

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології електрохімічних виробництв

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ О.В. Лінючева

«__» ____ 05 _____ 2018__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

**на тему: «Підвищення експлуатаційних властивостей вуглецевих сталей
шляхом нанесення дифузійного покриття за участю Ti, Cr, Al»**

Виконала: студентка VI курсу, групи ХЕ-61м
(шифр групи)

Кобернік Неля Анатоліївна

_____ (підпис)

Науковий керівник доц., к.т.н. Косогін О.В.
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

_____ (підпис)

Консультант: проф., к.х.н. Погребова І.С.
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

_____ (підпис)

Рецензент доц., к.х.н. Прокоф'єва Г.М.
(вчені ступінь та звання, прізвище, ініціали)

_____ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з
праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент (ка) _____
(підпис)

Київ – 2018 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології електрохімічних виробництв

Рівень вищої освіти—другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою
Спеціальність (спеціалізація) – 161 Хімічні технології та інженерія
(Енергоефективна технічна електрохімія та захист металів від корозії)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ **О.В.Лінючева**

«__»__05_____2018__ р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту

Кобернік Нелі Анатоліївні

1. Тема дисертації «Підвищення експлуатаційних властивостей вуглецевих сталей шляхом нанесення дифузійного покриття за участю Ti, Cr, Al», науковий керівник дисертації **Косогін Олексій Володимирович к.т.н., доц.**, затверджені наказом по університету від «_23_»__04_____2018_р. №_1208-с_____
2. Термін подання студентом дисертації _____
3. Об'єкт дослідження: корозійна стійкість та захисні властивості титаноалітованого та хромотитаноалітованого покриттів у різних агресивних середовищах.
4. Предмет дослідження: корозійна та електрохімічна поведінка сталі з досліджуваними покриттями
5. Перелік завдань, які потрібно розробити:
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу
7. Орієнтовний перелік публікацій: XIV Міжнародний конференції з проблем корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів «Корозія-2018»; XI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1.Літературний огляд 2.Матеріали та методика досліджень 3.Експериментальна частина 4.Розробка стартап проекту	Погребова І.С,к.х.н., професор		
2.4 Нанесення дифузійних покриттів з порошкових сумішей 2.5 Визначення складу, структури та фізико-хімічних властивостей покриттів	Лоскутова Т.В. к.т.н. доцент		

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Обґрунтування теми магістерської дисертації		
2	Збір та розгляд літературних даних		
3	Розробка методики експерименту		
4	Мікроструктурний аналіз		
5	Проведення корозійних випробування		
6	Проведення електрохімічних досліджень		
7	Узагальнення отриманих результатів		
8	Оформлення магістерської дисертації		

Студент

Кобернік Н.А.

Науковий керівник дисертації

Косогін О.В.

Реферат

Магістерська дисертація Кобернік Н.А. на тему «Підвищення експлуатаційних властивостей вуглецевих сталей шляхом нанесення дифузійного покриття за участю Ti, Cr, Al» – К: НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського», 2018, 93 с, рисунків 22, таблиць 26, літературних джерел – 41.

Отримано дифузійні покриття, що містили титан, хром та алюміній, що було отримано порошковим та газовим методами на кафедрі МТО інженерно-фізичного факультету КПІ ім. І. Сікорського сумісно з її співробітниками. Було досліджено корозійну стійкість отриманих покриттів у розчинах 10% CH_3COOH , 10% HOOC-COOH , 20% HNO_3 , 5% H_2SO_4 кислот, змазуючо-охолоджуюча рідина (ЗОР) Досліджено вплив інгібіторів на отримані покриття у розчині 5% H_2SO_4 .

Встановлено, що досліджені в роботі титаналітовані та хромотитаноалітовані покриття перспективно у використовувати у металургійних виробництвах. Виявлено, що отримані покриття проявляють високі захисні властивості у розчинах нітратної, про свідчать результати результати корозійних випробувань, а дослідженні інгібітори здатні підвищити корозійну стійкість покриття.

Ключові слова: корозія, комплексні дифузійні покриття, поляризаційна крива, пасивна плівка, потенціал корозії.

Abstract

Master dissertation Kobernik N.A. on the theme "Improvement of operational properties of carbon steels by diffusion coating application involving Ti, Cr, Al" - K: NTUU "Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute", 2018, p 93, Fig.22 , Tables 26, literature - 41.

The diffusion coatings containing titanium, chromium and aluminum were obtained, obtained by powder and gas methods, at the department of the MTO of engineering and physical faculty of KPI im. I. Sikorsky together with its employees. The corrosion resistance of the resulting coatings in solutions of 10% CH₃COOH, 10% HOOC-COOH, 20% HNO₃, 5% H₂SO₄ acids was investigated. The influence of inhibitors on the obtained coatings in a solution of 5% H₂SO₄ has been investigated.

It has been established that the titanized and chromotopy-aluminized coatings investigated in the work are promising to be used in metallurgical industries. It was revealed that the obtained coatings exhibit high protective properties in solutions of nitrate, as evidenced by the results of corrosion tests, and the study inhibitors are able to increase the corrosion resistance of the coating.

Keywords: corrosion, complex diffusion coatings, polarization curve, passive film, corrosion potential.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	10
1.1 Проблема захисту металів від корозії	10
1.2 Корозійна стійкість вуглецевих сталей.....	12
1.3 Корозія у різних агресивних середовищах	14
1.4 Термодифузійні покриття як антикорозійних захист	17
1.5. Багатокомпонентні дифузійні покриття	22
1.5.1. Хромалітування.....	22
1.5.2.Титаноалітування	23
1.5.3.Хромотитаноалітування	24
1.6 Хімізм та термодинаміка процесу титаноалітування сталей	26
1.7 Інгібіторний захист металів від корозії	27
1.8. Комбінований захист вуглецевих сталей дифузійними покриттями та інгібіторами.....	29
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ.....	32
2.1. Матеріали дослідження	32
2.2 Методика дослідження	34
2.3 Установка для нанесення дифузійних покриттів з газової фази	34
2.4 Нанесення дифузійних покриттів з порошкових сумішей	37
2.5 Визначення складу, структури та фізико-хімічних властивостей покриттів	38
2.6 Методи визначення корозійної та електрохімічної поведінки досліджуваних металів та дифузійних покриттів	40
2.6.1 Визначення корозійної стійкості	40
2.6.2. Методика зняття поляризаційних кривих	42
2.7 Визначення жаростійкості.....	46
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	47

3.1 Структура, фазовий та хімічний склад покриттів, отриманих хромтитаноалітуванням та титаналітуванням сталі У8А	47
3.1.1 Мікротвердість дифузійних покриттів	55
3.2. Жаростійкість карбідних покриттів	56
3.3 Електрохімічна поведінка досліджуваних покриттів у різних агресивних середовищах.....	63
3.4 Корозійна стійкість властивості дифузійних покриттів у водних агресивних середовищах	67
3.5 Інгібіторний захист титаналітованого покриття на сталі У8А та вуглецевих сталей	73
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ	76
ВИСНОВКИ.....	87
РЕКОМЕНДАЦІЇ ПО ПРАКТИЧНОМУ ВИКОРИСТАННЮ.....	89
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	90

ВСТУП

У сучасному світі захист металів від корозії є однією із провідних проблем для більшості країн світу, особливо це стосується тих, які мають великий металофонд. Ця проблема веде до важких наслідків для будь-якої держави, а саме: завдання шкоди економіці, ускладнення збереження природних ресурсів та раціональність їх використання, спричинення забруднення навколишнього середовища та ін. Тож вирішення проблеми підвищення експлуатаційних властивостей металів має велике значення і є одним з найважливіших завдань, адже дасть можливість скоротити витрати металу, знизити простій обладнання та збільшити продуктивність роботи, а отже забезпечить збереження енергетичних та матеріальних ресурсів [1].

Так як проблема корозії металів не є вирішеною до кінця у промисловості відбувається сповільнення технічного процесу. Варто відзначити, що дію навколишнього середовища неможливо усунути, а отже можливе лише уповільнення руйнування. Знаходження нових методів захисту металів дає можливість збільшити надійність матеріалів та металевих конструкцій, а також розширити області їх використання. Створення нових покриттів, які мають вдосконалені фізико-хімічні та фізико-механічні властивості є одним з провідних напрямків у розробці методів захисту металів від корозії [1-2]. Адже на сьогодні корозійностійкі сталі і сплави є важливим класом конструкційних матеріалів, які знайшли широке використання у різних галузях промисловості.

Підвищення експлуатаційних характеристик виробів зі сталей можливе при хіміко-термічній обробці (ХТО), що спричиняє зміну фазового, хімічного складу, структури та властивостей поверхневих зон [3]. Високий інтерес викликають багатокomпонентні хромотитаналітовані покриття, для кожного компоненту якого є характерними певні властивості.

Так, для підвищення жаростійкості сталей і сплавів використовують насичення їх поверхні алюмінієм, хромом або їх комплексом, високою мікротвердістю володіють покриття на основі TiC, TiN [4]. в області розробки нових покриттів на сталях, із вдосконаленими властивостями мають велике значення, ними займаються співробітники кафедри металознавства та термічної обробки металів інженерно-фізичного факультету КПІ імені Ігоря Сікорського.

На кафедрі технології електрохімічних виробництв хіміко-технологічного факультету КПІ імені Ігоря Сікорського нами було досліджено корозійну стійкість, та електрохімічну поведінку досліджуваних покриттів, а також ефективність дії інгібіторів корозії, розроблених кафедрою.

Актуальність теми: сучасні матеріали працюють в жорстких умовах одночасної дії механічних навантажень, підвищених температур, агресивних середовищ і тому повинні мати комплексні захисні властивості.

Мета роботи: підвищення експлуатаційних властивостей вуглецевої сталі У8А шляхом нанесення комплексних титаноалітованих та хромотитаноалітованих дифузійних покриттів, а також дослідження дії інгібіторів на їх захисні властивості.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Проблема захисту металів від корозії

Корозія металів – це руйнування металів і сплавів, що відбувається в результаті їх хімічної або електрохімічної взаємодії з навколишнім середовищем і супроводжується зміною їх фізико-хімічних властивостей [1].

Корозійні процеси проходять на межі поділу метал-середовище, тобто реакцій, що перебігають на межі поділу двох фаз. В результаті будь-якого корозійного процесу відбувається перехід атомів металу із металічної ґратки в іонний стан, тобто утворення, здатних до розчинення оксидів, гідроксидів, або більш складних комплексних сполук металу. Найбільш поширеними типами корозії є корозія, що перебігає за електрохімічним механізмом.

Металофонд світу завжди постійно збільшується, тож необхідність у захисті металів завжди є актуальною. Розробка нових ефективних методів захисту від корозії посідає провідне місце у промисловості, що пов'язано із рядом наслідків, які несе за собою руйнування металу. Найочевидніша проблема, яка виникає це втрата металу, що призводить до простоювання обладнання, довготривалості ремонту, необхідності закупки нових деталей та машин, крім цього відбувається забруднення кінцевої продукції продуктами корозії, тобто знижується якість, а отже виробництво несе великі фінансові втрати, окрім тих, що пов'язані безпосередньо з вище вказаними. Не можна також не забувати про можливі аварії на виробництві, які можуть привести до серйозних наслідків.

У наш час, коли наука і техніка розвивається з надзвичайною швидкістю, екологічна безпека, набуває все більшого значення, і все більше підприємств намагаються йти в ногу з часом та зменшувати кількість шкідливих викидів у

навколишнє середовище. Зменшення кількості кородуючих матеріалів, та продуктів їх корозії сприяє підвищенню екологічності підприємства.

Методи захисту металів від корозії розрізняються за механізмом захисної дії і за способом застосування захисту.

За механізмом захисної дії методи захисту металів від електрохімічної корозії можна розділити на наступні [1-2]:

- методи, що гальмують переважно катодний процес (застосування катодних інгібіторів, зменшення концентрації катодних деполяризаторів в розчині, застосування електрохімічного катодного захисту, зниження катодних включень у сплаві);
- методи, що гальмують переважно анодний процес (застосування анодних інгібіторів або пасиваторів, легування сплаву з метою підвищення пасивності, застосування анодного електрохімічного захисту);
- методи, що збільшують омичний опір системи (застосування ізоляційних прокладок між катодними і анодними ділянками системи);
- методи, що знижують термодинамічну нестабільність корозійної системи (покриття активного металу суцільним шаром термодинамічно-стійкого металу, легування термодинамічно-нестабільного металу значною кількістю стабільного компоненту, повна ізоляція металу від корозійного середовища);
- змішані методи, тобто методи, що гальмують одночасно декілька стадій корозійного процесу.

Також проводять суміжні наукові дослідження задля вибору нових матеріалів, котрі будуть поєднувати в собі комплекс високих експлуатаційних характеристик та властивостей. Найбільш ефективним є комбінування кількох методів: наприклад використання заходів щодо захисту поверхні металічного виробу і зниження впливу агресивного середовища. Щоб змінити властивості металу, тобто збільшити його стійкість до корозійного впливу в агресивному

середовищі, ефективними є наступні методи [5]: додавання легуючих добавок, введення речовин, що знижують активність сплавів, зміцнення поверхні, отримання сплавів в аморфному стані та ін. Дієвими методами для створення на поверхні виробу захисного покриття є нанесення захисних металевих покриттів, пасивні плівки, термодифузійні покриття, ізолюючі плівки на основі органічних і неорганічних матеріалів. Варто відзначити, що введення в агресивне середовище інгібіторів корозії, також є одним із перспективних та дієвих способів боротьби з корозією.

1.2 Корозійна стійкість вуглецевих сталей

У наш час вуглецеві сталі є найбільш широко розповсюдженим металевим матеріалом, що знайшов своє застосування у багатьох сферах людської діяльності. Зокрема, найбільшу потребу в них відчують хімічні виробництва, де їх використовують для виготовлення обладнання, яке дає можливість отримувати органічні та неорганічні кислоти, також доволі часто виготовляють деталі різного призначення, які, з огляду від їх призначення, працюють в агресивних середовищах. Звичайно ж в таких умовах метал піддається впливу великій кількості факторів, які негативно впливають на його хімічні та фізичні властивості та викликають корозію, яка в свою чергу може спровокувати низку наслідків, та затрат для підприємства. Ось чому розробка нових технологічних методів захисту від корозії є дуже важливим питанням, яке потребує постійно нових і нестандартних рішень, так як технології не стоять на місці.

У загальному всі сталі можна поділити на: низьковуглецеві ($C < 0,3 \%$), середньовуглецеві ($C = 0,3...0,7 \%$) і з підвищеним вмістом вуглецю ($C > 0,7 \%$). До конструкційних сталей висувають більш жорсткі вимоги, вона повинна бути більш пластичною, в порівнянні зі сталлю звичайної якості [1]. Вміст деяких

додаткових компонентів зокрема фосфору та сірки, має лежати в строгих обмеженнях, також варто відзначити, що всіх неметалевих включень повинно бути менше. Саме домішки сірки здатні провокувати деякі види корозії зокрема міжкристалітну корозію, а саме має здатність утворювати сульфідні із залізом та марганцем.

Відомо, що значний вплив на корозійні процеси має рН середовища. При рН рівному 4-9,5 швидкість корозії не змінюється з часом, але в кислих розчинах при збільшенні кислотності до 4 відбувається зменшення швидкості. Ці закономірності пояснюються утворенням гідроксиду заліза (II) за високих рН, хоча при ще більшому підвищенні спостерігається пасивація заліза, а отже корозійні процеси сповільнюються [6].

Легуючі добавки один з найпростіших і найнадійніших способів підвищення корозійної стійкості вуглецевих сталей, цей метод являє собою введення у склад сплаву компонентів, що здатні поліпшувати окремі властивості сплаву. Відповідно сталі, з такими компонентами носять назву легованих. З огляду на це, покращити корозійну стійкість можливо шляхом термодифузійного насичення таких металів як: хром, алюміній, кремній, або іншими компонентами, що утворюють захисну пасивуючу плівку [7-11].

Одним із методів підвищення корозійної стійкості є нанесення дифузійних покриттів, які здатні захистити дифузійні сталі від руйнування у розчинах неорганічних кислот. Одним з найстійкіших таких покриттів є хромтитанові, хромтитаналітовані, хромалітовані. Відомо, що алюміній та хром володіють здатністю сприяти анодній пасивації сталі.

1.3 Корозія у різних агресивних середовищах

Однією з найбільш поширених видів корозійного руйнування металів є електрохімічна корозія, що являє собою процес окиснення металів, при якому на різних ділянках електроду відбувається іонізація атомів металу М (анодна реакція) та відновлення окисника Ох-компонента агресивного середовища (катодна реакція)[1].

У кислих середовищах корозія перебігає із водневою деполяризацією, де у ролі деполяризатора виступають іони водню:



а у лужних чи нейтральних молекули води:



Для корозії з кисневою деполяризацією катодною реакцією є процес відновлення розчиненого кисню до молекул води або ОН іонів:



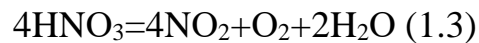
У деяких середовищах також можлива корозія із змішаною воднево-кисневою деполяризацією, на поверхні можливе перебігання двох реакцій: відновлення кисню і виділення водню. [1].

У даній роботі як агресивні середовища було використано наступні кислоти: сульфатна кислота, щавлева кислота та оцтова, так як саме ці кислоти знайшли широке застосування у промисловості і сталь є найбільш поширеним матеріалом для виготовлення цистерн для їх транспортування. Також в якості агресивного середовища було досліджено змазуючо-охолоджуючу рідину (ЗОР).

Щавлева кислота – це двохосновна насичена сильна карбонова кислота, що являє собою безбарвні гігроскопічні кристали, легко розчинні у воді, а також частково в етиловому спирті. Відповідно має хімічні властивості, характерні

цьому класу органічних кислот. Солі цієї кислоти мають назву оксалати. Дана кислота міститься у низці рослин. У промисловості її отримують шляхом окиснення вуглеводі, спиртів, за участю сульфатної кислоти, а також окисненням пропену, етену, етину. Щавлева кислота знайшла застосування у різних видах промисловості: в хімічному виробництві для отримання пластику, піротехнічних продуктів; в текстильній використовують при фарбуванні; часто використовують у лабораторіях; при отриманні різних складових побутової хімії, зокрема як дезінфектор; доволі часто щавлева кислота служить основою для створення інших важливих органічних сполук. Не варто забувати, що вона знайшла широке використання в електрохімічних виробництвах.

Нітратна кислота є доволі нестабільною сполукою, яка легко розкладається за реакцією:



Ця кислота є однією з найсильніших неорганічних кислот, у розведених розчинах дисоціює повністю. За фізичними властивостями являє собою безбарвну рідину. Концентрована така кислота здатна пасивувати деякі метали. Сучасним методом отримання цієї кислоти є окиснення аміаку киснем. Транспортують такі кислоти у сталевих цистернах.

Нітратна кислота широко використовується у багатьох галузях промисловості, зокрема, при отриманні азотних добрив, різного роду органічних барвників, часто використовується як окисник у багатьох хімічних виробництвах.

Оцтова кислота (CH₃COOH) — відноситься до класу органічних карбонових кислот, а отже має високу реакційну здатність. Являє собою прозору рідину із різким запахом та кислуватим присмаком. Дана кислота знайшла широке застосування у різних областях людської діяльності, зокрема, у побуті. Досить часто її використовують для виготовлення лікарських препаратів, незамінною оцтова кислота є в хімічній промисловості, де використовується для

отримання різних органічних барвників, негорючих плівок, парфумерних виробів. Часто використовується у харчовій промисловості [12].

Сульфатна кислота — сильна двохосновна неорганічна кислота, не має запаху, має вигляд маслянистої рідини. У концентрованому вигляді бурно реагує з водою із виділенням тепла. Володіє високою гігроскопічністю, тобто гарно поглинає воду із повітря, а значить легко змінює концентрацію, якщо зберігати у відкритому вигляді.

