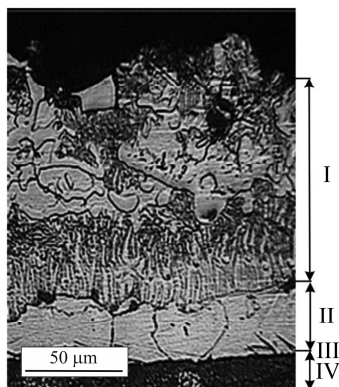


Рис. 1. Мікроструктура дифузійного шару, відновленого комплексним методом хімічної обробки і дифузійного хромування за режимом № 1 на сталі 45 за рецептурою № 4 (I – композитна зона; II – гомогенна; III – проміжна евтектоїдна і IV – знеуглецьована).

Fig. 1. Microstructure of the diffusion layer restored by a complex method of chemical treatment and diffusion chromium plating according to mode № 1 on steel 45 by recipe № 4 (I – composite zone; II – homogeneous; III – intermediate eutectoid; IV – non-carbon).

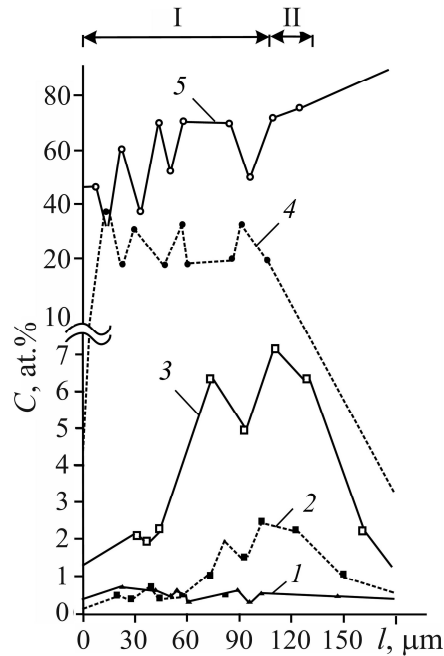
Одночасно виявили вкраплення карбідних зерен, які розташовані переважно біля фізичної поверхні (ближче до джерела хрому). Інтегральна мікротвердість цієї зони сягає 11 GPa. В ній, а також у зернах вихідного матеріалу зафіксували суцільні колонії карбідних мікрозерен. Фазовим аналізом виявили карбіди хрому Cr_7C_3 та $\alpha\text{-Fe}$.

Позитивно на фізико-механічні характеристики зміцненого нанокompозитного покриття впливає нікель, який осаджується з покриття Ni–Co–P разом з іншими елементами та огортає карбідні зерна (рис. 2). Він може одночасно підвищувати і міцність, і пластичність. Тому під час накопичення напружень у зернах

сприяє їх релаксації до м'якої частини композиту – твердого розчину Cr в α -Fe. Через це значно зростає ресурс зміцнених деталей, який сягає $(9...10) \cdot 10^6$ cycles до зношування композитної зони на 100 μm .

Рис. 2. Вміст елементів у поверхневому шарі, відновленому комплексним методом хімічної обробки і дифузійного хромування за режимом № 1 на сталі 45 зі заздалегідь нанесеним покриттям Ni-Co-P за рецептурою № 4:
1 – фосфор, 2 – кобальт, 3 – нікель, 4 – хром, 5 – залізо.
Позначення див. рис. 1.

Fig. 2. Content of elements in the surface layer restored by a complex method of chemical treatment and diffusion chromium plating according to mode № 1 on steel 45 with a preliminary applied Ni-Co-P coating by recipe № 4: 1 – phosphorus, 2 – cobalt, 3 – nickel, 4 – chromium, 5 – iron.
Designations in Fig. 1.



Значна кількість Ni і Co у зоні II твердого розчину хрому в α -Fe (рис. 3а) свідчить про активні дифузійні процеси. Пікові сплески вмісту хрому, а отже, різке падіння концентрації інших елементів у цих місцях вказують на присутність карбідних колоній.

