

УДК 612.7.079;620.22

П.В. Кирсенко<sup>1</sup>, Т.В. Лоскутова<sup>1</sup>, В.Ф. Лоскутов<sup>1</sup>, М.І. Хома<sup>2</sup>  
**Фізико-хімічні засади ніобійхромування вуглецевих сталей**

<sup>1</sup>Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут",  
пр. Перемоги, 37, Київ-56, 01056, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні НАН України, пр. Науки, 31, м. Київ, Україна

Визначені хіміко-фізичні умови нанесення на поверхні сталей двокомпонентних покриттів з ніобієм та хромом. Показано можливість використання одержаних теоретичних розрахунків для розробки методів нанесення багатоконпонентних покриттів. **Ключові слова:** термодинаміка, карбіди ніобію та хрому, умови, розрахунок, потенціал, хімізм.

Карбідні покриття, нанесені на поверхню сталей і твердих сплавів [1], вносять вагомий вклад у розв'язанні проблеми підвищення надійності і довговічності деталей машин і інструментів. В роботі [2] показано, що комплексне насичення сталей хромом і ніобієм дозволяє отримати на поверхні сталей дифузійні шари на основі взаємного насичення карбідів цих елементів з високими експлуатаційними властивостями.

Розроблені науковцями кафедри металознавства і термічної обробки НТУУ "КПІ" спосіб нанесення карбідних покриттів дозволяє усунути недоліки відомих способів і, зокрема, запобігти утворенню знеуглецьованих зон під дифузійним шаром, підвищує активність газової фази і швидкість росту карбідних фаз за рахунок послідовного здійснення в замкнутому реакційному просторі неізотермічної цементації і дифузійної металізації. Разом з тим він є простим з технологічної точки зору і не потребує застосування коштовного устаткування, що забезпечило йому застосування в промисловості.

Розробці способу ніобійхромування сталей передувало визначення найбільш ймовірних реакцій карбідоутворення в

дифузійному шарі при введенні в реакційну камеру вихідних реагентів, в якості яких використовують порошки ніобію, хрому, подрібненого деревного вугілля та чотирьоххлористого вуглецю.

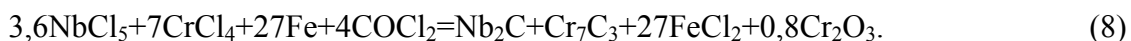
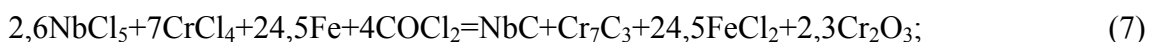
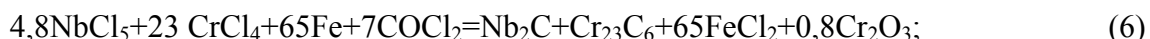
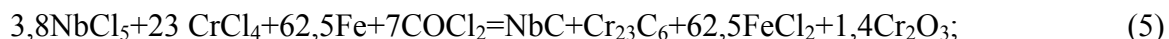
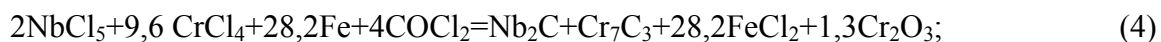
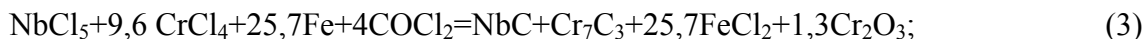
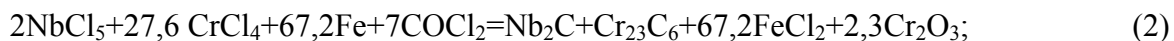
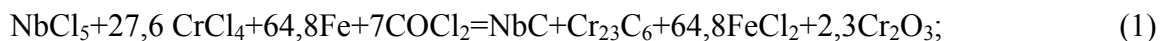
З огляду на будову зовнішніх електронних оболонок атомів ніобію і хрому, а також найбільш характерний ступінь їхнього окислювання, при взаємодії цих металів з хлором у реакційному просторі варто очікувати утворення таких стабільних сполук:  $NbCl_5$ ,  $CrCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $CrCl_4$ .

Введений у реакційний простір чотирьоххлористий вуглець навіть при високих температурах процесу (1273-1323K) має низький ступінь дисоціації [3]. Проте в присутності деревного вугілля, яке входить до складу вихідних реагентів, і кисню повітря, що знаходиться в реакційному просторі, він перетворюється у сполуку  $COCl_2$ , ступінь дисоціації якої вже при температурі 1073K досягає 100% [3]. Також відомо [1,4], що при заданих умовах протікання процесу інтезу карбідних фаз при дифузійному насиченні сталей перехідними металами можливе їх осадження в присутності вуглецю, його

оксиду та  $\text{COCl}_2$ .