Сульфатна кислота високої концентрація є сильним окисником, здатна окиснювати метали, які стоять у ряді напружень до срібла включно. Реагує із всіма металами, які знаходяться лівіше від водню у ряді напружень, при цьому відбувається виділення водню. В промисловості сульфатну кислоту отримують різними методами: з використанням каталізаторів, або з оксидами азоту. Як сировину використовують сірку, сульфід металів. Використовують при виробництві мінеральних добрив; як електроліт свинцевих акумуляторів; при виробництві синтетичних миючих засобів, пластмас; у харчовій промисловості; в промисловому органічному синтезі; у фармацевтичному виробництві [13].

Змазуючо-охолоджуючі рідини (ЗОР), переважно складаються із нефтяних олій із спеціальними добавками. ЗОР сприяє зниженню зносу інструментів і підвищенню точності оброблених деталей. Крім того, в процесі обробки матеріалів змазуючо-охолоджуючі рідини виконують ряд інших важливих функцій: 1) вимивання з зони різання абразивного піску та стружки; 2) покращують санітарно-гігієнічні умови роботи;

Такі рідини зазвичай мають темно-оранжевий колір, і у склад входять олії та емульгатори.

В залежності від складу розрізняють такі групи змазуючо-охолоджуючих рідин: чисті мінеральні олії, органічних з'єднань сварки, хлору, фосфору. До них часто додають також антикорозійні, антиокислювальні та антиспінюючі

присадки в кількості 5-50%. Серед водних розчині змачуючо-охолоджуючих рідин виділяють групи: емульсоли, що складаються з мінерального масла (40-80%) і емульгаторів (20-60%), а також інгібіторів корозії, бактерицидів; водні розчини поверхнево-активних речовин і низькомолекулярних полімерів; розчини, що отримують аналогічно емульсолам з концентратів, що містять 40-60% поверхнево-активних речовин, полімерів, інгібіторів корозії, антивспінювачів, бактерицидів і 40-60% води [14].

1.4 Термодифузійні покриття як антикорозійних захист

Захист металів від корозії має велике значення, тому пошуки нових більш ефективних методів носить першочерговий характер. Нанесення термодифузійних покриттів є одним із ефективних способів підвищення не лише корозійної стійкості, але й інших експлуатаційних властивостей сталей таких як: жаростійкість, зносостійкість тощо [15].

Отримати такого плану покриття можливо за допомогою методів хіміко-термічної обробки (ХТО). Серед цих методів виділяють наступні:

1. Насичення із сумішей порошків (застосовують для цементації, алітування; хромування тощо);
2. Циркуляційні методи дифузійного насичення із газового середовища. Газовий метод дає можливість керувати активністю насичуючої атмосфери, застосовується для цементації, азотування тощо. Досить часто використовують при насиченні металами і силіцієм;
3. Дифузійне насичення із розплавів металів чи солей. Застосовують у серійному виробництві, так як дозволяє прискорити процес отримання покриття, але цей спосіб не завжди забезпечує високу якість та стабільну товщину дифузійного покриття.

4. Насичення з паст і суспензій. Цей метод не знайшов широкого застосування, але інколи може бути використаним для місцевого ущільнення великогабаритних виробів.
5. Дифузійне насичення із використанням вакууму. Деталі, які покриваються цими методом, можуть перебувати у безпосередньому контакті з порошковою сумішшю, що містить дифундуючий елемент, або знаходиться на відстані від неї [16].

Процес утворення дифузійного шару із парової фази у вакуумі можна умовно поділити на основні етапи:

- Сублімація металу покриття;
- Переміщення парів металу до поверхні виробу;
- Осадження атомів металу покриття на поверхні оброблюваної деталі;
- Дифузія атомів металу в середину виробу [16].

Алітування – процес насичення поверхні сталей і чавунів алюмінієм, який надає їм підвищену корозійну стійкість по відношенню до атмосферної корозії. В переважній більшості алітуванню піддають низьковуглецеві сталі. Також варто відмітити, що алітовані сталі є стійкими за високих температур до 1000С [15].

Найбільш вірогідними реакціями при алітуванні є:

А) на поверхні частинок фералюмінію і алюмінію утворюється субхлорид алюмінію [15]:



Б) на поверхні сталі відбувається самовідновлення алюмінію []:



Для алітування використовують різні суміші, а також виконують різними способами. На заводах доволі часто використовують суміш, що складається із: 49,5% оксиду алюмінію (каолін); 49,5% порошку алюмінію і 1% хлористого

амонію. Процес проводять в залізних ящиках. Алітування проводять при високих температурах 700-1100С. У процесі нагрівання на поверхні алітованих виробів утворюється щільна плівка оксиду алюмінію Al_2O_3 , яка захищає метал від окиснення. Алітований шар також має хороший опір корозії в атмосфері та морській воді. Товщина алітованого шару досягає 0,2 – 1,0 мм, твердість – до HV 500, зносостійкість є низькою. Алітовані вироби знаходять широке застосування для захисту від газової корозії обладнання нафтоочисних та нафтоперегінних установок, деталей газогенераторів, муфельних печей і т. ін [16].

Процес хромування полягає у насиченні верхнього шару металу або сплаву хромом. Цей тип покриття є дуже ефективним для виробів, що піддаються зносу, ерозії при різних температурах, у середовищах, що провокують хімічну корозію при дії електричних та магнітних полів [16].

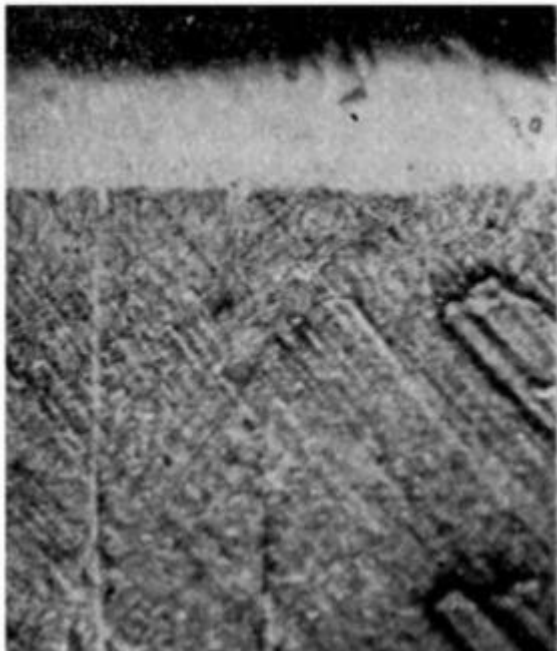


Рис.1.1.Мікроструктура хромуваної сталі У8 [17]

Існує велика кількість методів, якими можливе здійснення хромування. Якщо хромування ведеться із порошкових середовищах основними компонентами насичуючого середовища є: порошок-донор хрому (хром, ферохром, оксид хрому), інертні добавки, які перешкоджають спіканню хромвмісних часток та прилипанню їх до поверхні виробів, це можуть бути: вогнетривка глина, оксиди алюмінію, пісок, оксиди магнію, тощо. В результаті взаємодії порошку хрому (ферохрому) з одним з активаторів – галогеноводнів (HCl , HF , HI , HBr) відбувається

утворення газової фази. На поверхні виробу, що покривається протікають реакції диспропорціонування субгалогенідів хрому, як результат, відбувається утворення атомарного хрому.

При хромуванні доволі часто використовують суміш наступного складу (мас. %): 50 % FeCr + 43 % Al₂O₃ + 7 % NH₄Cl.

При цьому такий процес триває 6 годин при температурі 1050°C в спеціальних контейнерах з плавким затвором. Як результат товщина отриманого хромованого шару становить 100 мкм (на армко-залізі) чи 25...30 мкм (на сталі, яка містить 0,8 мас. % C). Для правильної та достовірної оцінки товщини хромового покриття прийнято метало-графічно вимірювати товщину дифузійного шару, яку визначають як товщину зони твердого розчину (на безвуглецевих сплавах заліза) чи товщину карбідної зони (на сталях і чавунах).

Титанування [17] проводять задля підвищення експлуатаційних властивостей сталей, зокрема, таких як корозійна стійкість та кислотостійкість, а також поверхнева твердість та зносостійкість. У результаті титанування підвищуються зазначені й деякі інші властивості (наприклад, жаростійкість) сталей та твердих сплавів.

Покриття титаном можна проводити контактним газовим методом (у порошкоподібних титановмісних сумішах з добавкою активаторів і в пастах), рідким (у розплавах солей електролізним і безелектролізним способами), у паровій фазі (у вакуумі) і газовим.

Простотою, але і вибухобезпечністю характеризується впроваджувана у виробництво вітчизняна технологія газового титанування з метою одержання на сталі шару з карбиду титана. Сутність методу полягає у взаємодії при зниженому тиску (10⁻¹ Па) при температурі близько 1000 °C титанової губки або титанового порошку з парами чотирьоххлористого вуглецю, у результаті чого утворюються хлориди титану [17].

Варто відзначити, що відповідно до термодинамічного розрахунку основними реакціями карбідоутворення при цьому процесі, на першому етапі є реакції взаємодії хлоридів титану $TiCl_2$, $TiCl_3$ й $TiCl_4$ із вуглецем, що затримується в аустеніті. Роль каталізатора виконує залізо в реакції взаємодії хлоридів з вуглецем. Після того як вся поверхня сталі покриється карбідом титану, подальше його утворення відбувається завдяки взаємодії нижчих хлоридів титану з вуглецем, що дифундує з підкладки до поверхні через шар карбіду титану. Утворені при цьому вищі хлориди титану взаємодіють з титановою губкою й відновлюються до нижчих хлоридів, які знову взаємодіють із вуглецем підкладки. Таким чином, у замкнутому обсязі муфеля забезпечується безперервне протікання кругових реакцій, аналогічних тим, які йдуть при цементації сталі в «твердому карбюризаторі» або при циркулярному способі алітування або хромування [17].

Співробітниками кафедри металознавства та термічної обробки металів інженерно-фізичного факультету КПІ імені Ігоря Сікорського було розроблено метод отримання титанового покриття із порошкових сумішей, електролізним та безелектролізним способом із розплавів солей, з використанням вакууму, в газових сумішах і в пастах з нагрівом СВЧ. Великий інтерес мають способи титанування сталі саме в газових і рідинних середовищах.

Для газового титанування можуть бути використані [17]:

1. Суміш тетраброміду титану і водню (титанування відбувається за високих температур 1100-1400°C);
2. Суміш тетрайодиду титану і водню титанування відбувається за температури 1200-1500°C).

Також титанування низьковуглецевої сталі можливо проводити із порошкової суміші на 95% феротитан і 5% хлористий амоній при 1223-1323К протягом 2-8 годин. На поверхні сталі утворюються дифузійний шар із карбіду

титану товщиною 30 мкм. Твердість такого покриття може досягати HV 4000. Титанокарбідний шар здатен надавати поверхні сталі високу зносостійкість в поєднанні з високою корозійною стійкістю. [16]

1.5. Багатокомпонентні дифузійні покриття

1.5.1. Хромалітування

Одним з ефективних методів захисту сплавів від окиснення при високих температурах і задля підвищення корозійної стійкості є хромалітування.

Для отримання титахроматованої поверхні використовують різноманітні схеми, та найбільшого поширення отримали порошкові способи.

При комплексному насиченні збільшується дифузійна рухливість хрому, та підвищуються технологічні властивості металів (жаростійкість, корозійна стійкість) у порівнянні з однокомпонентними. При різких змінах температур спочатку з'являються мікротріщини, що відкривають доступ агресивного середовища до основного сплаву, а потім починається активне окислення. Чим пластичніша поверхневий шар, тим легше йдуть процеси релаксації внутрішніх напружень і тим важче йде зародження і розповсюдження мікротріщин. Термостійкість покриття Cr-Al обумовлена його високою пластичністю [15].

При отриманні такого покриття неконтактним методом дифузійного насичення у вакуумі із сублімованої фази отримують покриття із складом поверхневого шару: алюмінію 18-30% та хрому 10-13% (рис.1.2.)

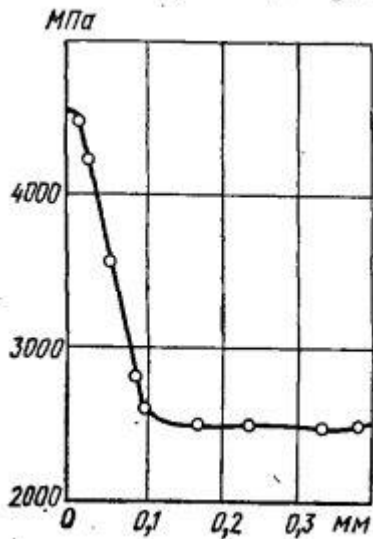


Рисунок 1.3. Розподіл мікроалітованого шару по глибині [17]

стійкості у 1,5 рази [16,21].

1.5.2. Титаноалітування

Підвищенню жаростійкості, корозійній стійкості в різних агресивних середовищах, сприяє насичення поверхні сталі одночасно титаном і алюмінієм. Але в багатьох випадках більш висока жаростійкість досягається лише при алітуванні.

Для титаналітування зазвичай використовують порошки титану та алюмінію або їх феросплави. Такі захисні шари також можна отримати на різних металах і сплавах також при використанні порошкових сумішей алюмінію та окису титану, в яких вміст алюмінію більший ніж необхідний для повного відновлення оксиду титану.

В залежності від вмісту алюмінію в дифузійному шару утворюються інтерметалідні сполуки Ni_3Al або $NiAl$. Хром знаходиться головним чином у твердому розчині на основі нікелю і інтерметалідних сполук.

Відповідно до рис.1.3 показано характер розподілу мікротвердості по глибині дифузійного шару на сталі ХН35ВТ. З метою підвищення жаротривкості та жаростійкості цим сплавом можна покривати і інші сталі, зокрема ХН35ВТ, і результати випробувань на них показали, що при температурі 1253К на повітрі при тривалості дослідження 800 годин, відбулося підвищення

Результати випробувань титаналітованих шарів на жаростійкість [18], свідчать про те, що одночасне насичення поверхневих шарів вуглецевих сталей та заліза титаном і алюмінієм при високих температурах не

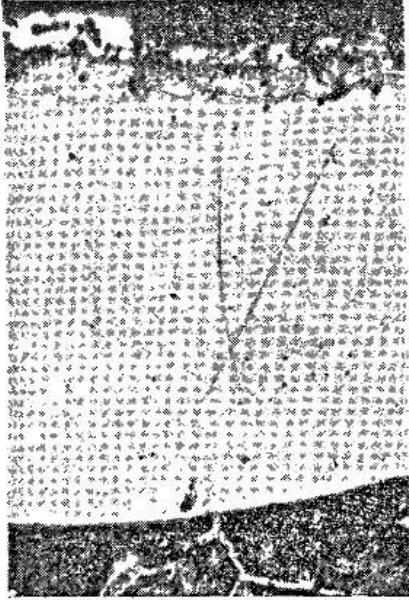


Рис.1.3. Мікроструктура титаналітованої сталі 45

має суттєвих переваг перед алітуванням. Титаналітовані шари мали меншу глибину і окислювались дещо швидше, ніж алітовані. Було досліджено кілька видів сталей (20Х3МВФ, 2Х13, Х25Т, сталь У8, Х19Н9Т, 3Х10Н9МВБТ) і на всіх них, крім 2Х13 жаростійкість титаналітованих зразків виявилась нижчою, ніж алітованих [19]. Хоча не варто забувати, що товщина титаналітованого покриття удвічі більша, ніж алітованого, що можливо, при більш тривалих випробуваннях, дасть кращий ефект, і покриття виявиться більш ефективним.

1.5.3.Хромотитаноалітування

Сумісне насичення металів та сплавів хромом, титаном та алюмінієм проводять з метою підвищення жаростійкості та корозійної стійкості в різних агресивних середовищах.

Досить вивчено хромотитаноалітування та алюмотермічний метод. В якості постачальників активних атомів хрому і титану в алюмотермічних сумішах використовують їх оксиди. Постачальником активних атомів алюмінію є чистий алюміній, який додається в суміш у великих кількостях, що необхідно для повного відновлення Cr_2O_3 і TiO_2 .

При хромотитаноалітуванні сталі У8А з бар'єрним шаром, на нітриді титану формується багат шарове покриття на основі нітриду і карбіду титану і

інтерметалідів титану, хрому та алюмінію [стаття лоск тарасен]. Встановлено, що відбувається взаємна дифузія, під час якої елементи основи (залізо і вуглець) дифундують на поверхню. При цьому вуглець забезпечує ріст та формування покриття.

Загальна товщина такого хромтитаноалітованого покриття становить близько 27-30,5 мкм. Мікротвердість зовнішнього шару на основі інтерметалідів становить 5,6 ГПа на поверхні і поступово збільшується до 10 ГПа в напрямку основи. До основи прилягає шар карбідів хрому, і його твердість близько 22 ГПа. Подальше зниження твердості обумовлено хімічним складом дифузійних шарів за рахунок взаємного легування [20-23,35]. Також було встановлено, що за високих температур близько 800С жаростійкість такого хромтитаноалітованого покриття у кілька разів вища, ніж однокомпонентних титанових і навіть удвічі вища, ніж алітованих. А при збільшенні тривалості витримки, жаростійкість може зрости ще у 3,9 та 4,25 рази, що перевищує показники титанових та алітованих покриттів

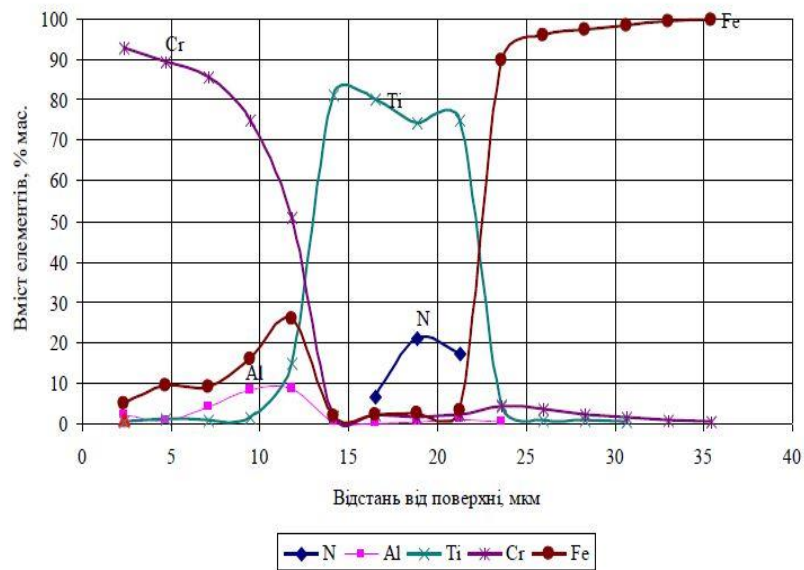


Рис.1.4. Розподіл елементів по перерізу покриття, отриманого при дифузійному хромотитаналітуванні сталі У8А з шаром на основі нітриду титану [23].

фази. Дифузія алюмінію і хрому майже повністю блокована внаслідок формування шарів на основі карбїду та нітриду титану [23].

Варто відмітити, що таке покриття, підвищує не лише жаростійкість, але і корозійну стійкість металу основи, зокрема, це стосується середовищ, де корозія перебігає з водневою деполаризацією. Особливо ефективними такі покриття є в розчинах 15% HNO_3 та 10% H_2SO_4 .

1.6 Хімізм та термодинаміка процесу титаноалітування сталей

Термодинамічний процес – це будь-які зміни, що відбуваються в термодинамічній системі пов'язані зі зміною параметрів стану. Основними термодинамічними характеристиками є зміна вільної енергії системи, ентальпія, ентропія, константа рівноваги. Рухійною силою утворення термодифузійних покриттів є різниця вільних енергій або термодинамічних потенціалів початкового і кінцевого станів системи [24].