Власне тільки для систем Fe-Ni і Fe-Co ефект Френкеля конкурує з ефектом Кіркендалла [2, 3]. Адже взаємодія вакансій з дислокаціями на поверхні призводить до осадження зразка, а пористість – до залишкового видовження. Після дифузії Ni і Co спочатку виникають зони підвищеної дефектності (в т. ч. пористість), через які дифундує атомарний хром (рис. 3b).

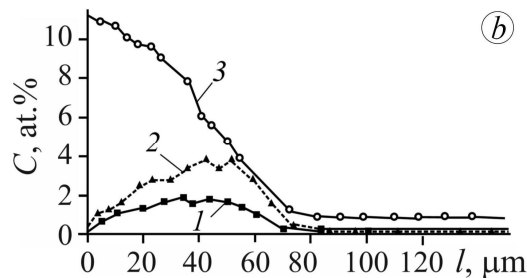
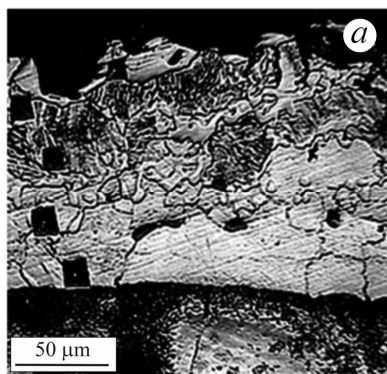
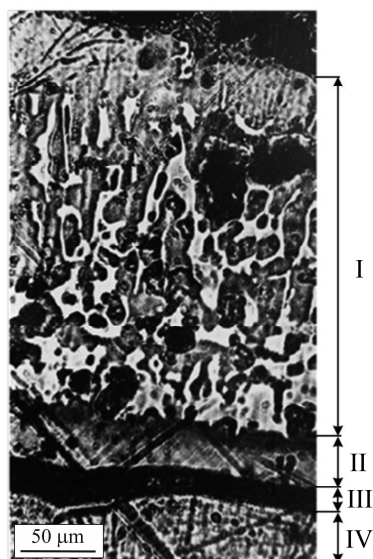


Рис. 3. Мікроструктура (а) та розподіл (b) нікелю (крива 1), кобальту (крива 2) та хрому (крива 3) в дифузійному шарі, сформованому за режимом № 1 на сталі 45 за рецептурою № 2.

Fig. 3. Microstructure (a) and distribution (b) of nickel (curve 1), cobalt (curve 2) and chromium (curve 3) in the diffusion layer, formed according to mode № 1 on steel 45 by recipe № 2.



Під час хромування сталі 45 (після хімічного осадження за рецептурою № 3) 5 h при 1050°C та ізотермічної витримки 1 h при 800°C (режим № 2) отримали шари з чіткою зовнішньою композиційною зоною, для якої характерна розвинута колонія карбідів з мережоподібними з'єднаними та витягнутими до фізичної поверхні карбідними зернами (рис. 4).

Рис. 4. Мікроструктура дифузійного шару, сформованого за режимом № 2 на сталі 45 за рецептурою № 3. Позначення див. рис. 1.

Fig. 4. Microstructure of the diffusion layer, formed according to mode № 2 on steel 45 by recipe № 3. Designations in Fig. 1.

Об'ємне співвідношення фаз, зокрема твердої (карбіди хрому) і м'якої (твердий розчин хрому в α -залізі), становить приблизно 1:1. Товщина зони I – 250 μm , зони II – 20 μm , зони III – 35 μm , а зони IV – 180...190 μm . Через більший вміст вуглецю товщина останньої суттєво зменшилась, тому трибологічні характеристики покриття поліпшились, особливо за високих питомих поверхневих тисків. Відповідно, мікротвердість зони II становить 12 GPa (інтегральна), зони II – 4,5 GPa, зони III – GPa, зони IV – 1,4...1,6 GPa (рис. 5). Отриманому покриттю властива невелика горбкуватість, що додатково сприяє підвищенню експлуатаційних характеристик.

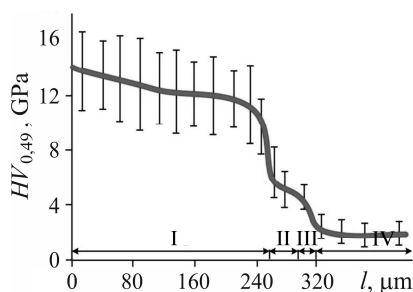


Рис. 5. Мікротвердість дифузійного шару, сформованого за режимом № 2 на сталі 45 зі заздалегідь нанесенням покриттям Ni-Co-P за рецептурою № 3. Позначення див. рис. 1.