Нами було показано, що найбільшу ймовірність протікання мають реакції карбідоутворення при наявності в

реакційному просторі  $\text{COCl}_2$ [4]. З огляду на вищевикладене, були передбачені наступні можливі реакції карбідоутворення в процесі насичення сталей ніобієм і хромом:



Виявлення з їх числа переважаючих, встановлення ймовірності очікуваного масообміну і його направленості проводилось за допомогою термодинамічного аналізу [1,5]. Основним параметром, який визначає рівновагу в системі і здатність хімічної реакції до її протікання при певних умовах протікання процесу є величина зміни термодинамічного потенціалу  $\Delta G_T^\circ$ , значення якої обчислюється за відомою формулою

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ,$$

де  $\Delta H_{298}^\circ$  - зміна ентальпії,

$\Delta S_{298}^\circ$  - зміна ентропії вихідних і кінцевих продуктів реакції в стандартному стані.

Значення величин  $\Delta H_{298}^\circ$ ,  $\Delta S_{298}^\circ$  обчислені і представлені в роботі[5].

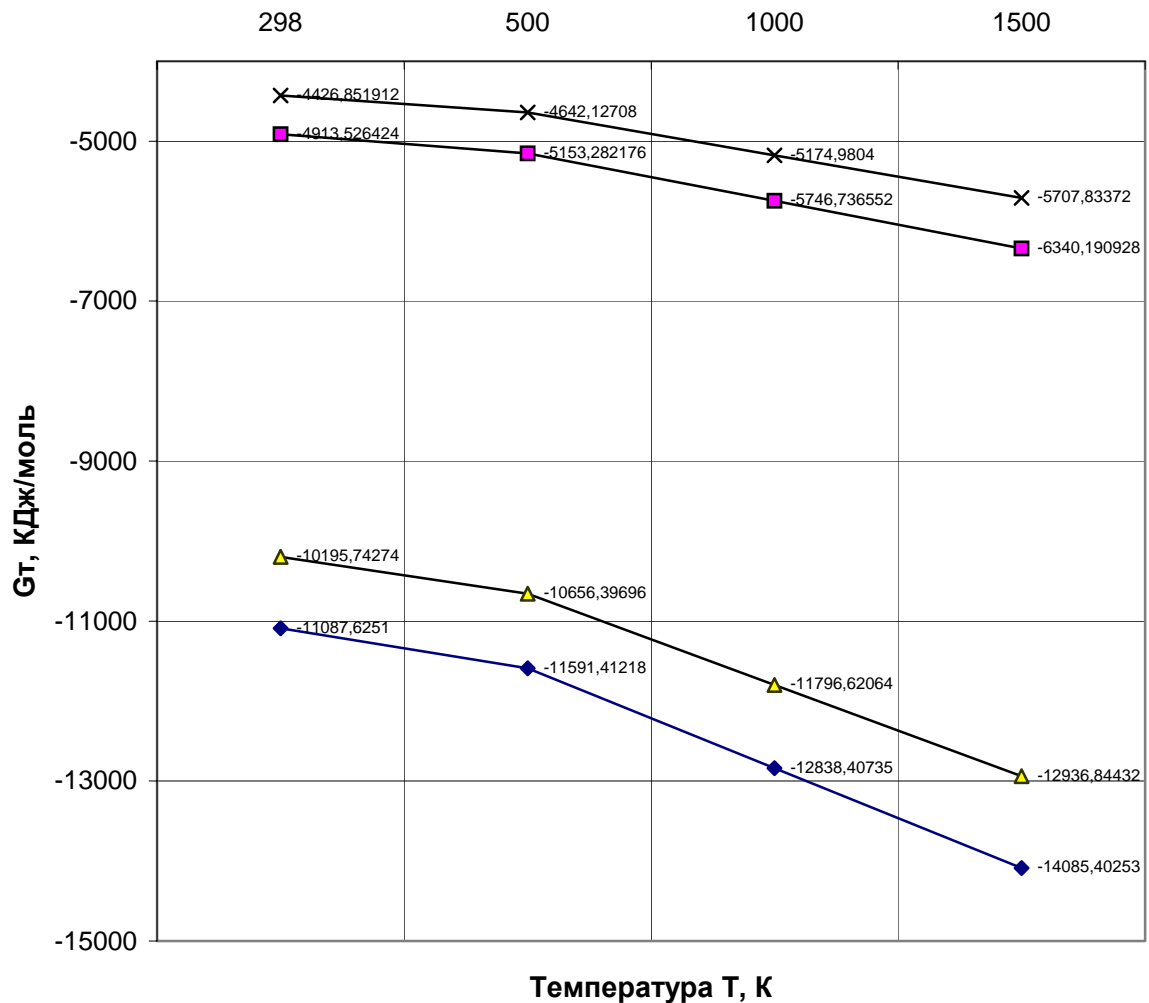
Результати розрахунків запропонованих нами хімічних реакцій карбідоутворення подані на малюнку і у таблиці.