В хіміко-термічній обробці широке розповсюдження набули методи поверхневої модифікації поверхні сталей та твердих сплавів з використанням хлоридної фази. Дифузійне насичення з газової фази має суттєві переваги в порівнянні з іншими методами: високу продуктивність та економічність, можливість гнучкого управління процесу, високу якість покриттів [25]. Таким чином, значний інтерес становить дослідження факторів, які впливають на стан газового середовища, фазовий та хімічний склад покриттів. Хлоридні газові середовища успішно використовують для титанування, хромування, алітування металів та сплавів. Відомо, що в процесі хіміко – термічної обробки відбувається взаємодія матеріалу основи з хлоридами насичуючих металів []. Причому, термодинамічний аналіз реакційних систем дає змогу визначити принципову можливість насичення тим чи іншим елементом, або групою елементів,

дозволить вибрати оптимальні технологічні параметри процесу (тиск, склад вихідних реагентів, температура) [26].

Чотирихлористий вуглець при підвищених температурах здатен до дисоціації за реакцією $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{Cl}_2$, в результаті цього з'являється активний атомарний хлор, який при взаємодії з порошком Ti, в реакційному просторі утворює хлориди титану різної валентності (TiCl_4 , TiCl_3 , TiCl_2).

Варто відзначити, що виникає можливість формування хлоридів алюмінію різної валентності (AlCl_2 , AlCl_3) після уведення порошку алюмінію в реакційний простір. Встановлено, що ймовірними, при заданих умовах насичення та наявності в реакційному просторі COCl_2 , будуть такі реакції:

Було встановлено, що найбільш термодинамічно ймовірними реакціями, при заданих умовах насичення будуть наступними [25-26]:

- 1 $6\text{COCl}_2(\text{g}) + 6\text{AlCl}_3(\text{g}) + 6\text{Ti} + 15\text{Fe} = 6\text{TiC} + 2\text{Al} + 15\text{FeCl}_2(\text{g}) + 2\text{Al}_2\text{O}_3$
- 2 $8\text{COCl}_2(\text{g}) + 4\text{AlCl}_2(\text{g}) + 7\text{TiCl}_2(\text{g}) + 19\text{Fe} = 7\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 19\text{FeCl}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 3 $11\text{COCl}_2(\text{g}) + 6\text{AlCl}_2(\text{g}) + 10\text{TiCl}_3(\text{g}) + 32\text{Fe} = 10\text{TiC} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 32\text{FeCl}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 4 $8\text{COCl}_2(\text{g}) + 4\text{AlCl}_2(\text{g}) + 7\text{TiCl}_4(\text{g}) + 26\text{Fe} = 7\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 26\text{FeCl}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 5 $5\text{COCl}_2(\text{g}) + 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 4\text{TiCl}_2(\text{g}) + 12\text{Fe} = 4\text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{FeCl}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 6 $6\text{COCl}_2(\text{g}) + 2\text{AlCl}_2(\text{g}) + 6\text{TiCl}_2(\text{g}) + 14\text{Fe} = 5\text{TiC} + \text{TiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 14\text{FeCl}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 7 $8\text{COCl}_2(\text{g}) + 2\text{AlCl}_2(\text{g}) + 10\text{TiCl}_3(\text{g}) + 25\text{Fe} = 7\text{TiC} + 3\text{TiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 25\text{FeCl}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 8 $6\text{COCl}_2(\text{g}) + 2\text{AlCl}_2(\text{g}) + 6\text{TiCl}_4(\text{g}) + 20\text{Fe} = 5\text{TiC} + \text{TiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 20\text{FeCl}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 9 $6\text{COCl}_2(\text{g}) + 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 6\text{TiCl}_2(\text{g}) + 15\text{Fe} = 5\text{TiC} + \text{TiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 15\text{FeCl}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 10 $8\text{COCl}_2(\text{g}) + 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 10\text{TiCl}_3(\text{g}) + 26\text{Fe} = 7\text{TiC} + 3\text{TiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 26\text{FeCl}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

1.7 Інгібіторний захист металів від корозії

Застосування інгібіторного захисту є одним з найпростіших методів антикорозійного захисту. Серед його переваг: універсальність, ефективність,

економічна вигідність, простота використання. Метод не потребує ніякого додаткового обладнання, і не потребує внесення будь-яких змін до технологічного процесу. Ще однією перевагою цього способу захисту металів від корозії є можливість використання інгібіторів у будь-яких середовищах: органічні кислоти, неорганічні кислоти, луги, нафта, газ, тощо. Також, необхідно відмітити, що доволі часто цей метод комбінують з іншими, що в комплексі забезпечує більш ефективний захист від корозії [1,27].

Інгібітори кислотної корозії металів часто використовують при добуванні, очистці та переробці нафти і нафтопродуктів; виробництві, зберіганні і транспортуванні кислот, травленні металопрокату труб і сталевих виробів перед фарбуванням, емалюванням, нанесенням металевих і деяких інших покриттів; промивці теплосилового обладнання з метою видалення з його поверхні мінеральних відкладень і накипу; при очистці ємностей, що призначені для виробництва та зберігання різноманітних споживчих продуктів тощо [1,28].

Інгібітори варто застосовувати в хімічній промисловості при захисті від корозії охолоджуючих систем, доволі часто доцільним є використання інгібіторів при транспортуванні та тривалому зберіганні в атмосферних умовах. Успішно використовується цей метод захисту від корозії у нафто- та газодобувній промисловості, при виробництві хімічних джерел струму (з метою підвищення строку їх служби та покращення питомих характеристик), тощо.

Виділяють два механізми за якими можуть діяти інгібітори: зменшення активної поверхні (θ -ефект), його ще називають ефектом блокування, або змінювати енергію активації корозійного процесу ($\Delta\psi_1$ -ефект). В результаті адсорбції інгібітору відбувається зміна структури подвійного електричного шару, у тому числі і величини адсорбційного стрибка потенціалу $\Delta\psi_1$. Екранування частини поверхні (θ) суцільною плівкою інгібітору виключає її з корозійного процесу, який протікає на поверхні, рівній $(1-\theta)$.

Таким чином, гальмування корозії може відбуватися внаслідок утворення екрануючого шару або підвищення перенапруги електродних реакцій в результаті збільшення позитивного значення адсорбційного стрибка потенціалу. Певну роль в гальмуванні корозії відіграють процеси поверхневої хімічної взаємодії добавок з металом. Залежно від розчинності продуктів взаємодії і міцності зв'язку їх з поверхнею металу спостерігається більший або менший інгібуючий ефект [1].

1.8. Комбінований захист вуглецевих сталей дифузійними покриттями та інгібіторами

Дифузійні карбідні покриття на вуглецевих сталях (20, 45, У8А) володіють високою корозійною стійкістю у водних середовищах. У воді, розчинах солей та лугу швидкість корозії сталей після нанесення покриттів зменшується приблизно в 1,4-8,3 рази, а в розчинах кислот – в 9,8-18,9 рази. Найбільші захисні властивості мають при цьому покриття на основі карбідів ванадію та хрому, і дещо меншими – на основі карбідів титану, ніобію й цирконію. Рациональна товщина захисних покриттів становить 10-20 мкм [1,4].

За результати мікроструктурних досліджень, проведених із покриттями, що витримувались в агресивних середовищах, свідчать про те, що у воді та водних розчинах солей та лугів відбувається рівномірне витравлювання захисних шарів, навіть до втрати їх цілісності. Фазовий склад довгий час залишається без змін відповідає вихідним карбідам металів. У розчинах сульфатної кислоти також на початку спостерігається рівномірна корозія, яка протягом певного часу переходить в міжкристалічну. Розчин кислоти, при цьому інтенсивно роз'їдає границі зерен карбідних фаз і порівняно швидко вступає в контакт із металічною матрицею оброблюваного виробу. Оскільки такий процес носить гетерогенний

характер і супроводжується виділенням водню на карбідних фазах і розчинення його призводить з часом до накопичення на поверхні зразків карбідів і утворення пор у місцях включень в покриття заліза. При тривалих випробуваннях глибина таких пор збільшується, пори проникають через всю товщину покриття, і починає функціонувати гальванічна пара покриття-матриця, яка призводить до корозійного руйнування матеріалів. Найкращі захисні властивості в розчинах сульфатної кислоти мають покриття на основі карбідів хрому. Такі покриття володіють високою хімічною стійкістю карбідних фаз у слабо-окислювальних середовищах, низькою перенапругою виділення водню, яка сприяє переходу сталей в пасивний стан. Підвищити захисну дію таких карбідних дифузійних покриттів і збільшення надійності антикорозійного захисту сталей можна досягнути шляхом використання органічних і неорганічних інгібіторів корозії [1].

Введення в розчини NaCl й H_2SO_4 1-3 г/л перманганату, хромату калію спричинює зростання швидкості корозійних процесів вуглецевих сталей, що як відомо, пов'язано з окислювальними властивостями аніонів цих з'єднань. Проте участь цих аніонів у катодних реакціях корозійних процесів полегшує переведення сталей із покриттями на основі карбідів хрому в область стійкого пасивного стану, що забезпечує надійний захист від корозії. Поряд із змінами кінетичних параметрів корозійного процесу такі інгібітори зменшують приблизно в 10 разів швидкість само-розчинення карбідів хрому за рахунок протікання процесу їх самопасивації. У зв'язку з цим використання такого комбінованого захисту дозволяє в $60\div 70$ разів зменшити швидкість корозії вуглецевих сталей в 3% NaCl та в $335\div 740$ разів – в 30% H_2SO_4 .

Доцільним є також використання карбідних дифузійних покриттів у поєднанні з органічними інгібіторами корозії типу КПІ-1(ДПХ), КПІ-2, КПІ-3 або з їх комбінаціями із солями тяжких металів (SnCl_2 , CuSO_4). Захисна дія таких

інгібіторів пов'язана з їх адсорбцією на поверхні включень, що є а поверхневих шарах покриттів, «заліковуванням» утворених в них дефектів і пор, впливом адсорбованих з'єднань на кінетику часткових реакцій процесу корозії.

У зв'язку з цим, введення в розчин кислот невеликої кількості (1-3 г/л) таких інгібіторів призводить до збільшення поляризації часткових реакцій корозійного процесу й до затруднення утворення гальванічної пари покриття - матриця, яка викликає різке збільшення швидкості корозії. Контактне осадження в порах і дефектах покриття олова або міді, солі яких входять до складу комбінованих інгібіторів, призводить до подальшої модифікації поверхні сталей і забезпечує надійний захист при тривалих корозійних випробовуваннях. Швидкість корозії сталей в розчинах сульфатної кислоти у випадку такого комбінованого захисту зменшується в 40÷500 разів, а ступінь їх захисту досягає 97,5÷99,8%[1].

Комбінований захист вуглецевих сталей можна рекомендувати для використання в техніці з метою підвищення надійності й працездатності виробів, що знаходяться в умовах одночасної дії питомих навантажень і агресивного середовища

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Матеріали дослідження

В якості об'єктів для нанесення покриттів булї використанї вуглецева сталь У8А, хїмїчний склад як наведено у табл. 2.1 [27].

Таблиця 2.1 – Хїмїчний склад об'єктів дослідження

Марка сталї	Вміст елементів, % по масї							
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Fe
Сталь У8А	0,83	0,50	0,30	0,210	0,028	0,15	0,15	97,832
Сталь 08кп	0,05	0,25-0,5	0,03	0,04	0,035	0,1	0,25	99,245

Геометричні розміри зразків, використаних у даному дослідженні, представлені в табл. 2.2.

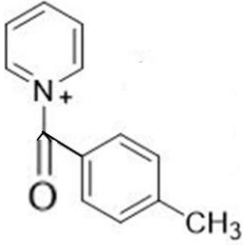
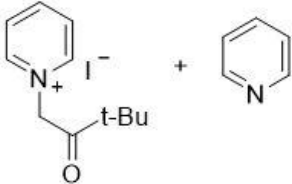
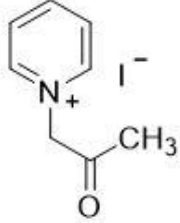
Таблиця 2.2 – Геометричні розміри зразків

Метод дослідження	Вид зразка	Розмір, мм
Мікроструктурний аналіз дюрOMETричний аналіз	Шліф	5 × 10 × 15
Фазовий рентгеноструктурний аналіз	Паралелепіпед	4 × 8 × 12
Корозійне випробування	Шайба, пластинка	Ø 14, l = 5 20×20
Електрохімічне випробування	пластинка	10 × 60

Як вихідні речовини, що використовувались для утворення активної газової фази в реакційному просторі, були застосовані порошки хрому (марка Х2), титан (марки ВТ 3) алюміній крупністю $(160...200) \cdot 10^{-6} \text{м}$, чотирихлористий вуглець CCl_4 (ГОСТ 20288–74) та графіт (ТУ 48-20-3-77), NH_4Cl , Al_2O_3 .

Також було проведено дослідження щодо впливу органічних інгібіторів на корозію сталі. В якості інгібіторів було використано органічні і неорганічні сполуки. В таблиця 2.3 наведено структурні формули органічних інгібіторів, що було використано.

Таблиця 2.3. Структурні формули органічних інгібіторів

Умовне позначення	Структурна формула інгібітора
Ін 1	 <p>The structure shows a pyridinium ring with a positive charge on the nitrogen atom. This nitrogen is bonded to a carbonyl group (C=O). The carbonyl carbon is further bonded to a methylene group (-CH2-), which is in turn bonded to a para-substituted phenyl ring with a methyl group (-CH3) at the 4-position.</p>
Ін 2	 <p>The structure shows two species: a pyridinium cation and a neutral pyridine molecule. The pyridinium cation has a positive charge on the nitrogen atom, which is bonded to a methylene group (-CH2-). This methylene group is bonded to a carbonyl group (C=O). The carbonyl carbon is further bonded to a methylene group (-CH2-), which is bonded to a tert-butyl group (-t-Bu). The neutral pyridine molecule is shown to the right of the cation.</p>
Ін 3	 <p>The structure shows a pyridinium cation with a positive charge on the nitrogen atom. The nitrogen is bonded to a methylene group (-CH2-), which is bonded to a carbonyl group (C=O). The carbonyl carbon is further bonded to a methylene group (-CH2-), which is bonded to a methyl group (-CH3).</p>

2.2 Методика дослідження

У даній роботі вивчення процесів нанесення на метали покриттів з карбідів перехідних металів та Al зумовлює потребу у застосуванні комплексу сучасних високочутливих методів дослідження, що дозволяють у повному обсязі проаналізувати процеси, що перебігають. Задля взаємного контролю даних й уточнення ряду особливостей процесів було застосовано ряд методів:

- 1) мікроструктурний аналіз;
- 2) дюрOMETричний аналіз;
- 3) рентгеноструктурний аналіз;
- 4) кількісний рентгеноспектральний;
- 5) корозійне випробування.
- 6) Випробування на жаростійкість

Застосування комплексу чутливих, доповнюючих і контролюючих один одного методів дослідження, дозволило одержати різнобічні об'єктивні дані й зробити певні висновки про механізм і кінетику процесів нанесення карбідних покриттів при прийнятих умовах насичення.

2.3 Установка для нанесення дифузійних покриттів з газової фази

Процес нанесення дифузійних покриттів здійснювали в єдиному циклі за допомогою установки, виготовленої на базі шахтної печі марки СШОЛ 1.1.6/12, схема якої представлена на рис. 2.1 [26].

На дно реакційної камери (2), виготовленої із сталі 12Х18Н9Т, засипали порошки вихідних регентів і за допомогою вставки (4) завантажували до неї зразки-деталі (3). Зверху реакційну камеру за допомогою болтового з'єднання закривали кришкою (15). Для забезпечення герметичності і необхідного ступеня

розрідження між корпусом камери і кришкою розташовували вакуумне ущільнення (17). Для усунення можливості розгерметизування камери через ушкодження вакуумного ущільнення при високих температурах процесу верхню частину камери безперервно охолоджували проточною водою, яка циркулювала в привареній до корпусу втулці (14).

Після герметизації реакційну камеру вакуумували до тиску 13,3 Па за допомогою форвакуумного насоса марки ВН–2МГ (7). У процесі відкачки тиск вимірювали за допомогою манометричної лампи ЛТ–2 (13) і вакуумметра марки ВІТ–1А ПС (12). Досягнувши вказаного тиску, форвакуумний насос відключали і проводили нагрів камери до необхідних температур в електропечі (1).

Після досягнення температур ізотермічної витримки камеру повторно вакуумували до тиску 13,3 Па, потім відключали форвакуумний насос і за допомогою голчатого крану (19) із ємності (18) у реакційний простір вводили необхідну кількість активатора. У процесі введення активатора тиск у реакційній камері контролювали манометром (9), який за необхідності відключали вакуумним краном (10).

Для усунення можливості забруднення масла у форвакуумному насосі продуктами хімічних реакцій, які протікають у реакційному просторі, передбачено фільтр (8), а для підтримки необхідного розрідження – форбалон (11) і вакуумні крани (10).

Вимірювання та автоматичне регулювання температури у процесі нагріву та ізотермічної витримки здійснювали за допомогою терморегулятора марки МР 64–2 (5). Датчиком температури служила термопара ПП–1, гарячий спай якої упирається у стінку робочої камери. Додатково контролювали температуру за допомогою термопари (6), яка розташовується всередині вставки (4) і приєднується до приладу марки ПП–63 (16).

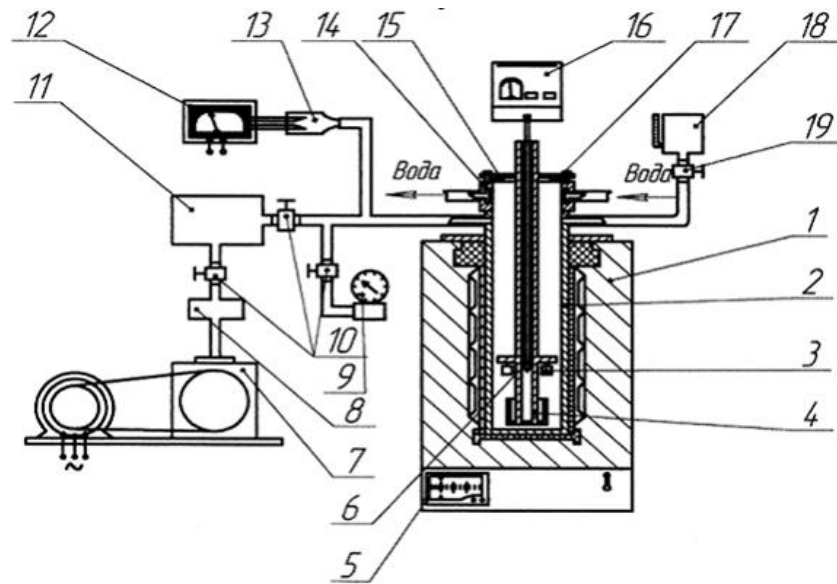


Рисунок 2.1 - Схема установки для нанесення багатошарових покриттів:

1-електропіч; 2-корпус камери; 3-зразки-деталі; 4.-вставка; 5-терморегулятор; 6- контрольна термопара; 7-форвакуумний насос; 8-фільтр; 9-Манометр; 10-вакуумний кран; 11-Форбалон; 12.-Вакуумметр; 13-манометрична лампа; 14-водоохолоджувальна втулка; 15-кришка камери; 16-потенціометр; 17-вакуумне ущільнення; 18-ємність з CCl_4 ; 19-голчатий кран [26]

Хромування проводили в закритому реакційному просторі при зниженому тиску активної газової фази, температурі $1050^{\circ}C$, впродовж 4 годин. В якості вихідних реагентів використовували порошок хрому, чотирихлористий вуглець CCl_4 і деревне вугілля [26].

