

УДК 621.785

М.М. Бобіна, Т.В. Лоскутова, В.Ф. Лоскутов  
**Підбір раціонального складу вихідних реагентів при  
ніобіюванні вуглецевих сталей**

*Національний технічний Університет України "Київський політехнічний інститут"  
м. Київ, пр. Перемоги, 37,*

В роботі встановлено раціональні складі вихідних реагентів для утворення на поверхні вуглецевих сталей покриттів на основі карбідів ніобію.

Показано, що на всіх вуглецевих сталях за запропонованим методом можуть бути отримані карбідні покриття на основі карбідів ніобію, що складають з двох зон: внутрішньої – NbC та зовнішньої – Nb<sub>2</sub>C. Звільнитися від фази Nb<sub>2</sub>C, що має нижчу мікротвердість та більш крихка, можливо шляхом збільшення карбюризатору в насичуючій суміші, але при цьому знижується товщина та мікротвердість фази NbC і зростає її крихкість.

**Ключові слова:** насичуюча суміш, карбід ніобію, вуглецева сталь, покриття, властивості.

*Стаття постуила до редакції 2.09.2002; прийнята до друку 23.09.2002*

## I. Вступ

Отримання карбідних покриттів із газової фази на поверхні сталей та твердих сплавів – найбільш перспективний спосіб підвищення надійності та довговічності деталей машин та інструменту [2].

Мета даної роботи – встановлення раціональних складів вихідних реагентів для утворення на поверхні вуглецевих сталей покриттів на основі карбідів ніобію.

## II. Матеріали та методика досліджень

Відомо, що склад, структура та властивості дифузійних шарів в значній мірі визначаються насичуючими середовищами, що використовують для утворення активної газової фази.

З метою утворення активної газової фази під час нанесення покриттів на основі карбідів ніобію використовували порошок Nb, чотирихлористий вуглець та карбюризатор. Вплив складу вихідних реагентів визначали змінюючи їх кількість в насичуючій суміші. Критеріями при підбиранні раціонального складу вихідних реагентів були товщина, мікротвердість та мікрокрихкість шарів, що отримували, а також їх якість.

Покриття на основі карбідів ніобію наносили при зниженому тиску 10<sup>-1</sup> мм.рт.ст. при температурі процесу 1050 °С впродовж 2 годин. Саме такий режим рекомендований в роботах [1] як раціо-

нальний. Насиченню піддавали зразки з вуглецевих сталей 20, 45, У8А, У10А, У12А та з технічного заліза.

## III. Результати досліджень та їх обговорення

Встановлено, що раціональною кількістю порошку Nb в складі вихідних реагентів є 0,03 кг/м<sup>2</sup>. За умови меншої витрати металізатора утворюється мала кількість хлоридів в газовій фазі, що виявляється недостатнім для протікання карбідоутворюючих реакцій та не дозволяє отримати суцільні якісні шари. Це, в свою чергу, викликає в реакційному просторі надмір вільного хлору, який активно взаємодіє з поверхнею зразків та камери роз'їдаючи їх. Збільшення витрати металізатора економічно не вигідно, тому що не призводить до його повного використання, а повторне введення порошку в реакційний простір небажане через забруднення його продуктами хімічних реакцій, що протікають під час процесу.

Вміст чотиріхлористого вуглецю в насичуючій суміші змінювали в межах від 1·10<sup>-3</sup> л/м<sup>3</sup>. Якщо CCl<sub>4</sub> ввести в реакційний простір при температурі насичення, він розкладається з утворенням атомарного вуглецю та хлору. Хлор та вуглець з киснем, який присутній в малій кількості в камері, об'єднуються в сполуку COCl<sub>2</sub>. Саме хлор та COCl<sub>2</sub> взаємодіють з порошком ніобію та утворюють

хлориди металу, які є транспортерами ніобію до поверхні зразків. Вуглець, який адсорбується поверхнею сталі, що насичують, приймає участь в утворенні карбідних шарів.

