

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»  
Хіміко-технологічний факультет  
Кафедра технології електрохімічних виробництв**

«На правах рукопису»  
УДК \_\_\_\_\_

До захисту допущено:  
В.о. завідувача кафедри  
\_\_\_\_\_ Олексій КОСОГІН

«\_\_\_\_\_» грудня 2022 р.

**Магістерська дисертація  
на здобуття ступеня магістра  
за освітньою програмою «Хімічні технології неорганічних, електродних  
матеріалів та водоочищення»  
зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»  
на тему: «Технологічні рекомендації для підвищення жаростійкості сталі  
45 за допомогою дифузійних покриттів»**

Виконав: студент II курсу, групи ХЕ-11мп

Бабчук Роман Володимирович \_\_\_\_\_

Керівник: \_\_\_\_\_

Погребова Інна Сергіївна, д.т.н., професор. \_\_\_\_\_

Консультант з розділу «Експериментальна частина» \_\_\_\_\_

Лоскутова Тетяна Володимірівна, д.т.н., професор. \_\_\_\_\_

Консультант з розділу «Розробка стартап проекту» \_\_\_\_\_

Підлісна Олена Анатоліївна, к.т.н., доц. \_\_\_\_\_

Рецензент:

Косогіна Ірина Володимирівна к.т.н., доц. кафедри ТНР,В та ЗХТ  
\_\_\_\_\_

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

Студент \_\_\_\_\_

Київ – 2022 року

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

**Кафедра технології електрохімічних виробництв**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньою програмою.

Спеціальність – 161 Хімічні технології та інженерія

Освітня програма «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

\_\_\_\_\_ Олексій КОСОГІН

« \_\_\_\_\_ » грудня \_\_\_\_\_ 2022 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на магістерську дисертацію студенту**

Бабчуку Роману Володимировичу

1. Тема дисертації «Технологічні рекомендації для підвищення жаростійкості сталі 45 за допомогою дифузійних покриттів»,

науковий керівник дисертації Погрєбова Інна Сергіївна затверджені наказом по університету від «09» 11 2022р. № 4125-с

2. Термін подання студентом дисертації \_\_\_\_\_

3. Об'єкт дослідження: високотемпературна газова корозія сталі з дифузійними покриттями.

4. Вихідні дані: Аналіз літературних даних, аналіз вимог до деталей, виготовлених зі сталі 45 при роботі за підвищених температур.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: отримання дифузійного покриття порошковим методом; визначення високотемпературного окиснення покриттів; проведення порівняльного аналізу фізико-хімічних властивостей отриманих покриттів; розробка технологічних рекомендації щодо підвищення жаростійкості сталі 45 дослідженими дифузійними покриттями.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: презентація магістерської дисертації.

7. Орієнтовний перелік публікацій:

## 8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Експериментальна частина	Лоскутова Тетяна Володимирівна, проф, д.т.н		
Розробка стартап проекту	Підлісна Олена Анатоліївна, к.т.н.,доц.		

9. Дата видачі завдання 04.11.2022 року

## Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проведення експериментальних досліджень	01.09 – 30.10	Виконано
2	Написання літогляду щодо теми магістерської дисертації	01.11 – 15.11	Виконано
3	Наведення матеріалів та методики дослідження	16.11 – 18.11	Виконано
4	Проведення розрахунків з експериментальними даними	19.11 – 24.11	Виконано
5	Розробка технологічних рекомендації	25.11 – 28.11	Виконано
6	Розробка та описання стартап проекту	29.11 – 05.12	Виконано
7	Оформлення пояснювальної записки	06.12 – 12.12	Виконано

Студент

Роман БАБЧУК

Науковий керівник

Інна ПОГРЕБОВА

## РЕФЕРАТ

«Технологічні рекомендації для підвищення жаростійкості сталі 45 за допомогою дифузійних покриттів»

Бабчук Р.В. – Київ: «КПІ ім. Ігоря Сікорського, ХТФ, гр. ХЕ-11мп.

Магістерська дисертація, 2022 рік, кількість сторінок - 96 с., рисунків - 35, таблиць – 20, літературних джерел – 31.

Досліджено вплив дифузійних покриттів за участю Ti, Cr, та Al на жаростійкість сталі 45 в повітряній атмосфері при 800<sup>0</sup>С-900<sup>0</sup>С. Встановлено вплив структури, хімічного складу, товщини дифузійних шарів та часу випробувань на швидкість високотемпературного окиснення цих покриттів. Проведена перевірка можливості опису отриманих кінетичних залежностей різними законами зростання плівок на металах. Із використанням комплексу фізико-хімічних методів досліджено механізм високотемпературного окиснення сталі з деякими із покриттів та роль їх складових в цьому процесі. Розроблено технологічні рекомендації щодо підвищення жаростійкості сталі 45 дифузійними покриттями за участю Ti, Cr та Al.

Ключові слова: ДИФУЗІЙНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ТИТАНУ, ХРОМУ ТА АЛЮМІНІЮ, ПАРАБОЛІЧНИЙ ЗАКОН ЗРОСТАННЯ ПЛІВОК, ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА ГАЗОВА КОРОЗІЯ, ПОРОШКОВИЙ МЕТОД НАСИЧЕННЯ, ЖАРОСТІЙКІСТЬ СТАЛІ 45.

## ABSTRACT

Technological recommendations for increasing the heat resistance of steel 45 with the help of diffusion coatings.

Babchuk R.V. - Kyiv: «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», ChTF, Che-11mp.

Master's dissertation, 2022, number of pages - 96, figures - 35, tables - 20, sources - 31.

The influence of diffusion coatings with the participation of Ti, Cr, and Al on the heat resistance of steel 45 in an air atmosphere at 800<sup>0</sup>C-900<sup>0</sup>C was studied. The influence of the structure, chemical composition, thickness of diffusion layers and test time on the rate of high-temperature oxidation of these coatings was determined. The possibility of describing the obtained kinetic dependences by various laws of the growth of films on metals was verified. Using a complex of physical and chemical methods, the mechanism of high-temperature oxidation of steel with some of the coatings and the role of their components in this process were investigated. Technological recommendations for increasing the heat resistance of steel 45 with diffusion coatings involving Ti, Cr and Al have been developed.

Key words: DIFFUSION COATINGS BASED ON TITANIUM, CHROME AND ALUMINUM, PARABOLIC LAW OF FILMS GROWTH, HIGH TEMPERATURE GAS CORROSION, POWDER SATURATION METHOD, HEAT RESISTANCE OF STEEL 45

## Зміст

Вступ .....	8
Розділ 1. Літературний огляд .....	10
1.1 Газова корозія металів .....	10
1.2 Теорії жаростійкого легування .....	15
1.3 Корозія під впливом механічних напруг .....	18
1.4 Дифузійні покриття .....	19
1.5 Карбідні покриття на залізі та сталях .....	25
1.5.1. Алітовані покриття .....	31
1.5.2. Покриття на основі карбиду титану .....	32
1.5.3 Покриття карбиду хрому .....	33
1.5.3. Алюмохромовані покриття .....	34
1.5.4. Титаноалітовані покриття .....	35
1.5.5. Хромотитаноалітовані покриття .....	36
1.6 Закони зростання плівок на металах .....	37
Розділ 2. Матеріали і методика дослідження .....	43
2.1 Матеріали дослідження .....	43
2.2 Вихідні матеріали для нанесення покриттів .....	43
2.3 Нанесення дифузійних покриттів .....	44
<u>2.4 Мікроструктурний, фазовий, хімічний аналізи .....</u>	<u>45</u>
2.5 Визначення жаростійкості .....	46
Розділ 3. Результати досліджень та їх аналіз .....	47
3.1 Вплив дифузійних покриттів на основі титану, алюмінію та хрому на жаростійкість сталі 45. Закони зростання захисних плівок .....	47
3.2 Вплив складу покриттів на жаростійкість сталі 45 на перших етапах окиснення .....	70
3.3. Механізми захисної дії покриттів .....	77
<u>3.4 Технологічні рекомендації для підвищення жаростійкості сталі 45 .....</u>	<u>82</u>