Після досягнення температур ізотермічної витримки камеру повторно вакуумували до тиску 13,3 Па, потім відключали форвакуумний насос і за допомогою голчатого крану (19) із ємності (18) у реакційний простір вводили необхідну кількість активатора. У процесі введення активатора тиск у реакційній

камері контролювали манометром (9), який за необхідності відключали вакуумним краном (10).

Для усунення можливості забруднення масла у форвакуумному насосі продуктами хімічних реакцій, які протікають у реакційному просторі, передбачено фільтр (8), а для підтримки необхідного розрідження – форбалон (11) і вакуумні крани (10).

Вимірювання та автоматичне регулювання температури у процесі нагріву та ізотермічної витримки здійснювали за допомогою терморегулятора марки МР 64–2 (5). Датчиком температури служила термопара ПП–1, гарячий спай якої упирається у стінку робочої камери. Додатково контролювали температуру за допомогою термопари (6), яка розташовується всередині вставки (4) і приєднується до приладу марки ПП–63 (16)..

2.4 Нанесення дифузійних покриттів з порошкових сумішей

Для нанесення на поверхню титану покриттів на основі алюмінію та хрому, алюмінію та титану порошковим методом використовували контейнер з верхнім плавким затвором [26].

Пакування контейнера проводили в такому порядку: на дно контейнера засипали насичуючу суміш порошків алюмінію та титану, товщина шару складала 20-30 мм. Суміш дещо ущільнювали (трамбуванням) та укладали зразки (деталі) таким чином, щоб відстань між ними і стінками тигля була не менше 15-20 мм. Деталі засипали сумішшю і знову ущільнювали. Товщина шару суміші над деталями складала 15-20 мм. Потім викладали наступний ряд деталей і т.д. Товщина шару засипки над верхнім рядом деталей становила 30-40 мм.

Герметизацію контейнерів здійснювали з використанням плавкого затвору. На шар насичуючої суміші клали лист азбесту. Зверху у вигляді дрібних кусків

насилали силікат-глибу з таким розрахунком, щоб після їх розплавлення утворився суцільний шар розплаву.

Підготовлені таким чином контейнери завантажували у піч, нагріту до температури 1050 °С і ізотермічно витримували 3 години. Після закінчення часу витримки контейнери вивантажували з печі та охолоджували на повітрі.

Титаноалітування попередньо хромованої сталі У8А проводили в суміші порошків насичуючих елементів (титану та алюмінію), активатору та інертної засипки в контейнері з плавким затвором за умов зниженого тиску. При титаноалітуванні хромованої сталі У8А насичуюча суміш складалась з 10 % по масі порошку алюмінію, 40% по масі порошку титану 47 % мас. Al_2O_3 і 3,0 % мас. NH_4Cl . При титаноалітуванні вихідної сталі У8А насичуюча суміш складалась з 10 % по масі порошку алюмінію, 60% по масі порошку титану 26 % мас. Al_2O_3 і 4,0 % мас. NH_4Cl . Процеси проводили при температурі 1050°С, протягом 4 годин. Далі контейнер зі зразками охолоджували на повітрі.

2.5 Визначення складу, структури та фізико-хімічних властивостей покриттів

Мікроструктурним аналізом проводили візуальне вивчення та фотографування мікрошліфів, з використанням мікроскопів МИМ–8 і “Neophot–2”, при збільшенні 300...1000 раз у світлому і темному полях. В якості травника застосовували 3%-ий розчин азотної кислоти в етиловому спирті. Крім того фотографування проводили на растровому електронному мікроскопі – РЕМ 106И при збільшенні 2000 та 3000 раз.

Для попередження сколювання дифузійного шару в процесі виготовлення мікрошліфів були застосовані спеціальні струбцини з прокладками, які щільно обтискають зразки з нанесеними покриттями.

Загальна товщина дифузійного шару приймалася рівною відстані від поверхні до структури серцевини. Вона, як і товщина окремих фаз, вимірювалася з використанням сітки окуляра 7^x , ціна поділки якого визначалася по об'єктмікрометру для всіх застосовуваних об'єктивів.

Встановлення фазового складу дифузійних покриттів на поверхні досліджуваних сталей та твердих сплавів проводили рентгеноструктурним аналізом.

Дифрактограми отримували, використовуючи монохроматичне $\text{Cu-K}\alpha$ випромінення, на дифрактометрі марки ДРОН-УМ1. В якості монохроматора використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми від поверхні зразків знімали в інтервалі кутів 2θ $25\text{...}85^\circ$, використовуючи метод шагового сканування, при кроці сканування $0,05^\circ$ і часі експозиції в точці $5\text{...}7$ сек. Зйомку вели на шкалах $200\text{...}1000$ імпульсів/сек зі швидкістю обертання лічильника $2^\circ/\text{хв}$ при швидкості руху діаграмної стрічки 1200 мм/год з відміткою кутів через один градус [30-31].

Розшифровку, ідентифікування отриманих дифрактограм та розрахунки періодів кристалічної ґратки фаз проводили за допомогою стандартних програм PCPDFWIN 2.1, Powoler Cell 2.4, Findepike 2.0.

Вимірювання мікротвердості та уточнення товщини дифузійного шару, а також його окремих фаз проводили дюрмометричним аналізом на пристрої ПМТ-3 не менш, ніж в $20\text{...}25$ полях зору. За отриманими даними розраховували середнє значення мікротвердості, використовуючи встановлені залежності. Вимірювання мікротвердості карбідних фаз проводили при навантаженні $0,05\text{...}0,1$ кГ. Точність вимірювання мікротвердості складала ± 500 МПа.

Для визначення хімічного складу покриттів у даній роботі був застосований мікрорентгеноспектральний аналіз, який проводили, використовуючи електронний растровий мікроскоп – РЕМ 106И при збільшенні

2000 та 3000 раз, точністю 1%. Визначення хімічного складу виконано методом EDS, розрахунок кількісного хімічного складу – по методу ZAF. Всі дослідження проводились на інженерно – фізичному факультеті в лабораторії 110.

2.6 Методи визначення корозійної та електрохімічної поведінки досліджуваних металів та дифузійних покриттів

2.6.1 Визначення корозійної стійкості

Дослідження корозійної стійкості сталі У8А і сталі з покриттями проводили при кімнатній температурі в агресивних середовищах, широко застосовуваних у промисловості: 1-технічна вода; 2- 3% NaCl; 3 –5% H₂SO₄; 4 -10% CH₃COOH; 5 - 20% HNO₃; 6- 10% HOOC-COOH, змазуючо-охолоджуюча рідина. Також було досліджено корозійні процеси з використанням інгбіторів, зокрема, його ефективність у розчинах 5% H₂SO₄, в якості інгбіторів було використано органічні та неорганічні сполуки: H₃BrO₃, (NH₄)₂MoO₄; та Ін 3 (таблиця 2.3).

Також було досліджено корозійну стійкість сталі 08кп у 5% H₂SO₄ та при додаванні інгбіторів: Ін1, Ін 2, Ін 3 (табл.3).

Перед початком досліду всі зразки було ретельно підготовлено. Зразки, які були без покриття, тобто поверхню сталі У8А, перед початком було очищено від поверхневих забруднень спочатку очищено дрібнозернистим наждаковим папером. Потім зразки сталей без покриття і сталей з покриттям знежирювали у лужних знежирюючих розчинах, протираючи поверхню зразків вологою ватою з віденським вапном або кальцинованою содою. Після знежирення з поверхні зразків було змито знежирюючі засоби гарячою, а потім холодною водопровідною водою, одночасно контролювалась якість знежирення. Також деталі було промито дистильованою водою, висушено фільтрувальним папером, а в подальшому в термостаті при температурі 105-110°C, зважено на аналітичних

терезах з точністю до 0,00001 г.

До початку корозійних випробувань зразки у вигляді дисків з отвором діаметром 2-3 мм. було завішено на ліску, закріплено ізолюючою стрічкою на скляних стаканчиках. Після цього в підписані стаканчики було залито заздалегідь приготовлені розчини по 200 мл. в кожен та зафіксовано початок випробувань. Рівень розчину у склянці був на 5 см вище верхнього краю зразків. Тривалість корозійних випробувань варіювали 120 годин. Про корозійну стійкість судили, оцінюючи стан поверхні зразків і забарвлення розчину в хімічних стаканчиках.

По завершенню корозійного випробування досліджувані деталі обережно пінцетом було витягнуто з досліджуваних розчинів, фіксуючи час закінчення досліду. Продукти корозії з поверхні зразків видаляли шляхом протирання їх скляною паличкою з гумовим наконечником під сильним струменем води. Після цього зразки було висушено папером й зважено. Відповідно до втрат мас, було визначено показники корозії по формулам:

Масовий показник корозії – показник зміни маси металу за даний проміжок часу:

$$K_m = \frac{g_2 - g_1}{S \cdot \tau}, \text{ г/(м}^2\text{-год)}, \quad (2.2.)$$

де g_2 й g_1 – маса металічного зразка до (1) і після (2) корозії, г;

S – поверхня зразка, м²;

τ – тривалість процесу корозії, год.

Захисну дію покриттів оцінювали коефіцієнтом гальмування корозії (γ).

Коефіцієнт гальмування покриттям:

$$\gamma_{\text{пок.}} = \frac{K_M^c}{K_M^n} \quad (2.3)$$

Коефіцієнт гальмування інгібітором:

$$\gamma_{\text{інг.}} = \frac{K_M^n}{K_M^{n+\text{інг.}}} \quad (2.4)$$

Загальний коефіцієнт гальмування :

$$\gamma_{\text{компл.}} = \frac{K_M^c}{K_M^{n+\text{інг.}}} \quad (2.5)$$

Ступінь захисту (Z) розраховуємо за формулою :

$$Z = \left(\frac{K_M^c - K_M^n}{K_M^c} \right) * 100\% , \quad (2.6)$$

де K_M^c – масовий показник швидкості корозії сталі без покриття, г/м²год;

K_M^n – масовий показник швидкості корозії сталі з покриттям, г/м²год.

$K_M^{n+\text{інг.}}$ – масовий показник швидкості корозії сталі за рахунок інгібітора та покриття [35].

2.6.2. Методика зняття поляризаційних кривих

Визначення швидкості корозії металів та дослідження кінетики парціальних реакцій корозійного процесу проводили шляхом зняття поляризаційних кривих у потенціостатичному режиму на потенціостаті ПІ-50

Поляризаційні криві знімали в електролітичній комірці з верхнім розташуванням робочого електроду (Рис. 2.8.1.). Робочим електродом (РЕ) є верхня частина стержню, що виготовлено з досліджуваного металу. Допоміжний електродом (ДЕ) – платинова пластинка. Електроди

порівняння (ЕП) використовували в залежності від складу електроліту: ртутно сульфатний в 10% розчині H_2SO_4 , хлор срібний в морській воді.

Перед дослідом робочі електроди без покриття обережно зачищали, так щоб їх торцева частина була рівною, без виступів і западин. Потім електроди шліфували тонким наждаковим папером і шліфувальною шкуркою на плоскій поверхні до дзеркального блиску та відсутності подряпин. Після механічної обробки електроди знежирювали віденським вапном або кальцинованою содою, змивали знежирюючі засоби водою та перевіряли якість знежирювання, контролюючи повне змочування поверхні водою. Знежирені електроди промивали дистильованою водою, висушували фільтрувальним папером і до проведення дослідів зберігали в ексикаторі. До заповнення комірки електролітом у неї вставляли робочий електрод і електролітичний ключ так, щоб кінчик його майже торкався поверхні електроду. Потім електрод виймали, і замість нього в муфту бічного шліфа вставляли скляну пробку. Далі в комірку та проміжний стаканчик електроду порівняння заливали електроліт, за допомогою гумової груші засмоктували електроліт в електролітичний ключ, після чого кран на ключі закривали. У комірку встановлювали допоміжний платиновий електрод, у проміжну склянку електролітичного ключа опускали електрод порівняння.

Після цього, обережно замінювали корок, який знаходиться в верхньому отворі робочим електродом. Безпосередньо після установки робочого електрода, кожні 3-5 хв на протязі 10-15 хв вимірювали потенціал електрода без струму.

Після досягнення постійності значень потенціалу електрода без струму, встановлювали на задатчику потенціалів потенціостата цю величину, та від неї починають поляризацію електрода. Поляризаційні криві знімали при автоматичному записі потенціодинамічних кривих.

Поляризаційні криві знімали прямим і зворотнім ходом для підвищення надійності результатів використовують малу швидкість розгортки потенціалу 2 мВ/с і проводили вимірювання після однакової витримки електроду 20 мВ при кожному значенні потенціалу. За середніми даними будували необхідні графіки та проводили всі розрахунки.

Електрохімічну поведінку металів (сталі, алюмінію, хрому, титану) та дифузійних покриттів досліджували методом зняття поляризаційних кривих за допомогою потенціостату П-5848 в потенціодинамічному режимі при швидкості розгортки 2 мВ/с з використанням триелектродної комірки. В якості електроду порівняння використовували ртутно-сульфатно закисний електрод, рівноважний потенціал якого дорівнює 0,619 В. В якості допоміжного електрода використовували нержавіючу сталь.

Принципова схема поляризаційних вимірювань (рис. 2.4) включає:

1. Електрохімічну комірку, в яку занурений досліджуваний (робочий) електрод (РЕ), допоміжний електрод (ДЕ), необхідний для пропускання струму через систему ДЕ – розчин і електрод порівняння (ЕП).
2. Прилад для реєстрації струму в ланцюзі поляризації.
3. Джерело струму для поляризації РЕ. Для потенціостатичної поляризації використовують потенціостати.
4. Прилад для вимірювання потенціалу РЕ (тобто різниці потенціалів між РЕ та ЕП). Щоб виключити спотворення потенціалу РЕ за рахунок поляризації останнього струмом, який створюється в ланцюгу РЕ - ЕП - потенціалвимірювальний прилад за рахунок різниці потенціалів між РЕ та ЕП, цей струм намагаються зменшити до величин, значно менших, ніж звичайні мінімальні струми потенціалвизначаючих процесів. Для цього застосовують потенціалвимірювальні прилади з високим входним опором ($> 10^7$ Ом). В якості

таких приладів в останні роки найбільше розповсюдження отримали електронні високоомні вольтметри.

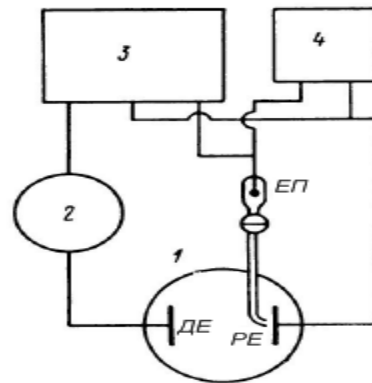


Рисунок 2.4. Принципова схема потенціостатичних поляризаційних вимірювань:

1 – електрохімічна комірка; *2* – прилад для реєстрації струму; *3* – потенціостат; *4* – високоомний вольтметр; *PE*, *DE*, *EP* – робочий електрод, допоміжний електрод і електрод порівняння відповідно

Принцип дії потенціостату полягає в тому, що при проходженні через електрохімічну комірку струму потенціал досліджуваного електроду в залежності від величини і напрямку струму зміщується в той чи інший бік. При струмі, який проходить через комірку в напрямку від *PE* до *DE*, потенціал першого зміщується в сторону позитивних значень відносно потенціалу за відсутності поляризуючого струму ($\phi_1 = 0$), а при струмі протилежного напрямку – в бік більш відємних значень. Стан поверхні *PE* в ході дослідження змінюється і між потенціалом *PE* та поляризуючим струмом немає однозначної залежності. Тому, для підтримання постійного потенціалу поляризуючий струм необхідно регулювати. В принципі, таке регулювання можна проводити і вручну, за рахунок зміни напруги на комірці. Однак цей метод в багатьох випадках неможливо, або важко використовувати через швидку зміну потенціалу і особливих умов регулювання на «спадаючій» ділянці поляризаційної кривої. При ручному регулюванні неможливо також забезпечити достатньо високу точність

підтримання потенціалу. Найбільш точне і зручне автоматичне регулювання потенціалу досягається за допомогою електронних потенціостатів[13].

Потенціостат разом з електрохімічною коміркою утворюють замкнену систему регулювання з від'ємним зворотнім зв'язком.

2.7 Визначення жаростійкості

Жаростійкість отриманих покриттів є важливою експлуатаційною властивістю, тож її було визначено за методикою, при допомозі виготовленої в КПІ імені Ігоря Сікорського спеціальної установки на базі аналітичних терезів марки АДВ–200 та шахтної печі, що використовується при проведенні термічного аналізу, і терморегулятора марки ЭПД–120 [26].

Перед окисненням досліджуванні зразки, було підготовлено: знежирено в етиловому спирті, висушено на повітрі та розташовано в алундовому тиглі, попередньо прожареного до постійної маси при 1273 К на протязі 24 годин. Тиглі із зразками кріпили до чашки аналітичних терезів за допомогою платинової дротини і зважували з точністю до четвертого знака після коми. Потім попередньо розігріту до температури ізотермічної витримки електропіч накочували на тигель із зразком і періодично визначали зміну маси зразка з тією ж точністю. У залежності від інтенсивності окиснення зразків, контрольні заміри маси проводили через 1 та 2 години. Реєструючи зміну маси зразків при різних температурах ізотермічної витримки розраховували показник жаростійкості .

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Структура, фазовий та хімічний склад покриттів, отриманих хромтитаноалітуванням та титаналітуванням сталі У8А

Титаналітоване покриття отримували порошковим методом в спеціальному контейнері за умов зниженого тиску при температурі 1323К протягом 2 годин. Сталеві вироби занурювали в контейнер і засипали насичуючою сумішшю, яка складалася з 10 % по масі алюмінію, 60% по масі титану, 26 % по масі інертної речовини Al_2O_3 і 4,0 % по масі активатора NH_4Cl .

Мікроструктурним аналізом встановлено, що отримані за даною технологією титаноалітовані покриття складаються з трьох шарів з чітко вираженою границею розділу (рис.3.1).

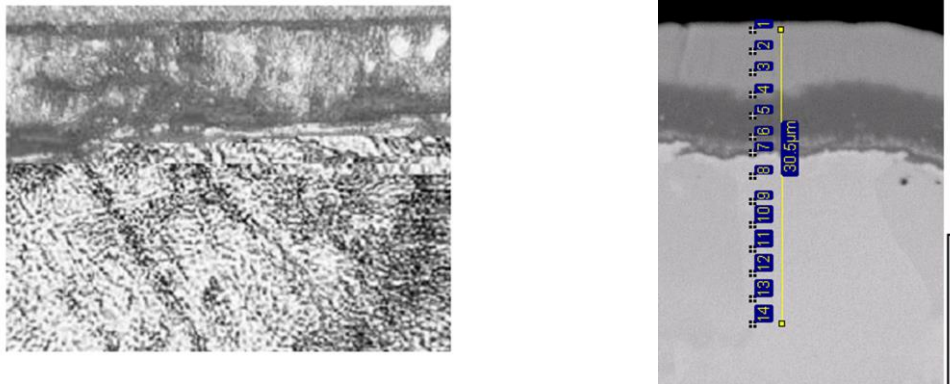


Рисунок 3.1 Мікроструктура титаноалітованої сталі У8А а –оптичне зображення при збільшенні $\times 250$, б- електронне зображення.

Загальна товщина отриманих дифузійних покриттів дорівнювала 15-17 мкм. Рентгеноструктурним пошаровим аналізом встановлено, що на поверхні зразків, отриманих при комплексному насиченні титаном та алюмінієм, утворюється структура, яка складається з трьох шарів.

Мікрорентгоспектральним аналізом було досліджено хімічний склад отриманих покриттів. Вимірювання проводили по перерізу дифузійного шару на поперечних шліфах зразків сталей з покриттям.