Fig. 5. Microhardness of the diffusion layer, formed according to mode № 2 on steel 45 with a preliminary applied Ni-Co-P coating by recipe № 3. Designations in Fig. 1.

Встановили, що саме від рецептури нікелькобальтфосфорного покриття залежить морфологія та розвинута карбідна колонія в зоні I. Окремо слід виділити вплив режимів ізотермічної витримки під час за дифузійного насичення. Для покриття характерна збільшена кількість гіпофосфіту натрію. Через це сформується товстіший дифузійний шар, порівняно з іншими покриттями, із більш потужним і розвинутим карбідним складником біля основи цієї зони (на межі зі зоною II). Ще однією особливістю такого покриття є те, що біля фізичної поверхні зони I сформувався шар гомогенної зони твердого розчину, що позитивно вплине на припрацювання деталі. Фосфор під час застосування комплексного методу активізує рідкометалеву фазу. Тому отримали такий розвинутий дифузійний шар.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що під час осадження за рецептурою № 2 (15 g/L CoCl₂, 30 NiCl₂, 100 Na₃C₆H₅O₇, 20 NaH₂PO₂, 50 NH₄Cl, 90 mL NH₃) та подальшого дифузійного хромування формується зміцнений шар товщиною 250 μm та інтегральною мікротвердістю 12 GPa, а довговічність деталей з таким шаром становить 10⁷ cycles. Під час оброблення за рецептурою № 4 (30 g/L CoCl₂, 30 NiCl₂, 80 Na₃C₆H₅O₇, 10 NaH₂PO₂, 50 NH₄Cl, 60 mL NH₃) утворюються зміцнені шари з дрібнодисперсною (до 5 μm) карбідною структурою композитної зони і мікротвердістю до 11 GPa.

1. Wang Q. *Jane and Chung Yip-Wah*. Encyclopedia of Tribology. – New York: Springer, 2013. – Article number 4139. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5>
2. Nee A. Y. C. *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*. – London: Springer, 2015. – 3491 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4670-4>
3. Li Yajiang. *Joining Technology and Application of Advanced Materials*. – Singapore: Springer, 2023. – 461 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-19-9689-4>
4. *Comparison of friction behaviour of titanium grade 2 after non-contact boriding in oxygen-containing medium with gas nitriding* / S. Lavrys, I. Pohrellyuk, O. Tkachuk, J. Padgurskas, V. Trush, and R. Proskurnyak // *Coatings*. – 2023. – **13**. – Article number 282. <https://doi.org/10.3390/coatings13020282>
5. *Influence of the functional layer on the operating characteristics of Zr–1% Nb alloy at a temperature of 380°C* / V. S. Trush, V. M. Fedirko, V. M. Voyevodin, P. I. Stoev, A. G. Luk'yachenko, and V. A. Panov // *Materials Science*. – 2021. – **57**, № 2. – P. 234–239. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00537-y>
6. Callister W. D. Jr. and Rethwisch D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. – New York: Wiley, 2018. – 992 p.
7. *Study on the surface microstructure evolution and wear property of bainitic rail steel under dry sliding wear* / Y. Chen, R. Ren, X. Zhao, Ch.Chen, and R. Pan // *Wear*. – 2020. – **448–449**. – Article number 203217. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203217>
8. *Study on anisotropic mechanical properties of cold drawn pearlitic steel wire* / P. B. Ji, L. C. Zhou, X. F. Zhou, F. Fang, and J. Q. Jiang // *Acta Metallurgica Sinica*. – 2018. – **54**, № 4. – P. 494–500. <https://doi.org/10.11900/0412.1961.2017.00274>
9. *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys* / Edit. by F.C. Campbell // *ASM International*. – 2008. – 656 p. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.emea.9781627082518>
10. Kulka M. and Pertek A. *Characterization of complex (B + C + N) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel* // *Applied Surface Science*. – 2003. – **218**, № 1–4. – P. 114–123. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00563-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00563-4)
11. Murali M., Sambathkumar M., and Saravanan M. S. S. *Microstructural and mechanical properties of AA 7075/TiO₂ in situ composites* // *Univers. J. Mater. Sci.* – 2014. – **2**, № 3. – P. 49–53. <https://doi.org/10.13189/ujms.2014.020301>
12. Turpin T., Dulcy J., and Gantois M. *Carbon diffusion and phase transformations during gas carburizing of high-alloyed stainless steels: Experimental study and theoretical modeling* // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2005. – **36**, № 10. – P. 2751–2760. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0271-4>
13. *Surface property enhancement by RE-borosulphurizing on high-carbon steel* / D. Wang, X.-L. Zhang, H.-Y. Zhao, and Y.-D. Li // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. and Proc.* – 2010. – **113**, № 1. – P. 115–119. <https://doi.org/10.5772/intechopen.73592>
14. *Classification and Application of Advanced Composite Materials* / Eds. S. J. Ikhmayies // *Adv. Comp.* / M. Srivastava, A. Srivastava, N. K. Jangid, A. Yadav, Sunidhi // *Adv. in Mat. Res. and Techn.* – Cham: Springer, 2023. – P.1–36. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42731-2_1
15. *Fahlman B. D. Metals. Materials Chemistry*. – Cham: Springer, 2023. – P. 191–289. https://doi.org/10.1007/978-3-031-18784-1_3
16. *Microstructure and mechanical properties of Fe/NbC composite layer prepared by in-situ reaction* / Le Chen, Ji-lin Li, Meng-jun Wang, Jie Zheng, Yao Zhu, Zhuo-lin Liu, and Bing-gui Lü // *China Foundry*. – 2023. – **20**, № 4. – P. 356–364. <https://doi.org/10.1007/s41230-023-3024-3>