<b>Розділ 4: Розробка стартап проекту.....</b>	<b>85</b>
<b>Висновки .....</b>	<b>92</b>
<b>Список використаних джерел.....</b>	<b>94</b>

## Вступ

**Актуальність:** Корозія є однією з основних проблем технологічного світу. Вона скрізь: починаючи з декоративних виробів із металів і закінчуючи підземними трубами, якими тече вода чи газ. Від корозії страждають більшість підприємств, оскільки їм потрібно витратити частину бюджету на заміну або купівлю обладнання, яке зазнало процесу руйнування металу, а це призводить до значних збитків. Також втрачається ресурс металевого фонду для повторного виготовлення виробів з метою заміни обладнання, що постраждала від корозії.

Корозія виникає залежно від середовища (атмосферне, водне, підземне) та від міри експлуатації обладнання (простої, втрати потужності).

Тому, необхідним є проведення заходів запобігання процесам корозії, наприклад, нанесення захисних покриттів, що дозволяють підвищити термін служби виробів.

Протягом багатьох років ведуться розробки для створення захисних дифузійних покриттів, які мають цілий комплекс фізико-хімічних властивостей. Запропоновано технології отримання однокомпонентних, багатокомпонентних, борідних, карбідних покриттів за участю хрому, титану, алюмінію, кремнію, які володіють високими експлуатаційними характеристиками та знайшли широке використання у промисловості України.

**Мета дослідження:** дослідження впливу дифузійних покриттів за участю титану, хрому та алюмінію на жаростійкість сталі 45. Розробка технологічних рекомендацій підвищення жаростійкості сталі 45 за допомогою дифузійних покриттів.

### **Завдання дослідження:**

- отримання дифузійного покриття порошковим методом;
- визначення високотемпературного окиснення покриттів;

- проведення порівняльного аналізу фізико-хімічних властивостей отриманих покриттів;
- розробка технологічних рекомендації щодо підвищення жаростійкості сталі 45 дослідженими дифузійними покриттями.

**Об'єкт дослідження** – високотемпературна газова корозія сталі з дифузійними покриттями за участю титану, алюмінію та хрому

**Предмет дослідження** – захисні властивості та механізми захисної дії дифузійних покриттів за участю титану, хрому та алюмінію, нанесених на поверхню сталі 45.

**Структура і обсяг роботи:** Магістерська дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаної літератури. Загальний обсяг 96 сторінок, у яких закладено 20 таблиць та 35 рисунків. Список використаної літератури включає 31 посилань.

## Розділ 1. Літературний огляд

### 1.1 Газова корозія металів

Найпоширенішим у практичних умовах вид хімічної корозії є газова корозія, яка описується процесом руйнування металів та сплавів за рахунок хімічної взаємодії з газами за високих температур [1]. Газова корозія проходить при роботі металевих конструкцій, контактних та інших апаратів, деталей двигунів внутрішнього згорання, арматури випалювальних і нагрівальних печей, при гарячій прокатці, ковці, термічній обробці та інших умовах у плані температури та тиску.

Процес взаємодії металу з киснем є найпоширенішим випадком газової корозії, тому приведемо основні закономірності цього варіанту за допомогою реакції [2]:



Парціальний тиск кисню в газовій суміші ( $p_{\text{O}_2}$ ) та тиск дисоціації парів оксиду при даній температурі ( $p_{\text{MeO}}$ ) визначають напрямок хімічної реакції окислення металів. Розглянемо можливі варіанти протікання цієї хімічної реакції:

- а)  $p_{\text{O}_2} = p_{\text{MeO}}$ , реакція перебуває у рівновазі, тому що парціальний тиск кисню  $p_{\text{O}_2}$  та тиск дисоціації оксиду  $p_{\text{MeO}}$  рівні;
- б)  $p_{\text{O}_2} > p_{\text{MeO}}$ , реакція зміщена у бік утворення оксиду;
- в)  $p_{\text{O}_2} < p_{\text{MeO}}$ , реакція зміщена у бік дисоціації оксиду на чистий метал і кисень.

Якщо процес окислення проходить на повітрі, то  $p_{\text{O}_2}$  можна вважати const. Отже, знаючи тиск дисоціації оксиду металу та парціальний тиск кисню у газовій суміші, можна встановити температурні межі термодинамічної ймовірності даного процесу газової корозії.

Швидкість даного процесу залежить від таких перелік умов; природи металу (складу сплаву), температури середовища, характеру газового середовища, часу контакту газового середовища з об'єктом впливу, від властивостей продуктів корозії, що утворюються.

Процес корозії проходить в залежності від властивостей і характеру оксидної плівки, що утворилася на поверхні металу. Механізм утворення подібної плівки можна описати таким чином [3]:

1. Адсорбція молекул кисню поверхнею металу, що стикається з атмосферою.

2. Хімічна взаємодія газу та металу, де утворюється хімічна сполука.

Внаслідок такої взаємодії утворюється спочатку мономолекулярний, а потім полімолекулярний шар оксидів. Надалі атоми молекули кисню дифундують через шар оксиду, що утворився, одночасно з цим у протилежному напрямку в нього дифундують іони металу. Коли іони металу реагують з киснем, вони утворюють оксид, що призводить до появи нових шарів плівки, тобто товщина шару збільшиться. У міру потовщення плівки дифузія буде проходити важче. Утворююча плівка гальмуватиме подальший розвиток корозійного процесу тільки тоді, коли вона матиме захисні властивості. У зв'язку з цим важливо знати властивості плівок, що утворюються, механізм і закони їх зростання, відношення плівок до впливу різних зовнішніх факторів (рН середовища, температурі, тиску та інші). Товщина плівок, що утворилися, обґрунтовується видом металу, параметрами середовища та іншими факторами. Виділяють три групи плівок, що утворюються на металі, залежно від їхньої товщини:

- 1) тонкі ( $\delta < 400 \text{ \AA}$ );
- 2) середні ( $400 \text{ \AA} < \delta < 5000 \text{ \AA}$ );
- 3) товсті ( $\delta > 5000 \text{ \AA}$ ).

Для отримання захисних властивостей оксидної плівки, її потрібно задовольняти наступним вимогам: бути суцільною, непористою; мати добре

зчеплення із металом; бути хімічно інертною по відношенню до агресивного середовища; мати коефіцієнт термічного розширення, близький до велич цієї характеристики для металу; мати зносостійкість і твердість. Якщо оксидна плівка, що утворюється, пориста, пухка і має погане зчеплення з металом, то вона не буде виконувати роль захисної плівки, навіть за умови її інертності до даного агресивного середовища.

Умова суцільності є основним параметром до захисної оксидної плівки, що утворюється [4]. Вона розраховується співвідношенням між об'ємом утвореного оксиду ( $V_{MeO}$ ) і окиснюваного металу ( $V_{Me}$ ) і описується так: молекулярний об'єм оксидної плівки повинен бути більше, ніж атомний об'єм металу. За рахунок цього очікується утворення суцільних плівок.

Об'єм 1 г атома металу дорівнює:

$$V_{Me} = A/d_{Me}, \quad (1.2)$$

де  $A$  - атомна маса металу;  $d_{Me}$  - густина металу.