Отримані дані про вміст алюмінію, титану та заліза в різних точках покриттів досліджуваного типу на сталі У8А наведені в таблиці 3.1

Таблиця 3.1.

Розподіл елементів по перерізу дифузійного шару на поперечних шліфах зразків сталі У8А з покриттям отриманими при комплексному титаноалітуванні сталі У8А

Spectrum	O	Al	Ti	Fe
1	8.72	15.82	52.94	21.65
2	7.47	16.27	51.76	24.49
3	5.37	18.77	43.94	31.92
4	6.73	1.39	88.6	3.28
5	0.33	0.3	88.2	11.17
6	0.48	0.37	87.97	11.17
7	0,98	0.98	63.66	35.36
8	1.15	2.61	1.07	93.52
9	0.77	2.65	0.75	94.3
10	0.58	2.31	0.42	94.96
11	0.76	1.47	0.38	95.79
12	0.66	0.83	0.31	96.15
13	0.47	0.41		97.03

ІНТЕНСИВНІСТЬ ВИПРОМІНЮВАННЯ, ВІДНОСНІ ОДИНИЦІ

Монохроматичне Cu-K_α випромінення

Рисунок 3.2 Фазовий склад покриттів отриманих при комплексному титаноалітуванні сталі У8А.

Дифрактограми, зняті з поверхні зразків (рис.3.2) фіксують наявність дифракційних максимумів від карбиду TiC з періодом ґратки $a=0,4324$ нм, сполуки типу Ti_4Fe_2O з періодом ґратки $a=1,1309$ нм та твердого розчину заміщення $Fe(Al,Ti)$ з періодом ґратки $a=0,2931$ нм. Після зняття з поверхні $5 \cdot 10^{-6}$ м в покритті зафіксували дифракційні максимуми, що належать фазі TiC та α -твердому розчину заліза. При цьому період ґратки, яка належить карбиду титану, що примикає до основи зменшується і складає $0,4322$ нм. Це може свідчити про зменшення кількості вуглецю в TiC та легуванні останнього залізом та алюмінієм. При подальшому знятті покриття до $(10...12) \cdot 10^{-6}$ м на дифрактограмах залишаються піки, що належать TiC та α -твердому розчину титану та алюмінію в залізі з відмінними від заліза основи параметрами ґратки.

На основі отриманих даних побудовано графік розподілу елементів по перерізу покриття (рисунок 3.3).

Встановлено взаємне легування фаз що утворюється, а також наявність в вказаних фазах заліза. При прийнятих умовах процесу комплексного насичення титан та алюміній незначно розчиняються в матриці оброблюваної сталі.

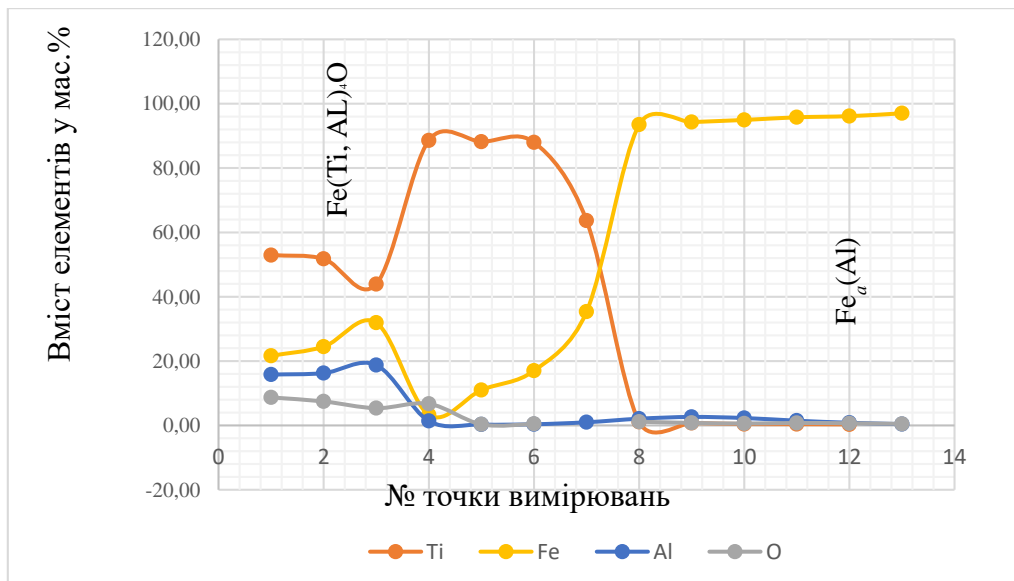


Рис.3.3. Розподіл елементів у титаноалітованому покритті

Хромтитаналітоване покриття отримують шляхом титаноалітування попередньо хромованої сталі У8А. Проводять процес середовищі хлору. порошковим методом. Вироби завантажували в контейнер разом з насичуючою сумішшю, яка складалася з: 40% Ті +10% АІ +32% Al_2O_3 +3% NH_4Cl . Після цього контейнер герметизували, нагрівали до температури $1050^{\circ}C$, час витримки чотири години.

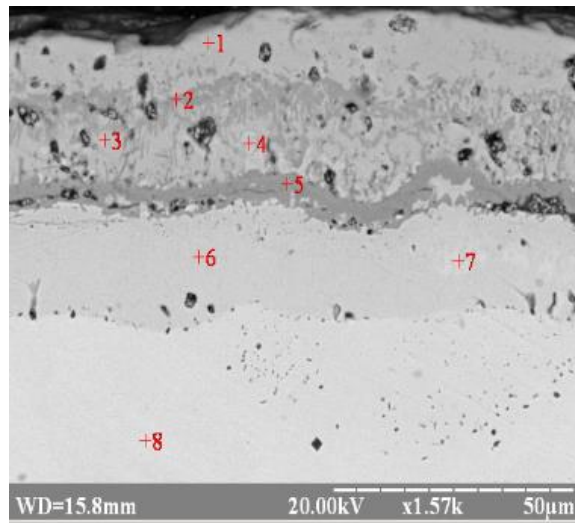


Рис. 3.4 – Вихідна мікроструктура титаноалітованого покриття попередньо хромованої сталі У8А

На рис. 3.4 відображена мікроструктура покриття на сталі У8А після двохстадійної обробки - хромування з подальшим титаноалітуванням. Можна виділити три основні зони у структурі покриття: зовнішня (гетерофазна), тонка середня і внутрішня. Товщина покриття знаходиться в межах 38-45 мкм. За результатами фазового аналізу склад зовнішньої зони покриття представлений такими фазами як Ti_3Al , Ti_3Al_2 , Cr_2Ti , $AlCrTi$ (рис. 3.2). Для ідентифікування фаз у внутрішньому шарі покриття з поверхні зразка зняли 20 мкм (рис.3.4). Склад

середньої і внутрішньої зон покриття складається з карбідів TiC та $(Cr,Fe)_{23}C_6$, $(Cr,Fe)_7C_3$ відповідно.

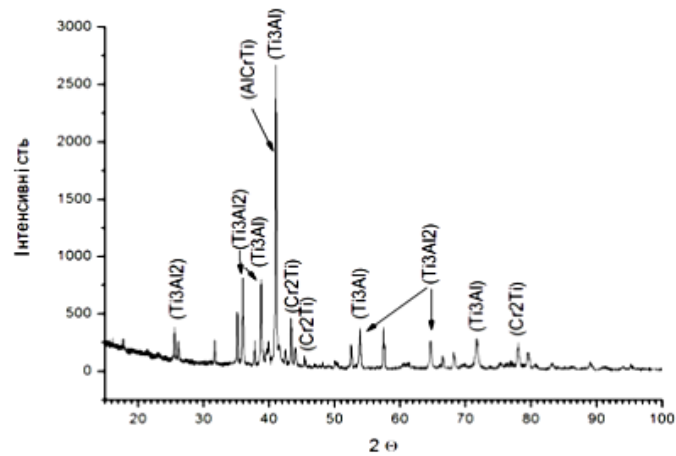


Рисунок 3.5- Дифрактограма поверхні хромотитаноалітованого покриття

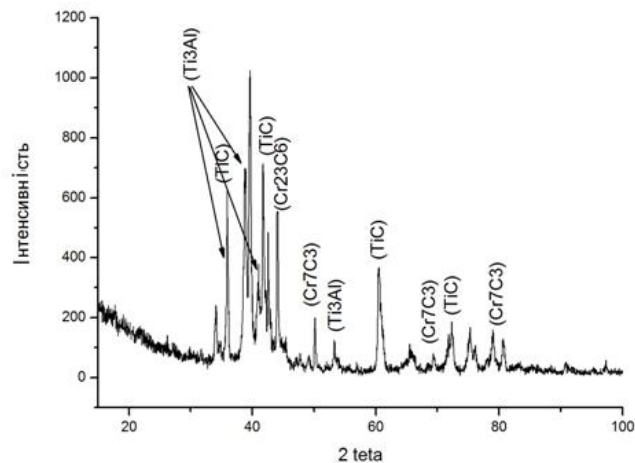


Рисунок 3.6 - Дифрактограма хромотитаноалітованого покриття після зняття 20 мкм з поверхні

Концентрація алюмінію і заліза плавно зменшується від поверхні до середини покриття. Вміст заліза в поверхневому шарі не перевищує 13 мас.%, а концентрація алюмінію не перевищує 10 мас.%. Розподіл хрому і титану не має такого монотонного характеру (рисунок 3.5-3.6). Спостерігається закономірність - ділянки з великим вмістом титану, мають, навпаки, невеликий вміст хрому. У середній частині покриття (рисунок 3.4., точка 5) хімічний склад відповідає

карбіду титану. Хрому та заліза в даному прошарку не виявлено, а кількість алюмінію не перевищує 0,12 мас.%. Внутрішня частина покриття складається з хрому (66,56 мас.%) і заліза (33,44 мас.%). Кількість алюмінію і титану тут незначна. Вміст хрому і заліза відповідає хімічному складу карбіду хрому Cr_{23}C_6 .

Таблиця 3.2

Розподіл елементів по перерізу дифузійного шару на поперечних шліфах разків сталі У8А з покриттям, отриманим хромуванням з наступним титаноалітуванням

Точки в покритті	Елемент			
	Al	Ti	Cr	Fe
1	9,48	49,68	27,92	12,91
2	5,28	94,03	0,68	0
3	5,78	44,39	40,21	9,61
4	3,23	11,35	83,36	2,06
5	0,12	99,88	0	0
6	0	0	66,56	33,44
7	0,39	0	3,44	96,17
8	0,08	0,01	0	99,9

З огляду на фазовий аналіз покриття, і використовуючи дані хімічного аналізу, було встановлено порядок розподілу фаз у поверхневому шарі. Зовнішня зона представлена фазою з максимальним (10 мас.%) вмістом алюмінію в покритті. Нижче розташована суміш таких фаз як Ti_3Al , Ti_3Al_2 , Cr_2Ti з переважним вмістом Ti_3Al в складі. Поблизу межі розділу з TiC основною фазою є Cr_2Ti .

Присутність хрому у зовнішній зоні покриття вказує на складний дифузійний перерозподіл елементів під час титаноалітування. Формування TiC з найменшою енергією утворення призвело до перерозподілу вуглецю на поверхні хромованого зразка. Вуглець на зовнішній поверхні карбіду хрому перейшов в карбід титану, що спричинило перерозподіл структурно вільного хрому і заліза в карбіді хрому. Частковий перехід хрому в поверхневий шар викликав переміщення заліза основи на вільні місця у карбіді хрому. Залізо основи зсунулось ближче до карбіду, а хром в свою чергу перейшов в поверхневий шар покриття. Хром дифундував до поверхні, що призвело до утворення сполуки Cr_2Ti , а потім і інших інтерметалідів. Результатом такої перестановки стало незначне збільшення товщини карбіду хрому на 3-6 мкм, зменшення його мікротвердості до 14 ГПа поблизу границі карбід хрому-основа і збільшення твердості біля границі розділу карбід хрому-карбід титану до 22 ГПа. Можна припустити, що збіднення вуглецем, в області під покриттям, стало причиною підтягування вуглецю і кремнію з основи до перехідної зони під покриттям. Основна частина алюмінію зосереджена в поверхневій зоні покриття.

Таким чином, після хромування сталі У8А з наступним титаноалітуванням середня товщина покриття становить 45 мкм. В структурі покриття можна виділити три характерні області (рис. 3.4). Зовнішній шар покриття має нерівномірну товщину (максимум 30 мкм) і складається з фаз Ti_3Al , Ti_3Al_2 , Cr_2Ti , $AlCrTi$. Середня область покриття представлена карбідом титану і має середню товщину 4-6 мкм. Внутрішня зона складається з карбідів хрому. Товщина внутрішньої зони покриття знаходиться в межах 17-20 мкм.

З огляду на дані приведені у таблицях 3.1 та 3.2 видно, що існують деякі відмінності між розподілом елементів у досліджуваних покриттях, що зумовлюють відмінності в експлуатаційних властивостях покриттів. В титалітованому покритті концентрація алюмінію та заліза зменшується від

поверхні до середини покриття, вміст заліза в поверхневому шарі, дещо більший ніж у титанхромоалітованому покритті, в глибинних шарах концентрація заліза зростає до 90%. Розподіл титану не має монотонного характеру і його вміст зменшується за рахунок зростання вмісту заліза, у той час як у Cr-Ti-Al вміст заліза значно менший, так як вміст хрому доволі значний. Таким чином вміст алюмінію приблизно однаковий, вміст титану також близький. Товщина титаналітованого покриття складає 20 мкм в той час як хромтитаналітоване не менше 45 мкм.

3.1.1 Мікротвердість дифузійних покриттів

При титаноалітуванні сталі У8А формується шар, яких складається з трьох зон: $\text{Fe}(\text{Ti},\text{Al})_4\text{O}$, TiC , $\text{Fe}_a(\text{Al})$ мікротвердістю 10,0;34,5;1,5-3,0ГПа, відповідно.

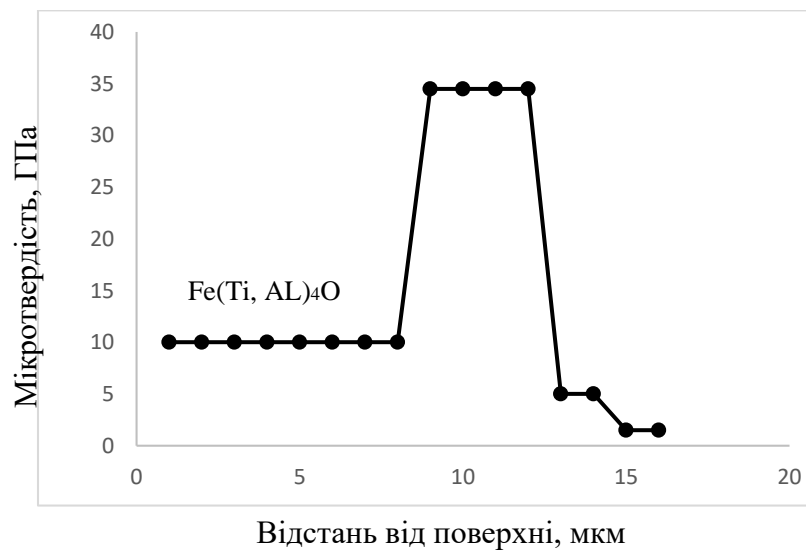


Рисунок 3.7 - Розподіл мікротвердості по перерізу покриття на сталі У8А після хромотитаноалітування

На рис.3.8 показано розподіл твердості по перетину покриття. Мікротвердість зовнішнього шару складає 5,8 ГПа і збільшується до 10 ГПа поблизу границі зовнішній - середній шар. Твердість середнього шару покриття (карбід титану) знаходиться в межах 30-34 ГПа. Мікротвердість внутрішнього шару, хімічному складу якого відповідають карбіди хрому, найбільша біля границі з карбідом титану - 22 ГПа і поступово знижується до 14 ГПа.

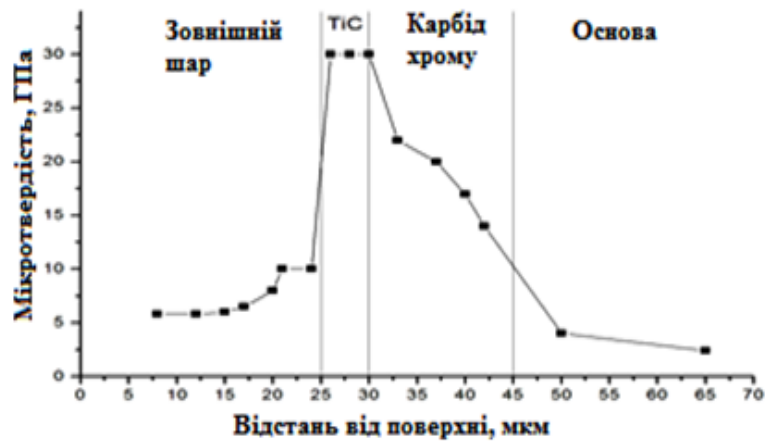


Рисунок 3.8 - Розподіл мікротвердості по перерізу покриття на сталі У8А після хромотитаноалітування

Зовнішній та середній шари хромотитаналітованого покриття мають приблизно однакові значення в порівнянні із титаноалітованим, але додатковий хромовий карбідний шар має доволі високу твердість. Отже, твердість покриття хромотитаналітованого покриття є вищою ніж титаналітованого, за рахунок наявності хромового бар'єрного шару.

3.2. Жаростійкість карбідних покриттів

Відомо, що дифузійні покриття на основі карбідів перехідних металів, мають високий комплекс фізико-хімічних властивостей і нанесення їх на

поверхню сталей дозволяє істотно підвищити експлуатаційні характеристики деталей машин і інструменту [21].

Сталеві вироби з покриттями з метою усунення продавлення захисних шарів в процесі експлуатації в умовах ударних або підвищених контактних навантажень необхідно піддавати термічній обробці для зміцнення основи (гартуванню і низькому відпусканню). В результаті під зоною карбиду формується підшар з мартенситною структурою, який запобігає продавленню покриття. Температури нагрівання під гартування вуглецевих сталей лежать в інтервалі температур 1000-1180 К. Враховуючи, що технологічно найпростішим є нагрівання під гартування в повітряній атмосфері, можливість проведення цієї операції при обробці сталей з покриттями без пошкодження останніх, представляє безперечний практичний інтерес[4].

Було вивчено кінетику окислення зразків сталі У8А та сталі з титанованими та титаноалітованими покриттями. Дослідження виконували за допомогою масометричного аналізу при зважуванні досліджуваних сталевих зразків з покриттями та без них після витримки протягом 1 та 2 годин в інтервалі температур 500-800 °С(табл.3.7, рис. 3.13)

Встановлено, що титаноалітовані покриття майже не окислюються в інтервалі температур 500-700 °С, підвищення температури до 800 °С призводить до незначного збільшення маси. Титановані зразки та зразки вихідної сталі незначно окислюються при температурі 500 °С, підвищення температури призводить до інтенсивного окислення поверхні

З огляду на отримані результати можна зробити висновок, що сталь з покриттями отриманими при комплексному насиченні титаном та алюмінієм є більш жаростійко., ніж титановані. Що зумовлено з утворенням складних сполук на основі титану. Після випробувань на жаростійкість зразки сталі У8А з титаноалітованим покриттям було піддано мікроструктурному аналізу.