Слід зауважити, що нами були розраховані аналогічні хімічні реакції карбідоутворення при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом в присутності в реакційному просторі хлоридів ніобію  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{COCl}_2$  і хрому  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ . Як показали розрахунки, усі ці реакції можуть мати місце, хоча термодинамічна ймовірність їх протікання виявляється значно нижчою за вищепредставлені в таблиці та на рисунку. Аналіз цих даних показує, що при комплексному насиченні сталей ніобієм і хромом найбільш ймовірними являються ті реакції карбідоутворення, в результаті яких дифузійний шар складається з двох зон відповідно на основі карбіду ніобію і

Таблиця.

Значення вільної енергії утворення карбідів ніобію і хрому при різних температурах.

Номер реакції	$\Delta G$ , КДж/моль при Т,К			
	298	500	1000	1500
1	-11002,74011	-11496,77846	-12719,64033	-13942,50219
3	-4797,14428	-5029,025744	-5602,995232	-6176,960536
5	-10079,36478	-10532,14471	-11652,87932	-12773,61811
7	-4310,469768	-4517,874832	-5031,23908	-5544,607512



**Рис. 1.** Залежність вільної енергії утворення карбідів ніобію і хрому від температури.

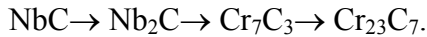
карбіду хрому. При цьому термодинамічна ймовірність утворення в шарі карбідів ніобію NbC і Nb<sub>2</sub>C практично рівнозначне, а ймовірність утворення карбіду хрому Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> виявляється значно вищою, ніж карбіду Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. В продуктах реакцій одночасно появляються як оксид хрому Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так і оксид ніобію Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Результати проведеного теоретичного дослідження узгоджуються з експериментальними даними роботи [2]. При комплексному насиченні ніобієм і хромом на поверхні сталей з вмістом вуглецю від 0,2 до 1,2% за масою при температурі процесу 1373K і часі витримки 4 години утворюється дифузійний шар товщиною 10...20мкм. Даний шар

складається із внутрішньої зони товщиною 2...7 мкм на основі карбіду Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. І зовнішньої, товщиною 8...13 мкм на основі карбіду NbC. Дослідження показали, що в карбіді ніобію розчиняється до 2,5% хрому, а в карбіді хрому – всього 0,23% ніобію за масою. Це супроводжується незначним зниженням мікротвердості карбіду ніобію на 2500 МПа при зменшенні на 37% мікропористості і на 11% мікрокрихкості.

Отже, встановлені ймовірні реакції карбідоутворення при комплексному насиченні сталі ніобієм і хромом та термодинамічна ймовірність формування карбідів ніобію і хрому, яка підвищується з температурою процесу, і формування карбідних фаз на поверхні заліза, яке

зростає з часом в послідовності



- [1] В.Ф.Лоскутов, В.Г.Хижняк, Ю.А.Куницкий, М.В.Киндрачук. *Диффузионные карбидные покрытия*. Техника. 168 с. (1991).
- [2] В.Ф.Лоскутов, М.М.Бобіна, Т.В.Лоскутова. Властивості покриттів на основі карбіду ніобію, легovanого хромом // *Металознавство та обробка металів*. **3-4**, С.66-68 (1997).
- [3] И.С.Морозов. *Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов*. – М.: Наука., 250 с. (1966).
- [4] Лю Чжиго, Т.В.Лоскутова, В.Г.Хижняк, В.Ф.Лоскутов. Хімізм і термодинаміка процесу одержання карбідів ніобію на залізі і сталях // *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*, **4**. С.77-79 (2000).
- [5] С.Болгар, А.Г.Турчанин, В.В.Фесенко. *Термодинамические свойства карбидов*. – Киев: Наукова думка, 277 с. (1973).

P.V. Kirsenko<sup>1</sup>, T.V. Loskutova<sup>1</sup>, V.F. Loskutov<sup>1</sup>, M.I.Khoma<sup>2</sup>

### **The chemical-physical conditions of niobi-chromizing by carbon steels**

<sup>1</sup>National Technical University "Kyiv Polytechnical Institute", Pobedy Av., 37, Kyiv-56, 01056, Ukraine,  
tel: /044/ 441-19-64

<sup>2</sup>Institute of Surface Chemistry NAS Ukraine, Nauki Av., 31, Kyiv

The chemical-physical condition of deposition for steel's surface of twocomponent coatings by sympathy with niobium and chromium. The possibility of application the theoretical calculation for elaboration of disposition's ways of multicomponent coatings is shown.