Об'єм 1 г-молекули отриманого оксиду дорівнює:

$$V_{MeO} = M/nD \quad (1.3)$$

де  $M$  - молекулярна маса оксиду;  $n$  - число атомів металу в оксиді;  $D$  - густина оксиду.

У випадку, коли обсяг плівки менше, ніж обсяг металу, витраченого на її утворення, тобто  $\frac{V_{MeO}}{V_{Me}} = \frac{Md_{Me}}{nDA} < 1$ , плівка утворюється не суцільна. Такі плівки не мають захисних властивостей, тому метал буде далі кородувати. Якщо  $\frac{Md_{Me}}{nDA} > 1$ , то плівка суцільна і може мати захисні властивості.

Виконання умов суцільності плівки завжди є необхідною, але у реальних умовах цього виконання недостатньо. У плівок з  $\frac{V_{MeO}}{V_{Me}} \gg 1$  може і не бути високих захисних властивостей, як, наприклад, у  $MoO_3$  або  $WO_3$ . Тому вважають, що дотримуючись таких умов  $1,0 < \frac{V_{MeO}}{V_{Me}} < 2,5$  – плівка буде суцільною, захисною; а при  $\frac{V_{MeO}}{V_{Me}} > 2,5$  плівка може бути незахисною, так як у

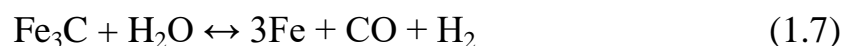
процесі зростання її можуть виникати напруги, які руйнують суцільність плівку. Є інші причини руйнування плівки: недостатня пластичність плівки, зміна кристалічної структури плівки, леткість оксиду, що утворився. Дана закономірність існує і в інших видів плівок з продуктів корозії на поверхні металу.

*Вплив температури та складу середовища на швидкість газової корозії.* Швидкість газової корозії практично завжди підвищується з підвищенням температури. Залежність швидкості корозії від температури описується рівнянням [5]:

$$k = Ae^{-Q/RT} \quad (1.4)$$

Співвідношення може бути ускладнена або порушена за рахунок зміни температури: при різних температур відрізняється структура та властивості металу або плівки що утворюється на ньому.

**Газова корозія заліза та сталі.** При температурі вище 600°C залізо і вуглецева сталь покриваються плівкою - окалиною, що має складну будову. В залежності від температури, складу газового середовища та часу корозії визначається товщина шару різних оксидів [6]. Найкращі захисні властивості має шар оксиду заліза (II), який знаходиться ближче до заліза. Інші шари мають пори та тріщини і легко відшаровуються. У сталі відбувається взаємодія карбїду заліза з киснем та кисневмісними речовинами:



Отже, поверхневий шар втрачає склад вуглецю, що призводить до зміни структури сплаву та погіршує його механічні та антикорозійні властивості. Непомітно впливає на корозію сталі вміст домішок марганцю, фосфору, сірки.

Сталь збіднюється вуглецю також у водневому середовищі з утворенням метану:



Цей вид газової корозії називається *водневим*, де проходить реакція взаємодії водню із залізовуглецевими сплавами при високих температурах та тисках. Застосовують леговані сталі для попередження втрати вуглецю у сталі за високих температур. Як легуючі добавки вводять елементи, здатні утворювати більш стійкі карбіди по відношенню до водню, ніж  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

*Карбонільна корозія* – вид газової корозії, де проходить процес руйнування металів при взаємодію з оксидом вуглецю (II) при високих тисках і температурах з утворенням карбонілів металу, що легко підганяються [7]:



Для заліза реакція йде з утворенням пентакарбоніл заліза:



Ця сполука - рідина, температура кипіння складає  $102^\circ\text{C}$ , пари її повністю дисоціюють на Fe і CO при тиску  $0,1 \text{ МН/м}^2$  та температурі вище  $140^\circ\text{C}$ .

При карбонільній корозії спостерігається руйнування поверхневого шару металу і розпушення його на глибину до 5 мм. Як запобіжні заходи до складу сталі вводять легуючі добавки. Необхідно звернути увагу, що нікель при взаємодії з оксидом вуглецю (II) утворює тетракарбоніл нікелю ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ), що легко кипить.

Карбонільна корозія не може проходити у хромистих сталей з вмістом 30% Cr, хромонікелевих сталей (23% Cr і 20% Ni ) і марганцевих бронз при температурі до  $700^\circ\text{C}$  і тиску до  $35 \text{ МН/м}^2$ .

Практично всі метали та сплави схильні до корозії під дією хлору ( $\text{Cl}_2$ ) і хлороводню (HCl). Хлориди металів типу  $\text{MeCl}$  або  $\text{MeCl}_2$ , що утворюються в результаті взаємодії, наприклад:  $\text{Me} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{MeCl}_2$  - плавляться або розкладаються при підвищенні температури. Така реакція взаємодії носить екзотермічний характер, і за рахунок того, що швидкість відведення теплоти

може бути нижчою від швидкості реакції, то метали у потоці хлору горять. Завдяки цього параметру цей вид корозії принципово відрізняється від впливу інших газових середовищ [3].

Найбільш стійкі по відношенню до хлору та хлороводню такі метали, як нікель, хромонікелеві сталі, свинець, за рахунок того, що при взаємодії цих металів з хлором не супроводжується екзотермічним ефектом і плівки, що утворюються, мають захисні властивості.

## 1.2 Теорії жаростійкого легування

Приведені три найбільш обґрунтовані теорії жаростійкості легування залежно від передбачуваного механізму дії легуючої добавки [1]:

- 1) Іони легуючого компонента проникають у решітку оксиду основного металу, зменшуючи його дефектність і швидкість дифузії у ґратах;
- 2) Легуючий компонент утворює на поверхні сплаву свій захисний оксид, що перешкоджає окисленню основного металу;
- 3) Легуючий компонент з основним металом утворює подвійні оксиди (шпинелів), що мають підвищені захисні властивості.

У теорії зменшення дефектності окалини описано, що мала добавка легуючого елемента повинна окислюватися з утворенням іонів певної валентності  $i$ , розчиняючись в оксиді основного металу, зменшити в ньому концентрацію дефектів решітки. У результаті зменшується швидкість окиснення, контрольованої дифузиею катіонів. Швидкість дифузії залежить від концентрації дефектів ґрат оксиду, які характерні міжвузельними катіонами в оксидах з надлишком металу або катіонними вакансіями в оксидах з нестачею металу.

Зміна теорії концентрації дефектів у решітці оксидів проходить лише за введенні іонів іншої валентності. Заміна в оксиді катіонів основного металу катіонами добавки з тією ж валентністю може змінити концентрацію

катіонних вакансій, відповідно, змінити швидкість окислення основного металу у разі заміщення катіонних вакансій іонами добавки; імовірність цього збільшується, якщо радіус іона добавки  $r_n'$  менше радіусу іона основного металу  $r_n$ .

Отже, теорію жаростійкого легування металів можна представити у вигляді вимог, що висуваються до легуючого елемента:

- а) необхідність більшої спорідненості до кисню, ніж у основного металу;
- б) необхідність розчинності його оксиду в оксиді основного металу;
- в) при легуванні металів, що утворюють окисли з надлишком металу, валентність іонів легуючого елемента  $n^*$  повинна задовольняти нерівності

$$n^* > n, \quad (1.11)$$

де  $n$  – валентність іонів основного металу;

Швидкість виникнення іонних сполук, які утворені за допомогою легуючого елемента, визначається величиною електронної провідності, яка залежить від концентрації електронних дефектів (дірок), повинен задовольняти нерівності [5].