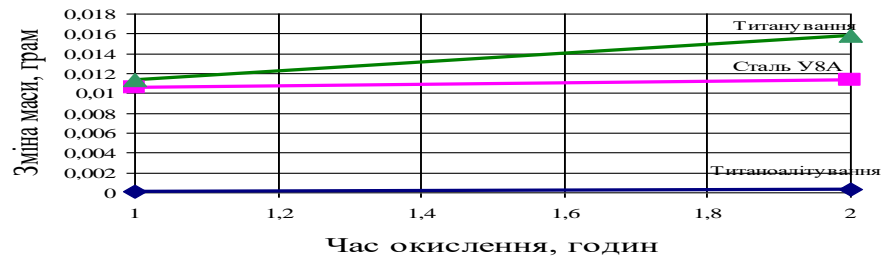
Встановлено, що при окисленні протягом 1 години до температури 700 °С не спостерігається змін в структурі покриття. Збільшення температури до 800 °С та окислення протягом 1 години призводить до часткового руйнування поверхневого шару, який згідно даним рентгеноструктурного аналізу належить фазам від карбіду титану TiC, сполуки типа Ti₄Fe₂O та твердого розчину заміщення Ti(Al,Fe). Окислення протягом 2 годин при цій температурі призводить до повного руйнування вищевказаного шару, при цьому структурних змін інших шарів покриття не спостерігається.

Таблиця 3.3

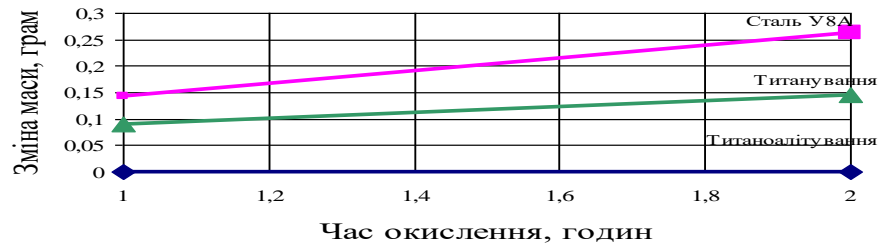
Зміна маси зразків сталі У8А в вихідному стані та з титанованими і титаноалітованими покриттями в залежності від температури та часу окислення.

Тип покриття	Титаноалітування		Сталь		Титанування	
	Час окислення	Температура	1 год	2 год	1 год	2 год
	1 год	2 год	1 год	2 год	1 год	2 год
	Δm, г	Δm, г	Δm, г	Δm, г	Δm, г	Δm, г
500	0,00125	0,00305	0,00055	0,00135	0,01135	0,0158
600	0,00025	0,00095	0,14345	0,26265	0,09005	0,1456
700	0,0024	0,0024	0,146	0,41065	0,0982	0,15315
800	0,079	0,08305	0,1839	0,40068	0,1377	0,18045

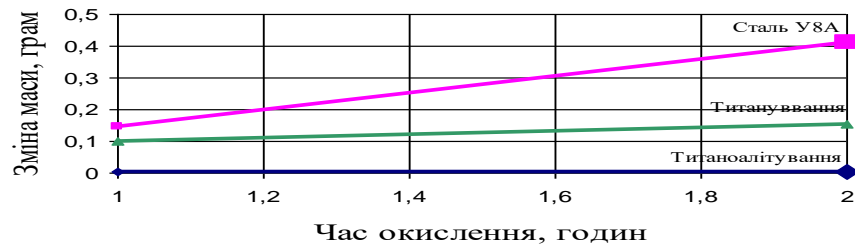
Криві окислення при температурі 500 С



Криві окислення при температурі 600 С



Криві окислення при температурі 700 С



Криві окислення при температурі 800 С

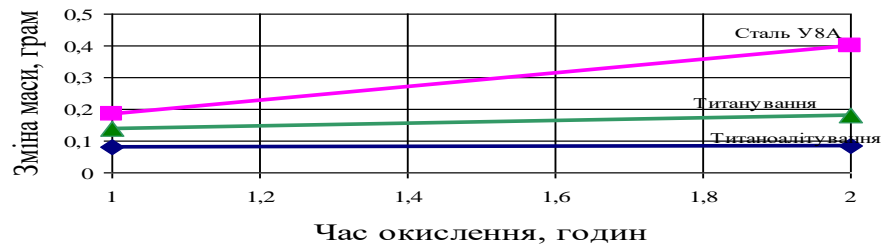
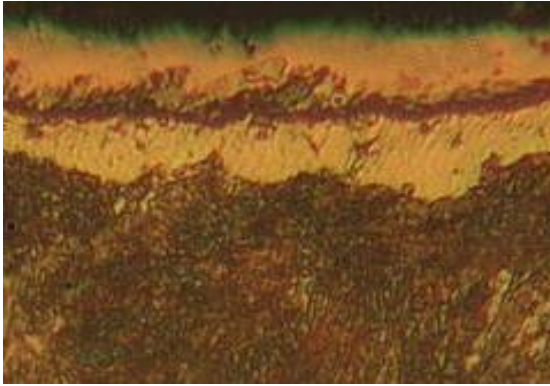
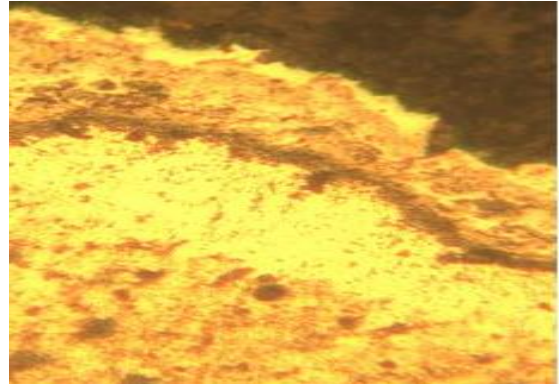


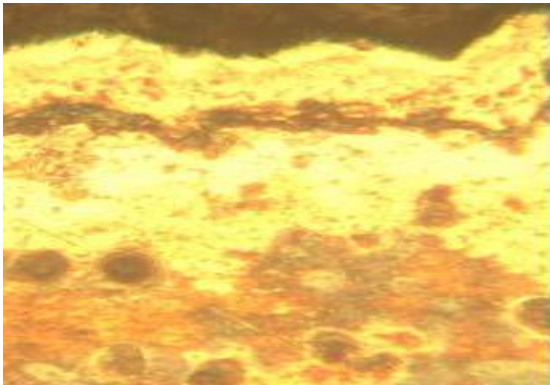
Рисунок 3.9. Криві зміни маси в залежності від часу окислення



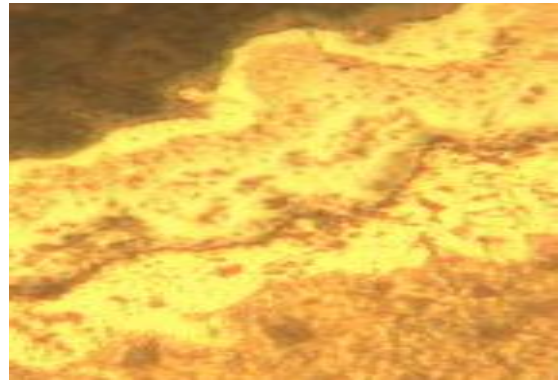
Сталь У8А з титаноалігованими покриттями , вихідна структура



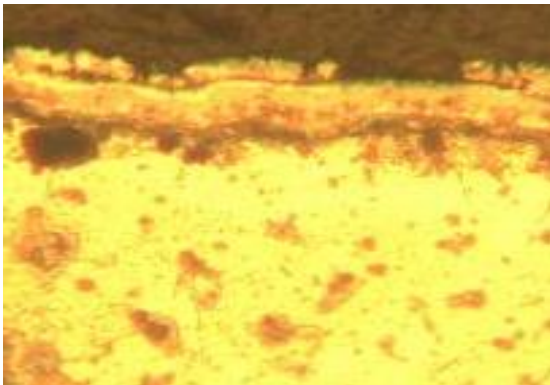
Сталь У8А з титаноалігованими покриттями , після окислення при температурі 500°C протягом 1 години



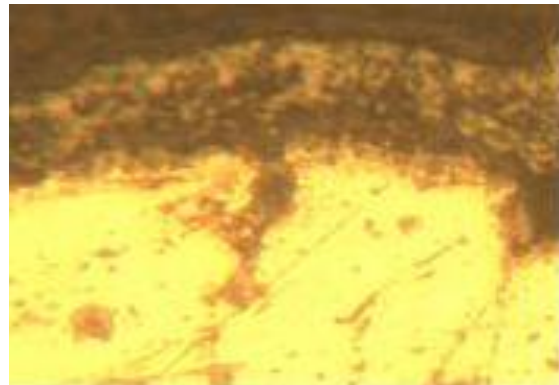
Сталь У8А з титаноалігованими покриттями , після окислення при температурі 600°C протягом 1 години



Сталь У8А з титаноалігованими покриттями , після окислення при температурі 700°C протягом 1 години



Сталь У8А з титаноалігованими покриттями , після окислення при температурі 700°C протягом 2 години



Сталь У8А з титаноалігованими покриттями , після окислення при температурі 800°C протягом 1 години

Рисунок 3.10 – Мікроструктура сталі У8А з титаноалігованими покриттями після випробування на жаростійкість X200

З огляду на це, титаноалітованні покриття на поверхні сталі У8А не окислюються до температури 700 °С. Підвищення температури до 800°С веде до часткового руйнування покриття. Оскільки температура нагріву при гартуванні сталі У8А, У10А і деяких інших не перевищує 780°С, це дозволяє проводити термічну обробку великої групи інструментальних сталей з даним типом покриттів без засосування захисних атмосфер. Якщо габарити деталей та інструменту вимагають тривалої витримки при нагріві під гартування та більш високих температур, то для збереження захисного покриття необхідно застосовувати печі із без окислювальним нагріванням, розплави солей, синтетичних шлаків або спеціальні засипки (прокалений річний пісок, чавунну стружку, відпрацьований технічний карбід бору та ін.) [38-39].

Згідно із літературними даними і даними отриманими нами і наведеними вище інтенсивне розсмоктування алітованого шару на вуглецевих сталях спостерігається, починаючи з 750 °С. Очевидно це критична чи близька до неї температура розупорядкування твердого розчину FeAl.

Таким чином, зниження захисних властивостей алітованого шару пов'язано з досягненням умов перетворення упорядкованих твердих розчинів в неупорядковані, тобто із зникненням додаткових хімічних зв'язків в кристалічній ґратці, після чого атоми алюмінію отримують підвищену дифузійну рухливість. Багаточисельні рекомендації щодо підвищення стабільності дифузійних шарів в основному зводяться до створення умов, які знижують швидкість дифузії елементів покриття в основний метал за рахунок додавання відповідних легуючих елементів в насичуючий сплав [33] чи створення бар'єрних шарів на межі покриття-основний метал. Останній варіант технологічно більш зручний, економічно вигідний і тому більш перспективний.

Основна умова при виборі матеріалу бар'єрного шару – здатність елементів утворювати з насичуючим металом сполуки, які володіють максимально

стабільними електронними конфігураціями та не здатні обмінюватись електронами, в результаті чого коефіцієнт дифузії різко знижується. В бар'єрному шарі необхідна найменша концентрація колективізованих електронів.

Зразки сталі У8А у вихідному стані, після титанування, алітування та хромотитаноалітування нагрівали до температури 800°C і витримували протягом 1, 2 та 4 годин (рисунок 3...).

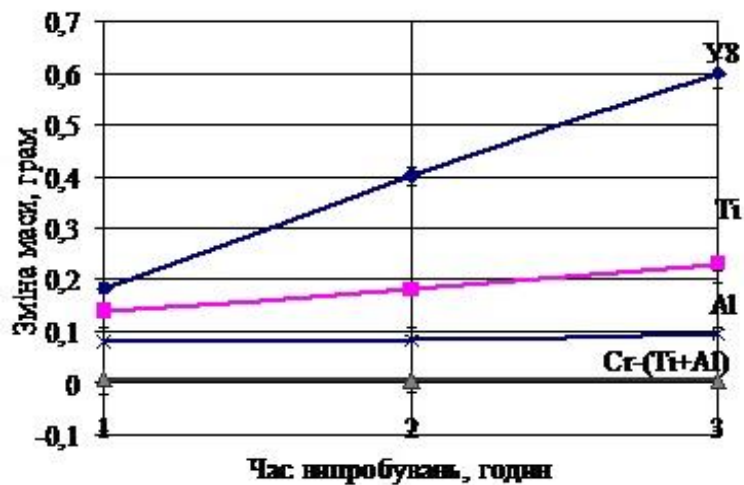


Рисунок 3.11. – Криві зміни маси в залежності від часу окислення, $t=800^{\circ}\text{C}$

Встановлено, що приріст маси зразків в залежності від часу окислення розташовується в ряду: зразки після комплексного хромотитаноалітування – зразки після алітування – зразки після титанування – зразки вихідної сталі У8А. Таким чином, комплексні покриття, отримані після комплексного хромотитаноалітування забезпечують найбільший захист від окислення.

Мікроструктурним аналізом встановлено, що після окислення при температурі 800°C комплексні хромотитаноалітовані покриття складаються з чотирьох зон. Загальна товщина окислених покриттів дещо збільшується і складає 38,0-40,0 мкм. При цьому товщина першого шару складає 15,0-16,0 мкм, другого – 5,0-6,0 мкм, третього – 6,0-7,0 мкм, четвертого – 16,0-18,0 мкм.

Таким чином з проведених дослідів та отриманих результатів є очевидним, що комплексне хромтитаналізоване покриття за високих температур (від 700°C) є більш стійким.

3.3 Електрохімічна поведінка досліджуваних покриттів у різних агресивних середовищах

У розчині 5% сульфатної кислоти корозія сталей перебігає із водневою деполаризацією, для них $E_c < E_{H_2}$. Відповідно до результатів наведених на рисунку 3.12 нанесене на сталь У8А титаноалізоване покриття призводить до деякого збільшення перенапруги виділення водню, що пов'язано із наявністю алюмінію. Хромотитаноалізоване покриття знижує перенапругу виділення водню, що пов'язано із наявністю хрому. Нанесення покриттів викликає зміщення E_c – потенціалів сталей у більш позитивну сторону порівняно із матеріалом основи та в більш від'ємну – порівняно з карбідами, що вказує на вплив карбідів на реакції корозійного процесу й участь іонів заліза в їх протіканні. Низькопористі й середньопористі покриття (відповідно карбіди хрому і титану) мають при цьому більш позитивні E_c -потенціали, в порівнянні із високопористими (карбіди ванадію), що може свідчити про вплив пористості на їх корозійну стійкість [4].

Процес виділення водню на сталі У8А без покриття та сталях із дослідженими покриттям у розчині 5% сульфатної кислоти описуються рівнянням Тафеля. Нанесені дифузійні покриття ведуть до зростання швидкості виділення водню на сталях, це обумовлено низькою перенапругою виділення водню в кислих середовищах на відповідних карбідах. Тафелеві константи реакції виділення водню на досліджуваних покриттях (на сталі У8А) достатньо близькі до відповідних величин, одержаних для карбідів цих же металів, це

свідчить про те, що процес виділення водню на сталях із покриттям протікає, в основному, на карбідних фазах, здатних каталітично прискорювати розряд іонів гідроксонію [4].

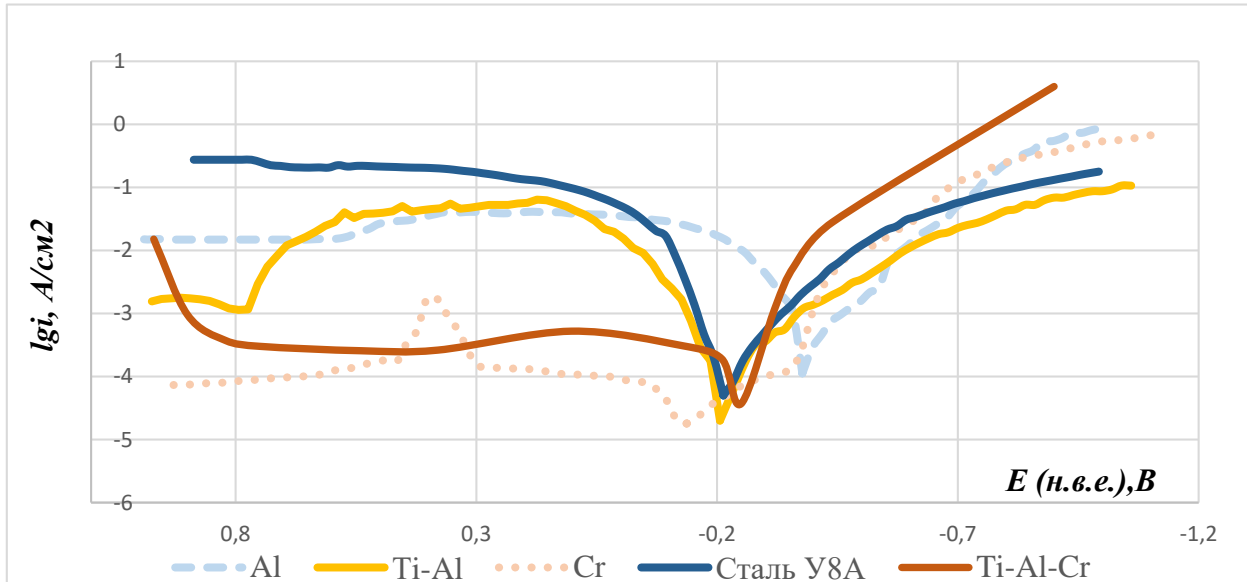


Рисунок 3.12: Поларизаційна криві на сталі У8А та титаноалітованому і хромоалітованому покриттях на сталі У8А в розчині 5% H_2SO_4

У той же час досліджувані дифузійні покриття помітно впливають на швидкість анодного розчинення сталей як в активній області, так і в області їх пасивного стану. Це може бути пов'язано з високою хімічною стійкістю карбідів перехідних металів у розчинах кислот, оскільки відомо, що входні до їх складу атоми металів здатні утворювати з вуглецем стійкі електронні конфігурації, які характеризуються невисокою густиною електронних пар.

Хромотитаноалітоване покриття значно в більшій мірі зменшує струм пасивації, але при потенціалі в 1В спостерігається вихід сталі із пасивного стану, що пов'язано із розчиненням карбідів.

У розчині 10% оцтової кислоти титаналітоване покриття зменшує перенапругу виділення водню, що пов'язано із легуючою добавкою алюмінію (рисунок 3.13). Нанесення хромотитаноалітованого покриття як і у випадку з 5%

сульфатною кислотою веде до зниження перенапруги виділення водню, що обумовлено наявністю хрому

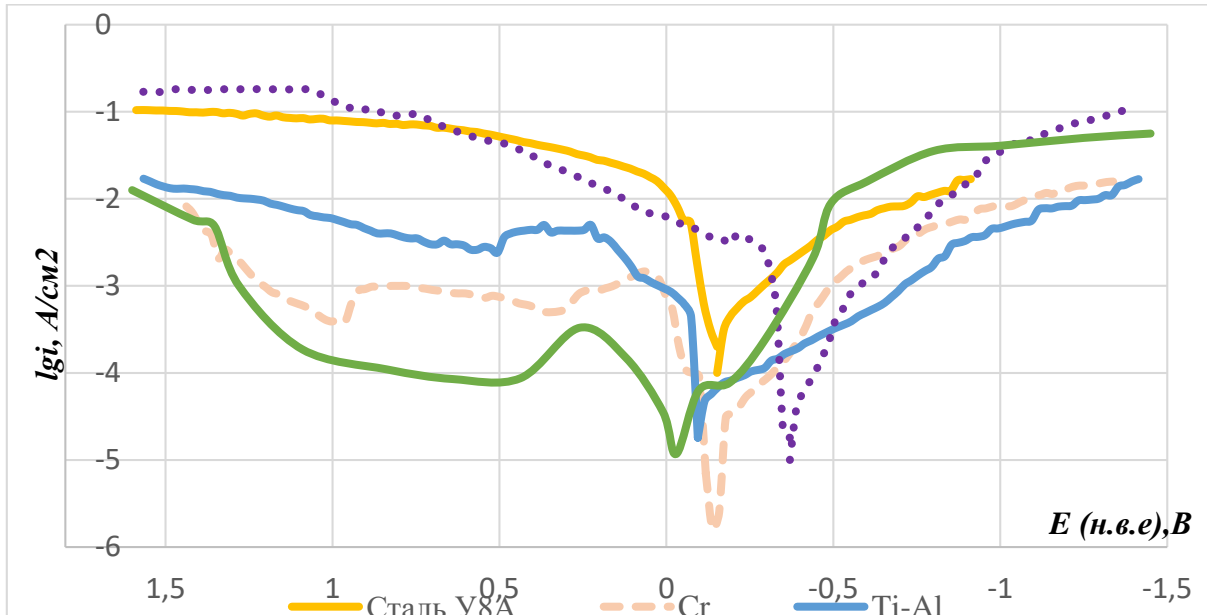


Рисунок 3.13. Поляризаційна криві на сталі У8А та титаноалітованому і хромоалітованому покриттях на сталі У8А в розчині 10% оцтової кислоти

В значно більшій мірі досліджувані покриття впливають на анодний процес розчинення сталі, так титаноалітоване як і хромотитаноалітоване значно гальмують анодне розчинення в 10% оцтовій кислоті в активній області, зміщуючи потенціал у позитивну сторону та, зменшуючи струм пасивації у цьому розчині.