При прийнятих умовах ведення процесу отримано дифузійний шар, який складається з фаз NbC та Nb<sub>2</sub>C. Загальна товщина цього шару має експериментальну залежність від кількості введеного чотирехлористого вуглецю, а максимум товщини залежить від вмісту вуглецю в сталі. Чим більше концентрація в останній, тим менше потрібно CCl<sub>4</sub> для досягнення оптимальної товщини (таблиця 1).

приведені в літературі [3], що пояснюється нестачею вуглецю в цій фазі, в порівнянні з приведеною в літературі. Мікротвердість фази Nb<sub>2</sub>C на всіх марках сталі була однаковою – 18,0 ГПа.

На технічному залізі, яке містить 0,03 % C, карбідна фаза в прийнятих умовах зовсім не утворювалася. Як встановлено рентгеноструктурним аналізом дифузійний шар представляє собою інтерметалід Fe<sub>2</sub>Nb та твердий розчин ніобію в залізі.

Приведена товщина дифузійних шарів з карбідів ніобію на сталях, особливо на середньо- та низьковуглецевих, є недостатньою для підвищення експлуа-

**Таблиця 1**

Зміна кількісного співвідношення фазових складових дифузійного шару.

Вміст вуглецю в сталі, %	Оптимальна кількість CCl <sub>4</sub>	Товщина, мкм			Мікротвердість, ГПа	
		Загальна	NbC	Nb <sub>2</sub> C	NbC	Nb <sub>2</sub> C
0,2	0,009-0,012	5,0	2,0	2,2	16,5	18,0
0,45	0,009-0,012	6,5	5,0	1,5	19,5	18,0
0,8	0,07-0,01	7,5	4,3	3,2	20,0	18,0
1,0	0,007-0,01	9,0	5,0	4,0	21,0	18,0
1,2	0,007-0,01	9,0	5,5	3,5	21,0	18,0

Подальше збільшення витрати CCl<sub>4</sub> призводить до зменшення товщини шару за рахунок взаємодії його з надмірним вільним хлором. Це супроводжується також зміною кількісного співвідношення фазових складових, що входять до складу шару, зростає кількість фази Nb<sub>2</sub>C при одночасному зменшенні фази NbC (таблиця 1).

Низьковуглецева фаза Nb<sub>2</sub>C утворюється за даних умов процесу внаслідок недостатньої науглецьовуючої здатності активної газової фази.

таційних властивостей виробів.

Для інтенсифікації процесу формування карбідів на поверхні сталей необхідно додатково збільшити термодинамічну активність вуглецю, що розчиняється в аустеніті. При використанні даного способу нанесення карбідних покриттів це може бути досягнуто за рахунок збільшення вуглецю в аустеніті, а це, в свою чергу, шляхом підвищення науглецьовуючої здатності активної газової фази.

В якості вуглецьмістячих домішок використовув-

**Таблиця 2**

Залежність товщини шару від кількості карбюризатору при оптимальній витраті CCl<sub>4</sub>

Марка сталі	Витрати карбюризатору, кг/м <sup>3</sup>	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа		Мікротвердість, ГПа		Мікротвердість, ГПа	
			NbC	Nb <sub>2</sub> C	NbC	Nb <sub>2</sub> C	NbC	Nb <sub>2</sub> C
Технічне залізо	0,009	-	19,0	-	-	-	-	-
Сталь 20	0,007-0,009	7,0	19,0	17,5	0,25	-	-	-
Сталь 45	0,007-0,009	7,2	22,0	17,5	0,3	-	-	-
У8А	0,005-0,007	8,8	24,0	17,5	0,34	-	-	-
У10А	0,005-0,007	9,0	24,5	17,5	0,4	0,8	0,8	0,8
У12А	0,005-0,007	9,2	24,5	17,5	0,42	0,8	0,8	0,8

Карбідний шар в основному утворюється тільки за рахунок вуглецю матриці. Наявність надмірної кількості хлоридів ніобію, що транспортують атоми металу до насичуваної поверхні при відносній нестачі вуглецю стримує ріст монокарбиду NbC.