За допомогою теорії зменшення дефектності можна передбачити вплив низького легування різними елементами на жаростійкість основного металу [1].

Викладені вище принципи легування жаростійкого непридатні, якщо швидкість окислення металів визначається іншими процесами, замість дифузійними, або при легуванні в окисній плівці утворюється нова фаза.

За теорією утворення захисного окислу легуючого елемента, на поверхні сплаву ускладняється дифузія реагентів та окислення основного металу за рахунок того, що утворюється захисний окис легуючого елемента. За цією теорією, до легуючого елемента метала представлені такі основні вимоги:

а) оксид легуючого елемента повинен задовольняти умові суцільності для захисних властивостей;

б) легуючий елемент повинен мати більшу спорідненість до кисню, ніж основний метал, для захисту поверхні сплаву.

в) розмір іонів легуючого елемента має бути меншим, ніж розмір іона основного металу, оскільки це полегшує дифузію легуючого елемента до поверхні сплаву, на якій утворюється захисний оксид;

г) легуючий елемент повинен утворювати оксид з високим електричним опором, що ускладнює рух іонів та електронів;

д) оксид легуючого елемента повинен мати високі температури плавлення та сублімації; перехід оксиду з твердого в рідку фазу значно полегшує протікання дифузійних процесів, а часткова сублімація оксиду робить його пористим і погіршує захисні властивості;

е) основний та легуючий компоненти повинні утворювати твердий розчин для забезпечення утворення рівномірної та суцільної плівки окислу легуючого елемента на всій поверхні сплаву.

Дана теорія жаростійкого легування знаходиться у добрій відповідності у багатьох випадках окислення сплавів, коли дійсно утворюється захисний оксид легуючого елемента, і дозволяє, опираючись на деякі властивості елементів та їх окис, якісно оцінити придатність різних елементів для середнього та високого легування металів з метою підвищення жаростійкості [5].

Згідно з теорією утворення високозахисних подвійних оксидів, ці оксиди можуть утворюватися за рахунок взаємодії легуючого елемента та основним металом [1]. Вони мають більш підвищені властивості порівняно з оксидами компонентів сплаву.

Оптимальними за цією теорією є такі легуючі елементи, які зменшують можливість утворення найменш захисної в окалинні на сталі при високих температурах фази (фази вюститу), та сприяють утворенню подвійних

оксидів шпинельної структури з малим параметром решітки:  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , та інші.

Ця теорія дозволяє прогнозувати вплив легування різних елементів на жаростійкість сталі.

Описані вище три теорії жаростійкості легування металів доповнюють один одного і дають можливість теоретично обґрунтувати існуючі сплави та детально, раціонально підійти до розробки рецептури нових жаростійких сплавів.

При жаростійкому легуванні слід звернути увагу на такі фактори: економічність легування, доступність легуючого елемента та забезпечення необхідних властивостей сплаву, особливо на такі, як технологічність та необхідна жароміцність [8].

### **1.3 Корозія під впливом механічних напруг**

Особливо небезпечним видом руйнування конструкційних матеріалів, що знаходяться під одночасним впливом корозійного середовища і розтягуючих механічних напруг, частіше суттєво нижчих, ніж межа плинності конструкційного матеріалу, називається корозійним розтріскуванням [1]. Корегується баланс енергій, що має місце при суто механічному руйнуванні (немає взаємодії металу із зовнішнім середовищем), виділенням енергії у процесі електрохімічної реакції. Вона може понизитись за рахунок прискореного зміцнення металу у вершині тріщини, впливу середовища і збільшення їх межі плинності. У цьому важливу роль відіграє специфіка корозійного середовища. Якщо середовище кисле, то відбувається наводнення металу безпосередньо перед вершиною тріщини, що полегшує його руйнування. Нейтральні середовища можуть надавати пластифікації, та пов'язане з ним прискорене зміцнення з вичерпанням пластичності металу у вершині тріщини. Інші середовища в певних умовах можуть викликати

розтріскування (може виникати лужна крихкість). Таким чином, у присутності корозійного середовища опір розтріскування завжди падатиме. Інтенсивність падіння є функцією активності корозійного середовища, хімічного складу сплаву та величини його електродного потенціалу.

Розтріскування металу під дією періодичних напруг або напруг, що розтягуються, у корозійному середовищі називають корозійною втомою [3]. Якщо напруга не перевищує критичного значення, названого межею витривалості або межею втоми, то поза корозійним середовищем метал не буде руйнуватися при будь-якому великому числі циклів навантаження. Типи середовищ, що викликають корозійну втому, неспецифічні та різноманітні.

Якщо метал при постійній розтягуючій напрузі в певному корозійному середовищі розтріскується відразу або через певний час при навантаженні, це руйнування називається корозійним розтріскуванням під напругою (КРН).

Напруги в металі можуть бути залишковими після механічної або термічної обробки або ззовні доданими. Тріщини можуть бути міжкристалітними або транскристалітними, залежно від властивостей металу та корозійного середовища. Руйнування цього виду докорінно відрізняються від міжкристалітної корозії, яка не залежить від напруженості металу.

#### 1.4 Дифузійні покриття

Мета хіміко-термічній обробки – підвищення експлуатаційних характеристик виробів, змінюючи хімічний склад покриттів, властивості поверхневих шарів та її структуру [8, 9]. Існують три основні процеси, які протікають при ізотермічній витримці оброблюваних матеріалів та нагріванні в штучно створюваних активних середовищах:

- активація в середовищі насичуючих атомів, що надають властивість легування поверхневого шару оброблюваних матеріалів;

- хемосорбція активних атомів та поглинання їх частиною поверхні оброблюваного матеріалу;
- створення хімічних зв'язків з атомами металу за рахунок дифузії адсорбованих атомів вглиб оброблюваного матеріалу.

Перший процес: в залежності від складу насичувального середовища, характеру взаємодії окремих складових середовища між собою та з поверхнею оброблюваного матеріалу та агрегатного стану визначається його швидкість.

Другий процес: його здійснення проходить в результаті різниці в хімічних потенціалах насичувальних елементів, прагнення системи до зниження поверхневої енергії, і може бути описаний реакціями, де наведено відновлення молекулярних сполук, які містять насичуючі елементи з атомами оброблюваної поверхні. В основному цей процес визначається змочуванням, взаємодією твердої фази, адсорбцією з газовою та паровою. Ефективність протікання третього процесу значно залежить від природи елементів, що дифундують та температури.

Адсорбція атомів проходить завдяки безпосереднім контактам вільних атомів насичуючого елемента з поверхнею виробу, проходячи термодифузійне насичення [5]. При цьому головну роль відіграє процес відновлення оксидів на поверхні виробу, тому що при будь-якій ретельній підготовці деталі до дифузійного насичення на поверхні його завжди встигає створюватися окисна плівка, що заважає адсорбції атомів елемента, що насичує. Для того, щоб видалити окисну плівку, використовують травильні та відновлювальні середовища. Якщо насичення проводиться з порошкової суміші, то необхідно прослідкувати, щоб процес відновлення оксидів на поверхні порошку насичуючого елемента був забезпечений.

На основі фізико-хімічних характеристик активних насичувальних середовищ розрізняють чотири методи одержання захисних покриттів [8]:

- насичення із твердої фази;

- насичення із парової фази;
- насичення рідкої фази;
- насичення із газової фази.