Хромотитаноалітоване покриття впливає в значно більшій мірі на пасивний стан в порівнянні з титаноалітованим, але при потенціалі 1,4В на анодних кривих знятих на такому покритті спостерігається вихід із пасивного стану із наступною перепасивацією це може бути обумовлено: $\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$.

Отримані висновки добре узгоджуються з результатами поляризаційних вимірювань отриманих на алюмінієвому та хромовому покриттях на сталі У8А.

Згідно з цими вимірюваннями алюміній характеризується більш високою перенапругою виділення водню ніж сталь, однак швидкість анодного розчинення алюмінію в активній області дещо більша ніж швидкість анодного розчинення сталі, а струм пасивації сталі і алюмінію в 10% оцтовій кислоті приблизно однакові. В той же час покриття на основі карбідів хрому характеризується нижчою перенапругою виділення водню, ніж титаноалітоване, однак титаноалітоване покриття на сталі У8А веде до зниження активного розчинення, як в пасивній області так і в активній.

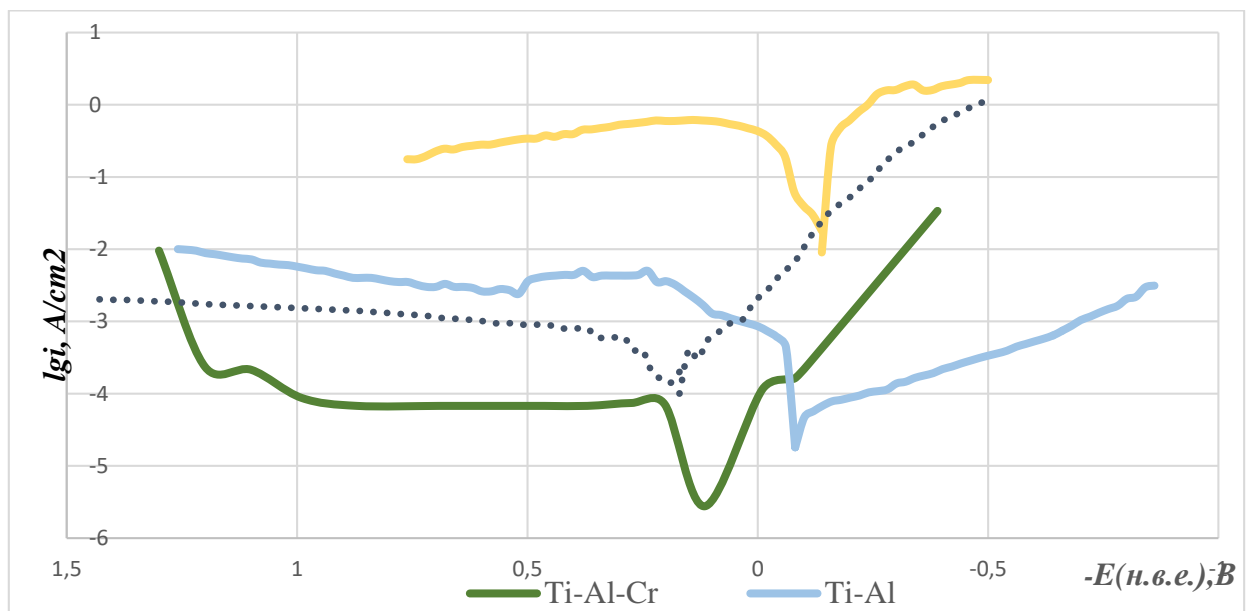


Рисунок 3.14: Поларизаційна криві на сталі У8А та титаноалітованому і хромоалітованому покриттях на сталі У8А в розчині 20% HNO_3

Титаноалітоване і хромотитаноалітоване покриття на сталі У8А значно підвищують перенапругу виділення водню на сталі у розчині 20% HNO_3 , що може бути пов'язано з наявністю алюмінію, який підвищує перенапругу виділення водню. Також варто відзначити, що титан є нестійким у даній кислоті.

Обидва покриття впливають на процес анодного розчинення сталі. Так ці покриття значно гальмують анодне розчинення сталі в активній області, зменшують струм пасивації, зміщують стаціонарний потенціал у більш позитивному напрямку в цьому розчині. Хромтитаноалітоване покриття має значно більший вплив на пасивний стан сталі У8А, але при потенціалі 1,2В спостерігається вихід покриття з пасивного стану. На таку стійкість покриття впливає наявність карбідів хрому, та алюмінію, так як титаноалітоване покриття не містить карбідів хрому, тому його корозійна стійкість, дещо менша ніж хромтитаноалітованого.

Найкращі захисні властивості у розчинах сульфатної кислоти має хромтитаноалітоване покриття, яке містить карбіди хрому, що в свою чергу характеризуються високою хімічною стійкістю карбідних в слабоокислюваних середовищах, низькою перенапругою виділення водню, яке сприяє переходу сталей у пасивний стан. Проте, як і хромовмісні леговані сталі так і покриття, що містять хром, мають схильність до міжкристалітної корозії, що затруднює їх використання в умовах абразивного зношування. Вони також легко окислюються при потенціалі $E \geq 1,4\text{В}$.

Подальше підвищення, захисної дії дифузійних покриттів і збільшення надійності антикорозійного захисту сталей можна досягнути шляхом використання органічних і неорганічних інгібіторів корозії.

3.4 Корозійна стійкість властивості дифузійних покриттів у водних агресивних середовищах

Відповідно до результатів проведених досліджень на сталі У8А, сталі У8А з титаноалітованим та хромтитаноалітованим покриттям, їх корозійна стійкість суттєво залежить від природи покриття та природи кислоти. За зміною маси досліджуваних зразків було розраховано показники корозії та занесено до

таблиць 3.1, 3.2, 3.5. З огляду на отримані результати можна зробити висновок, що корозія досліджуваних зразків збільшується у ряді:

Сталь: технічна вода < 3% NaCl < 10% CH₃-COOH < 10% HOOC-COOH < H₂SO₄ < 20% HNO₃;

Покриття Ti-Al: технічна вода < 3 % NaCl < 10% < CH₃-COOH < 10% HOOC-COOH < H₂SO₄ < 20% HNO₃

Покриття Ti-Cr-Al: технічна вода < 20% HNO₃ < 10% CH₃-COOH < 5% H₂SO₄;

Ряди для сталі та титаноалітованого покриття зберігаються, в той час як для хромотитаноалітованого покриття ряд порушується, що пов'язно із високою стійкістю цього покриття у розчині 20% нітратної кислоти, що пов'язано із низьким вмістом заліза у поверхневому шарі цього покриття, а також наявністю карбідів хрому та титану.

Таблиця 3.4

Результати корозійних випробувань сталі У8А у різних агресивних середовищах (τ випробувань – 120 годин, температура 25°C).

Розчин	$m_{ср}$ (до випробувань), г	$m_{ср}$ (після випробувань), г	$\Delta m_{ср}$, г	K_m (г/м ² год)	i_c , А/см ²
Технічна вода	5,3037	5,3027	0,0009	0,0213	0,000015
3% NaCl	5,4489	5,4476	0,0013	0,0240	0,00001
5% H ₂ SO ₄	5,9881	5,6263	0,3617	39,1860	0,037507
10% CH ₃ -COOH	6,0085	5,8712	0,1372	14,8674	0,014230
20% HNO ₃	5,9594	0	5,9594	645,5491	0,617883
10%HOOC-COOH	7,5707	7,3483	0,2223	24,0893	0,023057
СОШ	5,8331	5,8275	0,0056	0,6120	0,000586

За представленими даними (таблиця 3.4, 3.5) можна стверджувати, що покриття Ti-Al у кілька разів сповільнює корозійні процеси .

Таблиця 3.5






Корозійна стійкість та захисні властивості покриття Ti-Al на сталі У8А у водних агресивних середовищах (τ випробувань – 120 годин, температура - 25°C).

Розчин	m_{cp} (до випробувань), г	m_{cp} (після випробувань), г	$\Delta m_{cp}, г$	Km (г/м ² год)	$\gamma_{покp}$
Технічна вода	4,8950	4,8948	0,0007	0,0090	2,37
3 % NaCl	4,3741	4,3732	0,0009	0,0099	2,41
5% H ₂ SO ₄	4,4294	4,1789	0,2505	13,2961	2,95
10% CH ₃ -COOH	4,5287	4,3941	0,1345	7,1417	2,08
20% HNO ₃	4,3811	1,1941	3,1870	169,1630	3,82
10%HOOC-COOH	4,6353	4,4061	0,2292	12,1656	1,98
СОШ	4,7126	4,7107	0,0019	0,100849	6,069

Візуальний огляд підтверджує дані масометричних вимірювань і сталь У8А і титаналітоване покриття найбільш стійке у розчині 3 % NaCl та воді. Корозія сталі у досліджених розчинах носить рівномірний характер і на поверхні зразків не спостерігається утворення значних областей корозії. Після витримки в агресивному середовищі ЗОР (змащуючо-охолоджуюча рідина) сталеві зразки та зразки з покриттям практично не змінили зовнішнього вигляду, судячи з візуального огляду, поверхня світла блискуча, володіє відображальною здатністю, на відміну від зразків, що перебували у розчинах кислот. На зразках, що перебували у розчинах кислот, спостерігається збільшення ступеня шорохуватості поверхні, зниження відображальної здатності, що характеризується більшою гетерогенністю поверхні.





Таблиця 3.6

Зовнішній вигляд, рН, колір розчину титаналітованого покриття на сталі У8А після корозійних випробувань

Розчин	Зовнішній вигляд	Колір розчину		рН
		До випробування	Після випробування	
5% H ₂ SO ₄		прозорий	прозорий	0
10% CH ₃ -COOH		прозорий	прозорий	4,5
10% HOOC-COOH		прозорий	прозорий	4
5% H ₂ SO ₄ + 4 г/л (NH ₄) ₂ MoO ₄		прозорий	Темно-зелений	0
5% H ₂ SO ₄ + 4 г/л KBrO ₃		прозорий	помаранчевий	0
5% H ₂ SO ₄ + 2,5 г/л Ін 3		прозорий	бурий	0
ЗОР		помаранчевий	помаранчевий	12

Таблиця 3.7.

Зовнішній вигляд, рН, колір розчину зразків сталі У8А після корозійних випробувань

Розчин	Зовнішній вигляд	Колір розчину після досліду		рН
		До випробування	Після випробування	
5% H ₂ SO ₄		прозорий	прозорий	0
10% CH ₃ -COOH		прозорий	прозорий	4,5
10% HOOC-COOH		прозорий	прозорий	4
5% H ₂ SO ₄ + 4 г/л (NH ₄) ₂ MoO ₄		прозорий	Темно-синій	0
5% H ₂ SO ₄ + 4 г/л KBrO ₃		прозорий	помаранчевий	0
5% H ₂ SO ₄ + 2,5 г/л Ін 2		прозорий	прозорий	0
ЗОР		помаранчевий	помаранчевий	12

Таблиця 3.8

Корозійна стійкість та захисні властивості комплексного титаналітованого та хромотитаноалітованого покриттів на сталі У8А та в різних агресивних середовищах відповідно до наш

Розчин	Сталь У8А	Ti-Al (I)		Ti-Cr-Al (II)	
	Km ($г/м^2$ год)	Km ($г/м^2$ год)	$\gamma_{покp}$	Km ($г/м^2$ год)	$\gamma_{покp}$
Технічна вода	(I) 0,01	0,009	2,4	0,009	5,9
	(II) 0,053				
5% H ₂ SO ₄	(I) 39	13,2	2,9	35,35	5,6
	(II) 197				
10% CH ₃ -COOH	(I) 14,8	7,14	2,1	0,167	55
	(II) 9,29				
20% HNO ₃	(III) 280	169,2	3,8	(III)	(III)
	(I) 645			0,965	290,0

*Примітка: (I) – тривалість процесу 120; (II) – тривалість процесу 144; (III) – тривалість процесу 48;

**Дані корозійних випробувань для хромотитаноалітованих покриттів робота [41]

Порівняння даних корозійних досліджень в різних розчинах показують, що корозійна стійкість хромотитаноалітованого покриття так як і титаноалітованого залежить від природи агресивних середовищах. Для обох покриттів спостерігається зниження швидкості корозії при переході від технічної води до оцтової кислоти, відбувається збереження рядів(за винятком HNO₃).

Варто відзначити, що з часом швидкість корозії в нітратній та сульфатній кислотах швидкість корозії зростає, на відміну від технічної води та оцтової кислот, де спостерігається зворотній ефект. Зменшення швидкості корозійних процесів у технічній воді та оцтовій кислоті відбувається за рахунок утворення

на поверхні зразків важкорозчинних продуктів корозії. Більш активне руйнування зразків у розчинах нітратної та сульфатної кислот обумовлено розвиненою поверхнею, кородуючого металу, а отже можливістю утворення гальванічних пар. З огляду на отримані результати хромотитаноалітоване покриття сповільнює корозію сталі У8А у 6 разів в розчинах сульфатної кислоти та у технічній воді, а титаноалітоване покриття за цих самих умов зменшує швидкість у 2,9 та 2, 4 рази відповідно. У нітратній кислоті хромотитаноалітоване покриття підвищує корозійну стійкість у 892 рази, а в оцтовій у 5,6, значно гірші показники у цих же розчинах титаналітованого покриття де його χ становить 2,1 та 3,8 відповідно.

3.5 Інгібіторний захист титаналітованого покриття на сталі У8А та вуглецевих сталей

Результатами корозійних досліджень показано, що титаналітоване покриття і хромотитаноалітоване покриття показують невисокий захист в сульфатній кислоті з ціллю збільшення захисної дії і зменшення корозії сталі в дослідженні розчини вводились органічні інгібітори корозії адсорбційного типу (таблиця 2.2) що є похідними N-ацилметилпіридиній йодидів, а також такі неорганічні інгібітори, що є оксіаніонами; $KBrO_3$, $(NH_4)_2MoO_4$.

Згідно з електрохімічними дослідженнями органічні сполуки, що були використані у даній роботі в якості інгібіторів корозії (таблиця 2.2) є інгібіторами змішаного типу [38], що здатні сповільнювати анодний та катодний процес корозії. Задля встановлення найбільш ефективного інгібітору їх попердньо було досліджуно на сталі 08 кп (таблиця 3.9). Отримані результати показують, що використані інгібітори виявляють високу захисну дію для сталі 08кп, найбільш ефективним виявився інгібітор In_2 , який підвищив корозійну стійкість у 5,21

рази, дещо гіршими виявились результати для двох інших інгібіторів (таблиця 3.10.).

Таблиця 3.9

Результати корозійних випробувань сталі 08кп

<i>Розчин</i>	<i>m_{cp} (до випробувань), г</i>	<i>m_{cp} (після випробування), г</i>	<i>Δm_{cp}, г</i>	<i>Km (г/м² год)</i>	<i>$\gamma_{інг}$</i>
5% H ₂ SO ₄	0,61895	0,55035	0,0686	0,714583	-
5% H ₂ SO ₄ +2,5 г/л Ін 1	0,6506	0,6364	0,0142	0,143917	4,96
5% H ₂ SO ₄ +2,5 г/л Ін 2	0,651575	0,6372	0,014375	0,1370	5,21
5% H ₂ SO ₄ +2,5 г/л Ін 3	0,6135	0,596	0,0175	0,1722	4,15

Для подальших досліджень було використано інгібітор типу Ін 2. Даний інгібітор, також неорганічні інгібітори було використано в наступному дослідженні, задля встановлення їх інгібуючої здатності по відношенню до сталі У8А та досліджуваного титаноалітованого покриття.

Найбільшу ефективність при корозії сталі У8А та сталі У8А з покриттям має інгібітор Ін 2 (таблиця 3.10), так як сповільнює корозію сталі У8А у 17,86 рази, а титаналітованого покриття на сталі У8А у 3,53 рази, при цьому комбінований захист сталі У8А інгібітором та покриттям досягає 90%.

Гальмування корозії за температури 25°C відбувається за рахунок виникнення позитивного адсорбційного стрибка потенціалу і виявляють властивості ПАР катіонного типу.

Таблиця 3.10

Результати корозійних випробувань титаналітованого покриття на сталі
У8А та сталі У8А

Розчин	У8А			Ti-Al				
	$\Delta m_{cp}, г$	$Km (г/м^2 год)$	$\gamma_{інг}$	$\Delta m_{cp}, г$	$Km (г/м^2 год)$	$\gamma_{покр}$	$\gamma_{інг}$	$\gamma_{компл}$
5% H ₂ SO ₄ + 4г/л (NH ₄) ₂ MoO ₄	0,2665	28,86824	1,36	0,2161	11,47028	2,52	1,16	3,42
5% H ₂ SO ₄ + 4г/л KBrO ₃	0,23895	25,88392	1,51	0,1429	7,584926	3,41	1,75	5,17
5% H ₂ SO ₄ + 2,5 г/л Ін 2	0,02025	2,193553	17,86	0,06655	3,532378	1,61	3,76	11,09

Відповідно до φ -шкали Антропова [34-36], для необроблюваної сталі потенціал металу становить $\varphi_{Fe} = -0,2В - 0В = -0,2 В$, тобто поверхня заряджена негативно. У зв'язку з цим інгібітори корозії цього типу виявляють найбільшу ефективність на сталі У8А у 5% сульфатній кислоті.

Отже при корозії титаноалітованих зразків, поверхня, яких містить окремі ділянки з включеннями Ti та Al, значення φ -потенціалів яких приблизно становлять:

$$\varphi_{Ti} = -0,2В - (-0,68)В = +0,48 В \quad (3.13)$$

$$\varphi_{Al} = -0,2В - (-0,40)В = +0,20 В \quad (3.14)$$

Тобто більша частина поверхні дифузійного покриття заряджена позитивно. Зміна заряду поверхні при переході від необробленої сталі до дифузійного покриття змінює умови адсорбції інгібіторів на поверхні кородуючого металу. Цим пояснюється значно нижча інгібуюча дія інгібітору Ін 3 для зразків з титаналітованим покриттям, в порівнянні з сталлю У8А.

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ

Мета розділу - формування інноваційного мислення, підприємницького духу та формування здібностей в оцінюванні ринкових перспектив і можливостей комерціалізації основних науково-технічних розробок, сформованих у попередній частині магістерської дисертації у вигляді розроблення концепції стартап-проекту в умовах висококонкурентної ринкової економіки глобалізаційних процесів.

Завдання розділу полягає в маркетинговому аналізі перспектив реалізації запропонованих магістрантом науково-технічних рішень та пропозицій, оцінювання можливостей їх ринкового впровадження [37].