Мікротвердість фази NbC при таких умовах ведення процесу не досягає таких значень, які

вали карбюризатор, що містить деревне вугілля, солі ВаСО<sub>3</sub> та СаСО<sub>3</sub>.

Залежність товщини шару від кількості карбюризатору, що вводили в реакційний простір, при оптимальній витраті CCl<sub>4</sub> представлено в таблиці 2.

Встановлено, що збільшення кількості вуглецю в

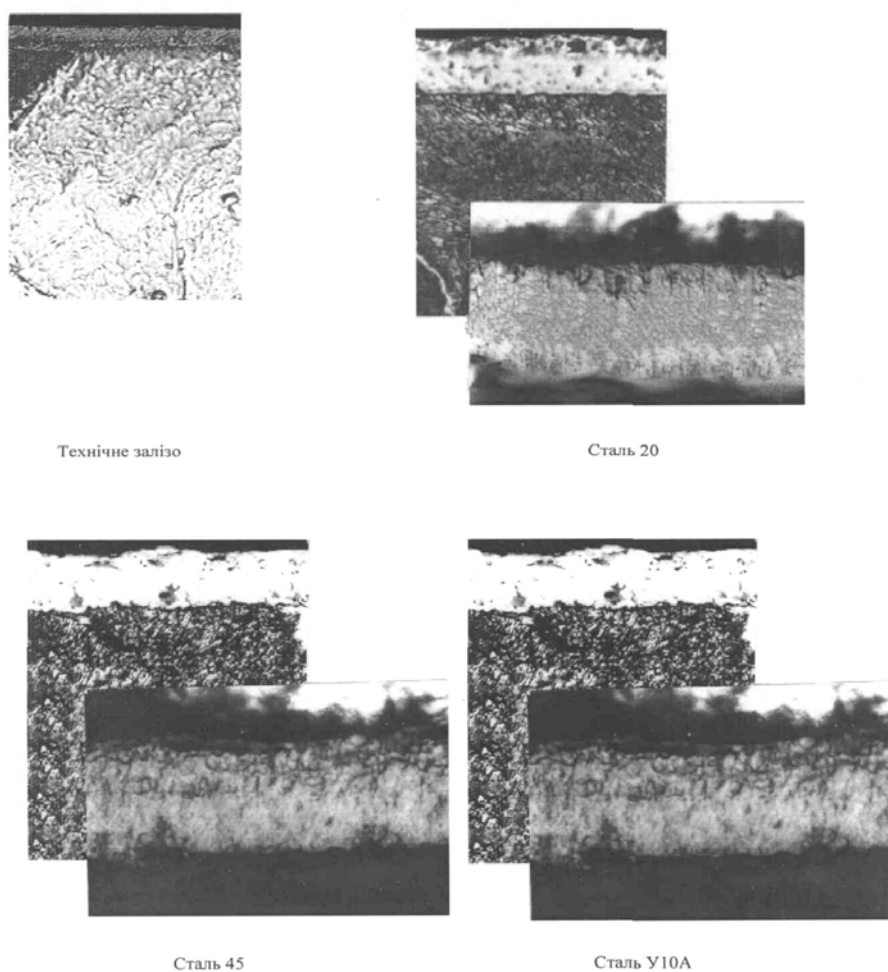
реакційному просторі супроводжується зменшенням товщини дифузійного шару на основі карбідів ніобію на високовуглецевих сталях У10А, У12А. Це пов'язане з тим, що інтенсивне утворення на поверхні цих сталей щільного карбідного шару ускладнює в подальшому проникнення додаткових порцій ніобію вглиб матриці.

На поверхні технічного заліза карбідний шар вдалося зафіксувати лише при введенні в реакційний простір більш ніж  $0,007 \text{ кг/м}^2$  карбюризатору. При цьому, безпосередньо під карбідним шаром розташовується зона інтерметаліду  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  з мікротвердістю 5,5-6,5 ГПа (фото рис. 1). Підвищен-

фазою інтерметаліду спостерігається тільки при веденні процесу без домішок карбюризатору. Введення карбюризатору в кількості навіть  $0,001 \text{ кг/м}^2$  повністю усуває можливість утворення інтерметаліду (рис. 1, фото).