Насичення з твердої фази можливе, коли пружність парів дифузного елемента набагато менше, ніж пружність парів насичуючого металу [4, 8, 9]. Насичення здійснюється контактним способом, тобто, тверді частинки порошку дифузного елемента, знаходяться в безпосередньому контакті з поверхнею насичуючого металу або сплаву. При цьому встановлюється пряме перенесення речовини в місцях контакту частинок порошку елемента, що дифундує, з поверхнею насичуючого матеріалу при суттєвому вкладі парової фази. Процес проходить при температурі 1273-1673 К. Якість покриттів та швидкість утворення взагалі визначаються площею контакту частинок порошку дифузного елемента з насичуючою поверхнею. У цього методу є переваги і недоліки. Основною перевагою даного методу є простота з технологічного погляду. Недоліком є приварювання частинок дифузного елемента до насичуючої поверхні, що істотно погіршує її якість.

Насичення з парової фази здійснюється шляхом формування покриттів, що проходить за допомогою випаровування дифузного елемента, утворення парової фази в контейнері, де розташовані насичуючі деталі і конденсації парів на поверхні останніх [8, 9]. Пари дифузного елемента адсорбуються на поверхні виробу і при високих температурах утворюються хімічні сполуки. При контактному способі випаровування металу здійснюється в реакційному просторі, коли оброблювана поверхня безпосередньо контактує з насичуючою речовиною. При безконтактному способі випаровування металу в реакційному просторі здійснюється на невеликій відстані від поверхні, що обробляється. Метод можливий при насиченні металів і сплавів елементами, що мають велику пружність парів порівняно зі сплавом, що обробляється, а також елементами, що мають низьку пружність пари. Для оцінки можливості отримання покриттів, вибору режиму насичення та способу реалізації

використовують дані тиску парів металів в залежності від температур випаровування.

Процес здійснюють при температурах 1273-1723 К протягом декількох годин. Основною перевагою є відсутність у їх складі сполуки, що погіршують пластичність покриттів, та висока якість покриттів. До недоліків відносять створення високих температур у зоні випаровування, технологічна складність процесу, пов'язану з необхідністю застосування спеціального вакуумного обладнання, велику втрату при випаровуванні елемента, що дифундує.

Насичення з рідкої фази характеризується зануренням оброблюваних виробів у розплав, в якому елемент, що дифундує, знаходиться, в складі хімічних сполук [8, 9]. Коли дифузний елемент знаходиться у вільному стані, насичення проходить безпосередньо в розплаві рідкого металу при взаємодії з поверхнею, що обробляється. У випадку, коли дифузний елемент знаходиться у зв'язаному стані, атомарний стан елемент набуває в результаті хімічних реакції обміну, що відбуваються на зовнішній межі поділу насичуюче середовище – оброблена деталь. Процес протікає при температурах 1173-1373 К і часу витримки з 1 до 7 годин.

Переваги цього методу насичення чимало, що вказують на її перспективність застосування, а саме: порівняно мала тривалість процесу, висока якість одержуваних покриттів, можливість суміщення із загартуванням виробів безпосередньо з розплавів, обумовлена відсутністю попереднього нагрівання та подальшого охолодження виробів у ванні з розплавом. Однак цей метод має і ряд недоліків: леткість компонентів розплаву, низька стійкість ван, велика витрата солей, що виносяться з розплаву разом з виробами.

Метод насичення з газової фази характеризується на отриманні дифузного елемента в атомарному стані з хімічного з'єднання при його взаємодії з нагрітою поверхнею матеріалу, що обробляється [8, 10, 11].

Дифузний елемент транспортується до насичуючої поверхні у вигляді газу, а його осадження супроводжується хімічними реакціями на межі розділу газова фаза – поверхня, що насичується, а також в об’ємі газової фази. Галогеніди використовують як з’єднання, що є транспортерами та постачальниками елементів, які дифундують. У даному методі насичення процес здійснюють при температурах 1173-1773 К протягом кількох годин. Отримання покриттів при використанні методу насичення газової фази може здійснюватися завдяки наступним реакція [8]:

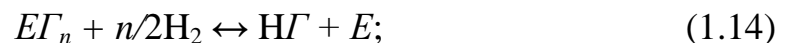
термічного розкладання – дисоціації:



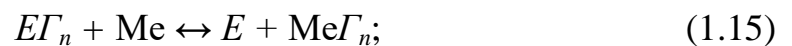
диспропорціонування:



відновлення більш активними елементами (наприклад, воднем):



взаємодії з оброблюваним матеріалом шляхом простого обміну:



з утворенням хімічної сполуки з елементами насиченого матеріалу або з елементами газової фази (наприклад, вуглецем):



де  $E$  - дифузний елемент;  $\Gamma$  – галоген (F, Cl, Br); Me – метал, що насичує; n, m - цілі числа.

Насичення із газової фази може проходити контактним або безконтактним методом. Контактний метод характеризується тим, що вироби, що піддаються насиченню, завантажують у контейнер і засипають робочою сумішшю, яка складається з таких складових: порошки металу, що насичує, або його сполук, інертні добавки і активатори. В якості інертної добавки, яку вводиться до складу робочої суміші для запобігання спіканню металевої складової, частіше використовують оксид алюмінію, колін, магнезит. В якості активаторів, в результаті взаємодії з якими насичуючий

метал утворює газоподібні сполуки, застосовують галогеновмісні речовини: галогеніди амонію, галогеноводороди, галогенопохідні вуглеводні, галогеніди лужних і лужноземельних металів.

Найпоширенішим видом активатора є хлористий амоній [8, 12, 13]. При використанні контактного способу активна газова фаза утворюється в безпосередній близькості до поверхні виробу, що насичується в результаті взаємодії частинок порошку дифузного елемента з газоподібним галогеном. Контактний спосіб простий з технологічного погляду, забезпечує гарну якість покриттів, легко реалізується, не потребує спеціального дорогого обладнання і є дуже економічним у дрібносерійному виробництві, що є один з найкращих методів для дослідження. Однак є і недоліки: висока енергоємність і тривалість процесу, викликані потребою прогріву не тільки оброблюваних виробів, а й порошкової суміші з низькою теплопровідністю, погана керованість процесом, погіршення чистоти поверхні виробів за рахунок налипання суміші, велика витрата компонентів суміші, значною мірою стримують впровадження даного способу у виробництво.

Майже всі недоліки можна усунути при використанні газового безконтактного способу, при якому поверхня, що насичується, не контактує безпосередньо з елементом, що дифундує, а знаходиться в оточенні газової фази з галогенідом цього елемента [8]. Процес здійснюється в спеціальних контейнерах під постійною протокою газової суміші, що складається з галогенідів металу, газу носія і газу-відновника.

Однак, незважаючи на високу активність середовища, що насичується, більшу продуктивність, універсальність і широку номенклатуру виробів, що обробляються по конфігурації, безконтактний газовий спосіб має чимало суттєвих недоліків. До них слід віднести вибухонебезпечність середовища, що насичується, до складу якого входить водень, велика витрата вихідних реагентів, забруднення навколишнього середовища продуктами реакцій.

## 1.5 Карбідні покриття на залізі та сталях

Карбідні покриття надають металу основи поєднання фізичних, механічних та хімічних властивостей [10]. Вони можуть бути одношаровим і багатошаровим. Підвищення температури процесу допускає збільшення інтенсивності дифузійних процесів, а також активності газової фази за рахунок прискорення реакцій утворення хлоридів, швидкості доставки до поверхні сталей, що насичуються, та зростання тиску їх парів у реакційному просторі. Товщина однойменних карбідних покриттів виявляється тим більшою, чим вище температура процесу за рівних умов насичення [8].

Інтенсифікація зростання покриттів на основі карбіду хрому на поверхні сталей 45 при температурі процесу вище 1223К, обумовлена різким збільшенням тиску парів хлориду  $\text{CrCl}_2$  в реакційному просторі. При обробці низьковуглецевих сталей за рахунок недостатньої кількості вуглецю в матриці пов'язана зниження можливості утворення карбідних покриттів за рахунок протікання дифузійних процесів.