Таблиця 4.1

–Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Нанесення хромтитаналітованого дифузійного покриття з метою підвищення корозійної стійкості, жаростійкості сталі У8А	1. Ріжучі інструменти	Високі міцність, корозійна стійкість, універсальність
	2. Ресори (пружини)	Висока корозійна стійкість, зокрема, в середовищі ЗОР
	3. Жаростійкі ріжучі інструменти	У кілька разів вища жаростійкість в порівнянні з вихідним металом

Таблиця 4.2

Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№	Техніко- економічні і хар-ки ідеї	товари/концепції конкурентів			W	S
		Мій проект	Конкурент1	Конкурент2		
1.	Жаростій кість	Нанесення дифузійного хромтитаналітов аного покриття зادля підвищення жаростійкості	Алюмініуван ня сталі, зануренням в расплав алюмінію чи його сплавів	Легування сталей хромом, алюмінієм, силіцієм, берилієм-	Покрит тя можна отримат и лише на малогаб аритних об'єкта х	Висока адгезія покритт я із металем основою та жаростій кості
2.	Міцність зчеплення покриття (Висока адгезія)	Утворення інтерметалідів, карбідів в процесі отримання покриття	Отримання гальванічни х покриттів	Нанесення металів з їх розплавів	Можли вість покритт я лише малогаб аритних об'єктів	Вищі показни ки адгезії

Продовження таблиці 4.2

3.	Підвищення корозійної стійкості	Підвищення корозійної стійкості шляхом покриття більш корозійностійкими покриттям	Нанесення гальванічних покриттів	Використання інгібіторного захисту	Можливість покриття лише малогабаритних об'єктів	Вищі показники адгезії, простота використання
----	---------------------------------	---	----------------------------------	------------------------------------	--	---

Примітка: W - слабка сторона, N - нейтральна сторона, S - сильна сторона.

Таблиця 4.3

Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1	Нанесення дифузійного титаналітованого покриття з метою підвищення корозійної стійкості, міцності та жаростійкості сталі У8А порошковим способом	Нанесення дифузійного комплексного покриття на основі титану та алюмінію	Технологія наявна	Частково доступна, необхідні інвестиції для повної доступності

Таблиця 4.4

Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1.	Покриття з високими експлуатаційними властивостями	Хіміко-термічні виробництва; виробництва сталей	Різні напрямки використання; вимоги	-висока якість -швидкість виконання

Таблиця 4.5

Фактори загроз

№	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Недостатня кількість інвестицій	При недостатній кількості інвестицій, є потенційна можливість реалізації задумок не в повній мірі, як наслідок недосконалий результат	Вдосконалення технологічного процесу, та розробка більш технологічного обладнання
2.	Можливе руйнування обладнання та його недостача	Сповільнення запланованого виробництва або збільшення	Дотримання та реалізація вибраного плану, організація виробництва згідно з потребами, щоденний

		виготовлення неякісної продукції (браку)	контроль за обладнанням та щомісячний кап.огляд
3.	Наявність конкуренції	Втрата частини споживачів	Заохочення споживачів більш вигідними цінами, внаслідок удосконалення обладнання, розробка нових концепцій використання даного покриття
4.	Зупинка виробництва в незапланований момент	Збою планового графіку, зменшення виробництва, невиконання плану, випуск продукції невчасно, як наслідок втрата довіри клієнтів	Строге управління процесом, урахування всіх можливих загроз, усунення можливих конфліктів на стадії їх планування виробництва

Таблиця 4.7

Фактори можливостей

№	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Розробка продукції з декількома можливостям и одночасно	Спрямування сил та можливостей на вдосконалення продукції, до якою можливе додавання додаткової функції окрім основної	При вдалій розробці технології, при задовільному результаті тестової продукції, компанія організовує випуск нової колекції
2.	Підлаштування під клієнта	Окрім стандартної продукції, що була визначена компанією, вноситься можливість розробити продукцію під ідею клієнта	Організація окремої ділянки виробництва, яка підлаштована на реалізацію унікальних замовлень. Підписання договорів, контрактів та збільшення сектору споживачів

Продовження таблиці 4.7

3.	Вихід на міжнародний рівень	Представлення, виставки за кордоном та пошук потенційних замовників, для розширення зони торгівлі	Організація ярмарок, виставок, семінарів, лекцій за кордоном, що представлятимуть продукцію компанії, тим самим заохочуючи нових клієнтів та розширюючи свої можливості
4.	Завоювання територій виробництва конкурентів	Розширення свого ринку та зменшення конкуренції	Досягнувши успіху, скупляти акції конкурентів, та поглинати їх своїм виробництвом
5.	Розробка нового модернізованого матеріалу	Зі зростанням потреб, а також можливостей вдосконалювати свою продукцію	Відслідковувати тенденції розвитку всіх сфер нашого виробництва, а також суміжних галузей. Аналізувати новинки та тримати свою продукцію на рівні зі світовим розвитком

Таблиця 4.8

Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції: - чиста	Такий тип конкуренції пояснюється тим, що пряма конкуренція даного продукту з даними можливостями відсутня	На ринку положення компанії сприятливе, оскільки продукція на даний момент є унікальною. Для більшого покращення ситуації можливе покращення зручності керування продукцією, реклама серед населення

Продовження таблиці 4.8

2. За рівнем конкурентної боротьби - світова	Оскільки прилад є інноваційним, то виробник – лідер та має можливість налагодити виробництва по усьому світу	З часом розростатись і розбудовуватись, шукати виходи на закордонний ринок, співпрацювати з іншими компаніями та вдосконалювати рекламу власного продукту
3. За галузевою ознакою внутрішньогалузева	Реалізація продукції охоплює лише специфічний напрямок роботи	Необхідно вдосконалювати продукцію згідно потреб та можливостей, попиту та постійно модернізувати продукцію.
4. За видами товарів: -товарно-видова	Оскільки конкуренцію складають різні види покриттів	Проводити розробки, інновації, розробку реклами та слідкувати за конкурентами
5. За хар-ом конкурентних переваг - нецінова	Конкурентними перевагами є технологічність та можливості продукту	Використовувати найкращі матеріали і випускати сертифіковану продукцію високої якості, вказати і правильно піднести покупцю можливості, що повністю відповідають вартості.
6. За інтенсивністю - марочна	Існує багато відомих виробників.	Вдосконалення якості продукції та функції. Що відрізняються від конкурентів, рекламувати продукцію.

Таблиця 4.9

Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1	Передові технології продукції	Запропонування абсолютно нових механізмів для реалізації абсолютно нових можливостей
2	Відсутність прямих конкурентів	Не існує прямого аналогу продукту на ринку

Таблиця 4.10

SWOT- аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: передові технології продукції, відсутність прямих конкурентів, універсальність та додаткові функції	Слабкі сторони: ціна, необхідність постійної реклами та оновлення програмного забезпечення.
Можливості: Розробка нових, ефективних технологій виробництва, вихід на міжнародний ринок збуту, купівля, розробка нових універсальних матеріалів, виготовлення інших видів продукції, розробка багатфункціональної продукції.	Загрози: Вихід на ринок сильного конкуренто-спроможного суперника з меншою ціновою політикою, , політична, відсутність інвестицій, економічна криза в країні.

Таблиця 4.11

Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1	Організація семінарів, виставок, презентацій для зацікавлення, заохочення інвесторів	У разі правильного та успішного представлення продуктів можливе переконання та залучення інвесторів	2-3 місяці
2	Оцінка цільової аудиторії та можливого попиту на ринці. Оцінка наявних та необхідних технологічних параметрів. Визначення необхідної кількості тестових партій з первинними властивостями.	Ймовірність достатньо велика, оскільки було проведено чітку оцінку факторів що впливають на попит та затребуваності продукції. А також залучено попередній аудит.	До 3 місяців
3	Залучення ЗМІ, соцмереж та посилення різної рекламної/маркетингової сфери для популяризації продукту	У разі успіху (привернення уваги цільової аудиторії) 90% прибуткового виробництва за рахунок достатнього попиту	1-2 місяці на рекламу та пів року на виготовлення першої партії конкретної тестової продукції

Таблиця 4.12

Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1	Юридичні особи	готовий	Висока конкуренція	З деякими перешкодами
2	Фізичні особи (чоловіки 20-60років)	готовий	Середня конкуренція	Без перешкод
Які цільові групи обрано: юридичні і фізичні особи (чоловіки 20-60років)				

Таблиця 4.13.

Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристик товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки**
1	Не є	Забирати уже існуючих	Буде поєднувати характеристики, які конкуренти подають окремо: жаростійкість; корозійна стійкість; зносостійкість	Стратегія виклику лідера

Таблиця 4.13.

Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкуренто- спроможні позиції власного стартап- проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1	Надійність	Спеціалізації	Можливість інтегруватись у будь-яку сферу	-висока адгезія з основою -Корозійна стійкість -Жаростійкість

З огляду на проведені дослідження є можливість ринкової коперціалізації проекту, при подоланні бар'єрів входження, можлива інтеграція даного продукту на ринок, поруч із конкурентами.

ВИСНОВКИ

1

Досліджено вплив фазового, хімічного складу та експлуатаційні властивості (мікротвердість, жаростійкість, корозійну стійкість) сталі У8А у водних агресивних середовищах. Показана перспективність використання досліджуваних та їх комбінації з інгібіторами покриттів з метою підвищення експлуатаційних властивостей сталі У8А середня товщина покриття, що містить фази $\text{Fe}(\text{Ti}, \text{Al})_4\text{O}$, TiC , $\text{Fe}_a(\text{Al})$. становить 20 мкм. Мікротвердість його зовнішнього шару становить 10ГПа, середнього 35 ГПа, що дещо менше, ніж хромотитаноалітованих покриттів, що містять бар'єрний шар карбідів хрому.

3. Жаростійкість титаноалітованого покриття при окисленні в атмосфері повітря від 500 до 800°C, в 6 разів вища, ніж у сталі У8А і у 2 рази вища, ніж у титанованої сталі. Це обумовлено наявністю у поверхневих шарах, досліджених покриттів, алюмінію до 18%, який при окисленні утворює захисну плівку його оксидів Al_2O_3 . Однак жаростійкість титаноалітованих покриттів у 70 разів менша, ніж хромотитаноалітованих, що містять бар'єрний шар з карбідів хрому Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 .

4. Встановлено, що корозійна стійкість титаноалітованого покриття збільшується при переході від 20% нітратної і 5% сульфатної кислот до 10% розчинів оцтової та щавлевої кислот і особливо до технічної води та 3% розчину хлориду натрію. В 5% сульфатній кислоті їх корозійна стійкість у 3 рази більша, ніж хромотитаноалітованого, у технічній воді приблизно однакова як і у хромотитаноалітованого. Однак у 10% розчині оцтової кислоти і особливо у 20% розчині нітратної кислоти хромотитаноалітоване покриття має значно вищу корозійну стійкість, в порівнянні із титаноалітованим. Ступінь захисту від корозії сталі У8А отриманими у роботі титаноалітованими покриттями в залежності від

агресивного середовища змінюється від 50 до 85 %. Ступінь захисту від корозії цієї сталі в досліджуваних розчинах становить 89% (сульфатна кислота) та 99% (нітратна кислота), що пов'язано з наявністю у їхньому складі бар'єрного шару із карбідів хрому. В розчині ЗОР, що використовують при обробці сталевих виробів ступінь захисту 83%.

5. Введення у 5% розчин сульфатної кислоти досліджуваних інгібіторів-окислювачів ($KBrO_3$, $(NH_4)_2MoO_4$) не призводить до суттєвого підвищення корозійної стійкості титаноалітованого покриття тасомої сталі. Збільшення їх корозійної стійкості у 5% H_2SO_4 , досягається шляхом введення у цей агресивний розчин 2,5 г/л інгібіторів корозії четвертинних піридинієвих солей з карбонільними угрупованнями. Ступінь захисту від корозії сталі У8А у 5% H_2SO_4 досягає 90-92% при застосуванні цього комбінованого антикорозійного захисту.

6. Досліджене титаноалітоване покриття у розчинах 5% H_2SO_4 , 10% оцтової та 20% HNO_3 збільшує перенапругу виділення водню у різному ступені, а також переводить сталь у пасивний стан. Варто відзначити, що хромотитаноалітоване покриття має більший вплив на анодний процес, але в той же час у перших двох агресивних середовищах спостерігається зниження перенапруги виділення водню цим покриттям, що пов'язано із наявністю карбідів хрому.

РЕКОМЕНДАЦІЇ ПО ПРАКТИЧНОМУ ВИКОРИСТАННЮ

Запропоновані комплексні покриття дозволяють використовувати їх з метою підвищення жаростійкості, та корозійної стійкості для деталей в умовах навантажень та дії агресивного середовища.

У випадку відсутності абразивного зношування в розчині сульфатної кислоти доцільно використовувати дифузійні покриття на основі хрому та їх комбінації з адсорбованими інгібіторами корозії або інгібіторами пасиваторами. У випадку використання деталей в умовах абразивного зношування та впливу сульфатної кислоти доцільно використовувати титаноалітоване покриття в комбінації із інгібіторами адсорбційного типу. Рекомендовано використовувати титаноалітоване покриття в агресивному середовищі ЗОР.

Запровадження технологій отримання таких покриттів не є складною процедурою і легко реалізуються в умовах сучасних виробництв. Запропоновані в роботі методи нанесення покриттів і матеріали не дорогі, не дефіцитні. Згідно наведеного вище даними покриття можна рекомендувати для використання в умовах одночасного впливу на металеві вироби механічних навантажень.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Погребова І. С. Інгібітори корозії металів: Навчальний посібник.– К.: «Хай-Тек Прес», 2012. – 296 с.
2. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах, Иванов Е. С. М.:Металлургия, 1986, с. 175.
3. Похмурский В.И. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий/ В.И. Похмурский, В.Б. Далисов, В.М. Голубец. — Киев: Наукова думка, 1980. — 188 с
4. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах/ В.Р. Лоскутов[та ін.]. — Тернопіль: Лілея, 1998. — 144 с.
5. В.В. Экилик Теория коррозии и защиты метал лов: Методическое пособие по спецкурсу. – Ростов–на–Дону: Изд-во Ростов. ун-та.– 2004 г.–67с.
6. Н.К. Кофанова коррозия и защита металлов /Донбасский горно-металлургический институт // Учебное пособие для студентов технических специальностей – Рекомендовано Министерством образования и науки Украины АЛЧЕВСК.–2003.–179с.
7. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. —М.: Машиностроение, 1965. — 331 с.
8. Земсков Г.В. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов/ Г.В. Земсков, Р.Л. Коган. — М.: Metallurgy, 1978. — 208 с.
9. Похмурский В.И. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий/ В.И. Похмурский, В.Б. Далисов, В.М. Голубец. — Киев: Наукова думка, 1980. — 188 с.
10. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник / Г.В. Борисенко [и др.]. — М.: Metallurgy, 1981. — 424 с.

11. Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов/ Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. — М: Металлургия, 1985. — 256 с.
12. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Лоскутов В.Ф., Горбатюк Р.М. Модель утворення, фазовий склад та характеристики покриттів, отриманих при двокомпонентному насиченні // Вісник Тернопільського державного технічного університету ім. І. Пулюя. – 2002, – т.7. – №3. – С. 5...9
13. Гуляев А. П. Металловедение. Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
14. <https://www.mirsmazok.ru/press/279.html>
15. Минкевич А.Н.Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М: Машиностроение, 1965, 491с.
16. Филоненко Б.А. Комплексные диффузионные покрытия. – М.: Машиностроение, 1981. – 136с.
17. Ляхович Л.С Многокомпонентные диффузионные покрытия. Минск, «Наука и техника», 1974, с. 288.
18. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Лоскутов В.Ф., Горбатюк Р.М. Модель утворення, фазовий склад та характеристики покриттів, отриманих при двокомпонентному насиченні // Вісник Тернопільського державного технічного університету ім. І. Пулюя. – 2002, – т.7. – №3. – С. 5...9.
19. Химико-термическая обработка металлов. Учебное пособие для вузов. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н, М.:Металлургия, 1985, 256с.
20. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник/Под ред. Ляховича Л. С. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
21. Смокович І. Я. Жаростійкість та корозійна стійкість комплексних хромоалітованих покриттів на титановому сплаві ВТ6 / І.Я.Смокович, Т.В.Лоскутова, В.Г.Хижняк, І.С.Погребова // Наукові вісті. – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – № 1 (87). – С. 84-88.

22. Лоскутова. Т.В. Будова та захисні властивості комплексних хромотитаноалітованих дифузійних покриттів на сталі У8А. // Наукові вісті. – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – № 1 (87). – С. 80-100.

23. Лоскутова Т.В. (та ін.) Будова, склад та захисні властивості хромотитаноалітованих покриттів з бар’єрним шаром нітриду титану на сталі У8А// Наукові вісті. – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – № 1 (87). – С. 85-90.

24. Антропов Л.И., Погребова И. С. Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ – 1973.– Т.2. – С.27-112.

25. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А., Киндрачук М.В. Диффузионные карбидные покрытия. — К.:Техника, 1991. — 168 с

26. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В. Новий спосіб і нова реакційна камера для нанесення карбідних покриттів // Наукові вісті НТУУ «КПІ». —2005. — № 2. — С. 62—65.

27. Антропов Л. И., Макушин Е. М. Панасенко В. Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техника, 1981. – 184 с.

28. Антропов Л.И., Погребова И. С. Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ – 1973.– Т.2. – С.27-112.

29. О.М. Бялік. В.С. Черненко. В. М. Писаранко та ін.. Металознавство: Підручник – 2-е вид.. перероб. І доп. – К.: ІВЦ «Видавництво «Політехніка», 2002 – 384 с.

30. Русаков А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М: Атомиздат, 1977. – 480 с.

31. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно - оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.

32. Жук Н. П. Курс теорії корозії та питаннями захисту металів / Н. П. Жук. – М.: Металургія, 1976, – 476 с.

33.Павловский В. А. Жаростойкие покрытия на основе тугоплавких металлов / Павловский В. А. // Защита металлов. – 2004. – №4. - том 40. – С. 400.

34.Колотыркин Я. М. Металл и коррозия. — М.: Металлургия, 1985.-88 с.

35.Погребова И. С. Ингибиторы коррозии металлов. – К: Общество «Знание». УССР. Серия: Химия и химическая технология. – 1980. – 32 с.

36.Погребова И. С. Механизм действия комбинированных ингибиторов коррозии на основе смесей органических соединений и ионов металла / И. С. Погребова // Украинский химический журнал. - 1982. - Т. 48, № 12. – С. 1275-1280.

37. Розроблення стартап-проекту [Електронний ресурс] : Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. – Київ : НТУУ«КПІ», 2016. – 28 с.

38. Погребова І.С., Поліфункціональні солі піридину з карбонільними унгрупованнями як інгібітори кислотної та мікробної корозії металів, Погребова І.С Пилипенко Т.М, Лоскутова Т.В, Кобернік Н.А. // НТУУ “КПІ”, Київ

39. Лоскутова Т.В, Жаростійкість комплексних хромотитаноалітованих сплавів, Лоскутова Т.В. Корж М.М., Литвин Д.В., Сімонов Я.А., Кобернік Н.А. К. «КПІ імені Ігоря Сікорського» – 284 с.

40. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Левашов С.С. Жаростійкість комплексних покриттів отриманих хромоалітуванням попередньо хромованої сталі У8А // Вісник СевНТУ. Вип. 110: Механіка, енергетика, екологія: зб. наук. пр. / Севастоп. нац. техн. ун-т. – Севастополь: Вид-во СевНТУ. - 2012. – С. 155.

41. Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Кучирка Е.П., Романенко М.С. Влияние диффузионных покрытий с барьерными слоями нитридов и карбидов металлов на коррозию углеродистой стали в растворах кислот VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології» Т.2.-140с.