17. *Near-surface* layer perforations as precursors to fracture in accumulative roll bonding of a multilayered metal composite // L. V. Semenchenko, R. M. Mier, N. S. Muyanja, and M. J. Demkowicz // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2024. – **55**. – P. 63–72.
<https://doi.org/10.1007/s11661-023-07222-6>
18. *Enhancement* of the tensile strength of titanium/aluminum triple-layer composite panels using steel fiber / C. Guo, Y. Chen, Y. Gao, Y. Liu, Y. Zhou, and J. Wu // *JOM*. – 2023. – **75**. – P. 2897–2908. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05600-w>
19. *Preparation* and wear properties of high-vanadium alloy composite layer / F. Wang, L. Xu, S. Wei, X. Wang, Ch. Chen, and Y. Zhou // *Friction*. – 2022. – **10**. – P. 1166–1179.
<https://doi.org/10.1007/s40544-021-0515-3>
20. *Stetsko A. E. and Stetsko Y. T.* Complex Method of the Composite Nanocoatings Formation / Eds. A. D. Pogrebnjak, V. Novosad // *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering* – Singapore: Springer, 2019. – P. 179–188. https://doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_18
21. *Nondestructive* testing of the state of surfaces damaged by corrosion pitting / B. Rusyn, N. Anufrieva, N. Hrabovska, and V. Ivanyuk // *Materials Science*. – 2014. – **49**, № 4. – P. 516–524. <https://doi.org/10.1007/s11003-014-9644-4>
22. *Stetsko A. E. and Korendiy V. M.* Complex Method of Ni–Co–P Chemical Deposition and Chemical-Thermal Treatment of Boron and Titanium / Eds. O. Fesenko, L. Yatsenko // *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications. NANO 2023. Springer Proceedings in Physics*. – Cham: Springer, 2024. – **253**. – P. 275–285.
https://doi.org/10.1007/978-3-031-67519-5_19
23. *Korendiy V., Kachur O., and Zakharov V.* Development of a control system for a vibratory lapping-polishing machine / *Proc. of 2023 IEEE XXVIII Int. Seminar/Workshop on Direct and Inverse Problems of Electromagnetic and Acoustic Wave Theory (DIPED)*. – 2023. – P. 233–237. <https://doi.org/10.1109/DIPED59408.2023.10269520>

Одержано 25.09.2024