У перші часи насичення спостерігається велика швидкість зростання товщини карбідних покриттів, яка надалі поступово зменшується зі збільшенням тривалості процесу [9, 14]. Особливо чітко можна спостерігати при нанесенні покриттів на основі карбідів титану та хрому на поверхні технічного заліза. Процес виникнення найбільших відхилень залежності товщини покриття – тривалість процесу від параболічної, яка наближається до лінійної у перші дві години. При нанесенні покриттів на основі карбіду цирконію на поверхню всіх досліджених сталей спостерігаються такі самі відхилення.

**Жаростійкість.** Вироби з карбідними покриттями в процесі експлуатації, особливо за наявності підвищених контактних, ударних або знакозмінних навантажень, швидко виходять з ладу, незважаючи на високу поверхневу твердість та зносостійкість [8]. За рахунок того, що карбідні

покриття, раціональна товщина яких у сталей вбирається у 15 мкм, за наявності зазначених навантажень, продавлюються з поверхні зміцнених виробів.

Для усунення такої проблеми у процесі експлуатації виробу після ХТО слід піддавати додатково загартування та відпустку. В результаті такої термообробки під покриттям виникає міцний та твердий підшар із мартенситною структурою, який повністю запобігає продавлюванню дифузійного шару та забезпечує підвищення довговічності виробів.

Під загартування сталей температура нагріву знаходиться в межах 1053-1353 К [12]. Вважаючи, що з технологічної точки зору найпростішим є нагрівання під загартування в повітряній атмосфері, звернули увагу на визначення можливості проведення цієї операції при обробці сталей з карбідними та легованими борідними покриттями.

За методикою [2] визначали жаростійкість карбідних покриттів на установці, що дозволяє безперервно фіксувати зміни маси зразків у процесі їх нагрівання та ізотермічної витримки [8]. Випробування на жаростійкість сталей з карбідними покриттями здійснювали в інтервалі температур 773-1373 К при часі витримки до 60 хв.

Дані щодо визначення жаростійкості досліджених типів карбідних покриттів наведено на рис. 1.1

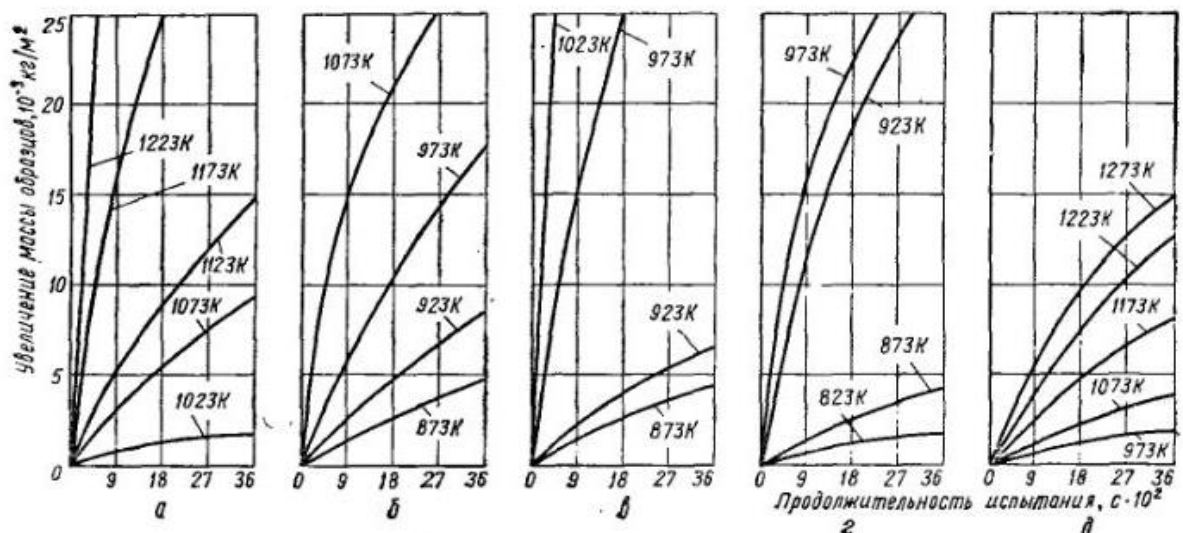


Рисунок. 1.1 - Кінетичні криві окислення покриттів на основі карбідів титану (а), цирконію (б), ванадію (в), ніобію (г) та хрому (д) нанесених на поверхню сталі 45 [8]

Покриття на основі карбіду титану, нанесені на поверхню сталі 45, при нагріванні в повітряній атмосфері до 1023 К практично не окислюються. При нагріванні до температури 1123 К окислення покриття даного типу незначне. Надалі підвищення температури ізотермічної витримки призводить до існуючої інтенсифікації процесу окислення покриття на основі карбіду титану, що повністю узгоджується з даними літератури [2] по жаростійкості полікристалічних зразків, виготовлених з TiC.

У процесі нагрівання та ізотермічної витримки карбіду титану, кисень та азот з повітря розчиняються у ці покриття [9, 14]. Це свідчить утворенням на поверхні покриття при нагріванні вище 873 К щільного шару окалини темного кольору, що складається з оксиду  $TiO_2$  (рутила). Після окислення при температурах 873-1273 К протягом відповідно 5-15 хвилин у складі окалин, крім оксиду (рутила), можна зафіксувати наявність також оксиду  $TiO_2$  (анатазу). Кількість останнього невелика й у міру підвищення температури окислення або тривалості ізотермічного витримки зменшується до повного зникнення.

У роботі [2] показано, що у процесі окислення гарячепресованих зразків карбіду титану виділяються металевий титан (Ti) та вуглець (C). Так, за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу вдалося зафіксувати присутність титану та вуглецю [8]. Ймовірно, за рахунок того, що кількість титану і вуглецю, що виділилася, невелика і нерівномірно розподілена в зоні окислення. Причина цього зумовлено різною дифузійною рухливістю кисню вздовж карбідної фази та неоднаковою щільністю угруповань атомів у її кристалічній решітці. При окисленні карбіду титану виділення вільного вуглецю відбувається лише після досягнення певної температури [2]. Саме з виділенням вуглецю та появою газоподібних продуктів, наприклад,

вуглекислий газ, погіршують захисні властивості окалини при температурі нагріву вище 1023 К, так як розпушують окалину.

Покриття на основі карбїду цирконїю жаростійкі до температури 973 К [8]. Надалі підвищення температури призводить до збільшення швидкості окислення покриття та виникнення на поверхні шару окалини. Від температури та тривалості процесу окислення залежить фазовий склад окалини. У складі окалини виявляється лише оксид цирконїю типу  $ZrO_2$  з кубічною решіткою при температурах окиснення 973-1073 К і тривалості процесу близько 10 хвилин. Надалі збільшення ізотермічної витримки при температурах 973-1073 К до 1 години призводить до розпушування шару окалини та появи в ньому додатково оксиду  $Fe_3O_4$  і нітриду  $ZrN$ , який при температурі окислення більше 1073 К зникає за рахунок дисоціації.

У початковій стадії процесу окислення розчинення кисню в карбїді цирконїю супроводжується виділенням вільного вуглецю та металевої складової. Методом рентгеноструктурного аналізу визначається виділення вуглецю на межі розділу: карбїдне покриття – окалина. На цьому межі розділу поява прошарку вуглецю погіршує зчеплення шару оксидів з неокисленою частиною покриття. Утворюючи таким чином, окалина легко сколюється і не може захистити частину покриття від окислення.