Карбідні шари, що утворюються на сталях 45, У8А, У10А, У12А складаються з двох зон, між якими проглядається границя розділу (рис.1, фото). Рентгеноструктурно встановлено, що з внутрішньої сторони розташована зона складу  $\text{NbC}$ , а з зовнішньої зона карбіду типу  $\text{Nb}_2\text{C}$ .

Кількість карбюризатору, що вводять в реакційний простір впливає на співвідношення товщини фаз



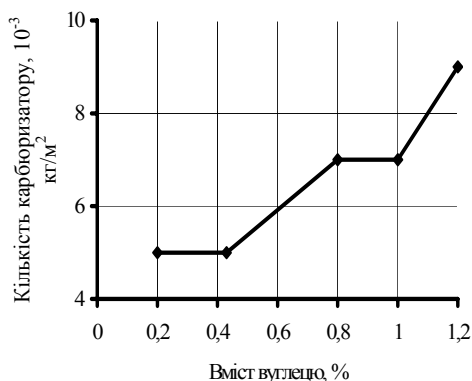
**Рис. 1.** Мікроструктури дифузійних шарів на основі карбідів ніобію ( $T = 1373 \text{ K}$ ,  $x 800$ ,  $x 1500$ ).

ня в складі насичуючої суміші вмісту карбюризатору сприяє одночасному збільшенню товщини карбідного шару та зменшенню зони інтерметаліду  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ . Утворення інтерметаліду  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  на технічному залізі пов'язане з браком вуглецю в ньому навіть незважаючи на додаткове збільшення його кількості в процесі цементації за рахунок введеного карбюризатору. На технічному залізі зона інтерметаліду утворювалася за любых умов ведення процесу.

Під час нанесення дифузійних шарів на основі карбідів Nb на сталь 20 виникнення під карбідною

на основі вказаних карбідів. Встановлено, що підвищення кількості карбюризатору в реакційному просторі призводить до зменшення зони фази  $\text{Nb}_2\text{C}$ , визначається вмістом вуглецю в сталі і зростає з його збільшенням (рис. 2). Це можна пояснити тим, що при нанесенні дифузійних шарів на основі карбідів ніобію на поверхню високовуглецевих сталей в перші хвилини утворюється шар карбідів товщиною 4-5 мкм. Виникнення шару такої значної товщини утруднює просування по його перерізу атомів ніобію та вуглецю. Додаткові порції адсорбованого поверхнею карбіду  $\text{NbC}$  атомів ніобію взаємодіють

тільки з вуглецем активної газової фази. В початковий момент на поверхні сталі нарівні з NbC утворюється порівняно тонкий шар фази Nb<sub>2</sub>C, який надалі, завдяки проникненню вглиб її вуглецю перетворюється в фазу NbC. Саме тому виявляється доцільним збільшити кількість карбюризатора в складі вихідних реагентів.



**Рис. 2.** Вплив вмісту вуглецю в сталі на кількість карбюризатора в насичуючій суміші, яке необхідне для повного зникнення фази Nb<sub>2</sub>C.

Під час нанесення карбідних шарів на поверхню середньо- та низьковуглецевих сталей з початку утворюється порівняно тонкий шар фази NbC, в основному за рахунок вуглецю матриці. Цей шар перешкоджає просуванню атомів ніобію та вуглецю вглиб сталі, що насичують, але в значно меншій мірі, чим ще спостерігається під час формування шарів на високовуглецевих матеріалах. Подальший ріст фази Nb<sub>2</sub>C, певно, можна пов'язати з тим, що для її утворення вуглець постачається з двох джерел: з газової фази та з навууглецевої матриці сталі, яку обробляють. Враховуючи вплив другого фактора, можна очікувати зменшення кількості карбюризатора, який вводять в реакційний простір, необхідно для повного зникнення шару Nb<sub>2</sub>C при нанесенні покриттів з карбідів ніобію на середньо - та низьковуглецеві сталі в порівнянні з високовуглецевими.

Залежність мікротвердості дифузійних шарів карбиду ніобію NbC від кількості карбюризатора, що

вводять в реакційний простір на сталях У8А, У10А, У12А має максимум, що відповідає введенню 0,0067 кг/м<sup>2</sup> карбюризатора. Як менша, так і більша кількість його в насичуючій суміші викликає зменшення значень мікротвердості. Це обумовлено зміною складу карбідної фази в області їх гомогенності [3] по мірі зміни концентрації вуглецю в активній газовій фазі.

На сталях 20 та 45 мікротвердість постійно зростає зі збільшенням карбюризатора в насичуючій суміші. Це може бути обумовлено взаємним впливом вуглецю та заліза, яке розчиняється в покриттях, нанесених на ці сталі в кількості 0,5 % мас.

Мікрокрихкість шарів на основі карбиду NbC зростає у міру підвищення концентрації вуглецю в матеріалі, що оброблюють, та в активній газовій фазі. Це можливо пояснити збільшенням вмісту вуглецю в карбідній фазі, і, як слідство, ростом долі сил взаємодії направлено зв'язку Ме-С в порівнянні з ненаправленим Ме-Ме, який обумовлює зниження мікрокрихкості.

Слід зазначити, що на товщину покриттів, які отримували на всіх досліджуваних марках сталей впливає температура, при якій вводили чотирихлористий вуглець у реакційний простір. Показано, що оптимальною температурою введення CCl<sub>4</sub> є 400 °C. При цьому значно знижується ступінь карбідизації металізатора та полегшується утворення хлоридів ніобію.

## IV. Висновки

Виходячи з вищесказаного, можна зробити такий висновок: на всіх вуглецевих сталях згідно запропонованого методу, можуть бути отримані карбідні покриття на основі Nb, що складають з двох фаз: NbC та Nb<sub>2</sub>C. Звільнитися від фази Nb<sub>2</sub>C, яка має нижчу мікротвердість та більшу крихкість, можливо шляхом збільшення карбюризатора в насичуючій суміші, але при цьому знижується мікротвердість фази NbC і зростає її крихкість. До того ж зменшується товщина покриття.

Можуть бути запропоновані такі оптимальні склади насичуючих сумішей (таблиця 3).

**Таблиця 3**

Марка сталі	Витрати вихідних реагентів			Температура вводу CCl <sub>4</sub> , °C
	Порошок ніобію, кг/м <sup>2</sup>	Карбюризатор, кг/м <sup>2</sup>	CCl <sub>4</sub> , л/м <sup>2</sup>	
Технічне залізо	0,03	0,009	0,016-0,017	400
Сталі 20,45	0,03	0,007-0,009	0,009-0,012	400
Сталі У8А, У10А, У12А	0,03	0,005-0,007	0,007-0,010	400

- [1] В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницкий, М.В. Киндрачук. *Диффузионные карбидные покрытия*. К.: Техника, С. 168 (1991).
- [2] А.Н. Минкевич. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов*. М.: Машиностроение, С. 331 (1965).
- [3] Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхья, В.С. Нешпор. *Физическое материаловедение карбидов*. К.: Наук. думка, С. 455 (1974).

M.M. Bobina, T.V. Loscutova, V.F. Loscutov

## **Selection of rational structure of initial reagents during the process of carbonaceous steels**

*National technical university Ukraine „KPI”  
Pr. Peremogy, 36, Kiev, 03056, Ukraine*

In work for formation rational structures of initial reagents are established on surfaces carbonaceous steels coverings on a basis of carbide's niobium.

It is shown, that on all carbonaceous steels on the offered method may be received carbide's coverings on a basis of carbide's niobium which consist of two zones: internal - NbC and external - Nb<sub>2</sub>C. To get rid of phase Nb<sub>2</sub>C that has smaller microhardness and more fragile, it is possible by increase of the contents carburizer in sating environment, however thus thickness and microhardness of phase NbC is reduced and its fragility is increased.