Покриття на основі карбїду ванадію жаростійкі при нагріванні в повітряній атмосфері до 923 К [8]. При окисленні покриттів на основі карбїду ванадію у всьому інтервалі температур та тривалості дослідження супроводжується утворенням на поверхні окалини, що складається тільки з оксиду ванадію (V) ( $V_2O_5$ ), температура плавлення якого становить 973 К. При температурах вище 943 К окислення покриття на основі карбїду ванадію супроводжується стіканням з поверхні зразків оксиду  $V_2O_5$ , в результаті чого жаростійкість значно знижується. У складі окалини переважають оксиди заліза. Між шарами окалини і неокисленою частиною карбїдної фази знаходиться темний прошарок вуглецю, який утворюється в результаті

розчинення кисню в VC і подальшої дифузії через шар утвореної окалини у напрямку до внутрішньої межі.

Покриття на основі карбіду ніобію жаростійкі при нагріванні в повітряній атмосфері лише до 873 К [8, 15, 16]. Надалі підвищення температури ізотермічної витримки призводить до швидкого руйнування карбідного покриття. При нагріванні покриття до 873 К на його поверхні, утворюється окалина, що складається з оксиду ніобію ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) і нітриду ніобію ( $\text{NbN}$ ). Так як коефіцієнти термічного розширення окалини та карбідного покриття набагато відрізняються один від друга, це призводить до втрати зчеплення окалини з поверхнею зразків при температурах окислення вище 873 К, що супроводжується значним зниженням жаростійкості покриття даного типу. Швидке окислення покриття на основі карбіду ніобію при температурах вище 873 К може бути зумовлена з протіканням поліморфного перетворення оксидів  $\alpha \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \beta \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}$ , де значно збільшується швидкість дифузії кисню.

Після окислення покриття при температурах вище 923 К у складі окалини, крім оксиду  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  і нітриду  $\text{NbN}$ , утворюються оксиди заліза ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Нітрид ніобію  $\text{NbN}$  зникає зі складу окалини при температурах ізотермічної витримки вище 1173 К, що зумовлено з його дисоціацією.

При окисленні покриття на основі карбіду ніобію на поверхні зразків з'являється пориста багатофазна окалина, в склад якої присутня виділення вуглецю. Це пов'язано тим, що дифузія кисню в процесі окиснення протікає не тільки за дефектами решітки оксиду ніобію  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , а й за межами пор цієї фази.

Покриття на основі карбіду хрому мають максимальну жаростійкість у порівнянні з перелічені вище типами карбідних покриттів [2]. Це пояснюється тим, що карбіди хрому, практично не володіючи областю гомогенності, не розчиняють у собі кисень і азот у повітрі. При нагріванні покриття за невисокими температурами структурні дефекти кристалічних

грат карбідів хрому адсорбують кисень, за рахунок чого на поверхні зразків утворюється міцний і щільний шар оксидів, який запобігає дифузії кисню у глибину покриття навіть при нагріванні до високих температур та гальмує розвиток процесів окиснення.

При окисненні покриття на основі карбідів хрому утворюється фазовий склад окалини, який залежить від температури ізотермічної витримки [8]. При окисненні покриттів в інтервалі температур 773-923 К на поверхні сталі утворюється плівка оксиду  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Після окислення при більш високих температурах у складі окалини додатково утворюється нітрид хрому ( $\text{CrN}$ ) невеликої кількості.

Порівнюючи з покриттями на основі карбідів вищеперерахованих металів, виявлення покриттів на основі карбіду хрому не супроводжується виділенням вуглецю та хрому.

Отже, за зростаючою стійкістю проти окислення типи карбідних покриттів можуть бути розташовані в наступний ряд [8]:



Проводячи порівняльну характеристику жаростійкості карбідних покриттів із жаростійкості зразків однойменних карбідів, отриманих методами порошкової металургії, при рівних температурах нагрівання більш високу стійкість мають покриття на основі карбіду хрому. Це пов'язано з наявністю заліза в карбідних покриттях, а також з відмінністю складу і властивостей окалини, що утворюються.

Однак, незважаючи на підвищення жаростійкості сталей за рахунок нанесення карбідних покриттів, вони не можуть бути рекомендовані для захисту виробів тільки від окислення. Це пов'язано з тим, що жаростійкість інших захисних покриттів, наприклад основі алюмінію, отримується значно вище. Але карбідні покриття застосовуються для підвищення працездатності виробів, які працюють в умовах сильного зношування при підвищених температурах.

Процеси алітування та хромування підвищують корозійну стійкість сталей і сплавів, які піддаються впливу газових середовищ при підвищених температурах до 800–950°C [4, 12]. Дифузійні алітовані покриття зазвичай мають два відмінних шари: зовнішній алітований шар і внутрішній проміжний дифузійний шар. Основний принцип захисту сталей шляхом утворення боридних або інтерметалідних покриттів базується на тому факті, що ці покриття мають кристалічні структури та міцний дифузійний зв'язок із підкладками. Ці сполуки покриття інтерметалідів мають високі значення термодинамічних властивостей (наприклад, високу енергію кристалічної решітки та ентальпію) і міцні короткі ковалентні зв'язки Fe–Al, Cr–Al, серед інших. Як відомо, високі енергії решітки забезпечують більшу стабільність кристалічних структур і більш високий ступінь ковалентності, пов'язаної з хімічними зв'язками в твердих тілах, і, отже, це має пряму кореляцію з хімічною стабільністю та цілісністю матеріалів у суворих середовищах. Тому ці сполуки в цілому мають високу корозійну стійкість. Ці покриття не містять «вільного» Fe та інших елементів, як у сталях або сплавах, а «введені» елементи (Al та Cr) також не знаходяться у своїх «вільних» формах. Іншими словами, ці покриття запобігають можливості взаємодії цих металів з аніонами корозійного середовища (наприклад, солей) в достатній мірі. Взаємодія з корозійним середовищем можлива лише при «розриві» ковалентних зв'язків Fe–Al, Fe–Cr та інших споріднених сполук.

### **1.5.1. Алітовані покриття**

Для захисту сталі використовується процес алітування від газової корозії за високих температур [17]. Хоча структура алітованого шару змінюється при тривалій високотемпературній експлуатації. За рахунок дифузії атомів алюмінію (Al) вглиб та зустрічної дифузії атомів заліза (Fe) до поверхні концентрація алюмінію на поверхні зменшується, і захисні

властивості алітованого шару значно знижуються. Особливо це спостерігається на великих виробів, де дифузія вглиб практично обмежена.

Підвищена крихкість алітованого шару на сталі є основним його недоліком. Якщо збільшити товщину шару та концентрацію алюмінію в ньому, зокрема на виробках невеликих перерізів, то це призведе до зниження механічних властивостей сталі: пластичності, статичної та втомної міцності.

Алітування сталевих деталей проходить у компактному вигляді, так як захисний шар, який утворюється при цьому, є крихким і не піддається механічній обробці, окрім зварювання [15]. При алітуванні сталі у поверхневому шарі утворюються оксиди  $Al_2O_3$  та  $FeAl_2O_4$ , у яких підвищені захисні властивості та жаростійкість. Алітоване залізо стійкий у парах сірки та сірчаного газу. Його застосування - захист від окислення котельної апаратури, муфелів, деталей газогенераторів тощо.

Дифузійні шари, утворені при насиченні, можуть бути подвійними і потрійними композиціями, що містять алюміній, мають властивості алітованого шару, наприклад жаростійкість, але вони більш стабільні при високих температурах і менш крихкі [17].

### **1.5.2. Покриття на основі карбїду титану**

Протягом 6 год при окисленні карбїду титану на повітрі спостерігаються різкі зміни в поверхневому шарі зразка і в окалині, що утворюється [9, 14, 15]. При температурі  $800^{\circ}C$  тонкий шар окалини має темний колір, а край окисленого зразка - рівний. У міру різниці відстані від середині зразка розташовані зони зі збільшенням кількості вуглецю, і на межі фаз: окалина - карбїд - концентрація вуглецю досягає максимуму. При температурі  $900^{\circ}C$  характеристика окалини змінюється; становиться двошаровою із білим обідком ззовні і внутрішнім більш пористим шаром темного кольору. На межі фаз: окалина - карбїд - є тонкий прошарок

металевого титану. Як і при температурі  $800^{\circ}\text{C}$ , від центру зразка збільшується виділення вуглецю у напрямку до межі фаз: карбід - окалини.

Зі зростанням температури відбуваються нові зміни характеру окалини. При температурі  $1000-1100^{\circ}\text{C}$  вона також двошарова, але, на відміну від окалини при  $900^{\circ}\text{C}$ , зовнішній світлий шар суттєво товстіший, а внутрішній пористий шар більш виражений. Металевий прошарок з чистого титану на межі фаз: окалини – карбід - є більш товстим шаром. Спостерігається значні виділення вуглецю у поверхневому шарі, що прилягає до окалини. При даній температурі в окаліні чітко видно два шари металевої фази, які розділені один від одного прошарками з окисних фаз. З'являються металеві кільця у шарі окалини за рахунок особливостей механізму процесу взаємодії карбіду титану з киснем, що протікає з виділенням вуглецю та металевого титану.

За особливостями формування окалини з рутила ( $\text{TiO}_2$ ), що протікає в області високих температур (вище  $900^{\circ}\text{C}$ ), відбувається збереження в шарі окалини металевого титану переважною дифузією титану до зовнішнього межі фаз. В результаті чого кисень виключається з процесу дифузії шару окалини при окисненні карбіду. Утворення щільної окалини ззовні та внутрішнього темного пористого шару окалини представлено двосторонньою дифузією у процесі утворення окалини з  $\text{TiO}_2$  при окисненні титану та його карбіду. Поява вуглецю та металевого титану у шарі окалини пояснюється особливостями формування окискарбідних фаз у процесі розчинення кисню в карбіді.

### **1.5.3 Покриття карбіду хрому**

Окислення карбіду хрому ( $\text{Cr}_2\text{C}_3$ ) проходить з сильним зростанням мікротвердості поверхневих зон, а на пізніших стадіях - збільшенням мікротвердості по всій глибині окислених зразків, яка не змінюється з підвищенням температури [9, 18, 19]. Виходячи з цього, виявлені нові

особливості процесу формування окалини. Під час окислення  $\text{Cr}_2\text{C}_3$  відбувається хімічна взаємодія елементів, з киснем або азотом. При окисленні карбіду хрому при невеликих тисках кисню можна спостерігати лише зменшення маси за всіх досліджених температур і тисків. Від зміни температури суттєво залежить зміна маси - з підвищенням температури зменшення маси значно збільшується, тоді як зміна тиску непомітно впливає на кінетичні характеристики процесу.

Зі зростанням температури спостерігається чітке виділення хрому, але, водночас, утворюється і велика кількість темних оксидів хрому, які покривають поверхню сталі. Хром можна виявити лише на початкових стадіях процесу окиснення за температурою до  $600^\circ\text{C}$ . При більш підвищених температурах і на пізніших стадіях за рахунок швидкого окислення хрому в окалині виявляється лише оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### **1.5.3. Алюмохромовані покриття**

Алюмохромований шар має меншу товщину, ніж алітований шар, і більшу товщину, ніж хромований шар [20, 21]. Крихкість цього шару менша, ніж алітований шар на вуглецевій сталі. Його жаростійкість перевищує жаростійкість алітованої та хромованої сталі при певному співвідношенні алюмінію та хрому.

Зміна кількості хрому і алюмінію у суміші, що насичується, суттєво впливає на товщину і склад дифузійного шару. Враховуючи на те, що в інтервалі температур  $950-1050^\circ\text{C}$  дифузійна рухливість хрому в залізі суттєво менша, ніж алюмінію, їх спільна дифузія може бути лише з сумішею, що насичуються, в яких більшість складає хром (5-15% Al, 85-95% Cr).

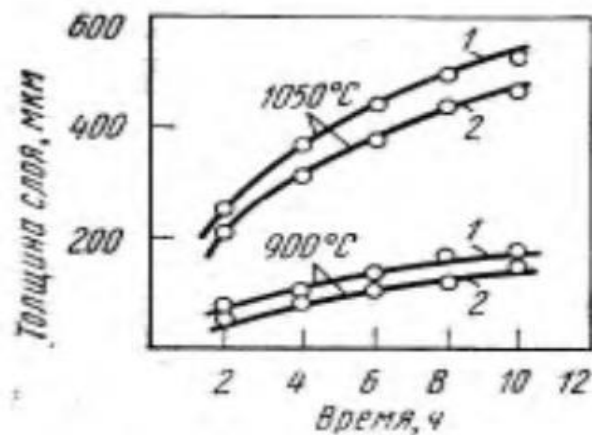


Рисунок 1.2 - Залежність товщини алюмохромованого шару від температури та тривалості процесу. 1 – залізо, 2 – сталь. [17]

Зі збільшенням концентрації алюмінію у суміші, що насичується, на 10% встановлюється значне зниження кількості хрому в шарі. Однак глибина проникнення їх збільшується у залізо, градієнт концентрації зменшується за товщиною шару.

Дифузійний алюміній активніше відтісняє вуглець з поверхні сталі до серцевини, на відміну від хрому, і запобігає утворенню карбідного дифузійного шару [20, 22]. Структура хромоалітованих шарів на сталях є твердим розчином хрому і алюмінію в  $\alpha$ -залізі. Від поверхні до серцевини плавно зменшується концентрація алюмінію та хрому. Окрім  $\alpha$ -твердий розчин хрому та алюмінію, після насичення у сумішах, багатих алюмінієм, у структурі дифузійних шарів з'являються фази інтерметалідів  $Fe_3Al$  та  $FeAl$ , леговані хромом.

З підвищенням кількості алюмінію порошкової суміші збільшується глибина дифузійного шару на сталях [16]. Водночас змінюються співвідношення алюмінію та хрому на поверхні та структура дифузійного шару.

#### 1.5.4. Титаноалітовані покриття

Насичення поверхневих шарів сталей одночасно титаном і алюмінієм сприяє підвищенню їх жаростійкості, корозійної стійкості в різних агресивних середовищах [20, 23]. Однак у багатьох випадках більш висока жаростійкість досягається при чистому алітуванні.

Для нанесення титаноалітованих покриттів застосовують порошки титану та алюмінію або їх феросплавів. У порошкових сумішах елементів-дифузійантів без добавок і з добавками активатора встановлено зменшення глибини шарів зі збільшенням концентрації титану в суміші, за рахунок зниження концентрації алюмінію у суміші. Поступова заміна одного дифузанта на інше призводить до зміни складу шарів фериту (у сумішах без хлористого амонію). При додавання активатору в суміш починають утворюватися алюмінієві шари поряд з  $\alpha$ -твердим розчином титану та алюмінію у залізі.

При температурах 1100-1200 °С на поверхні сталі в тонкій зоні утворюються фази  $TiC$  та  $Al_3Ti$ . У глибину сталі розташований твердий розчин на основі заліза.

При 30% вмісті алюмінію у суміші на поверхні заліза та сталей з'являються титановані шари [20, 24]. Ці шари складаються з двох зон –  $\alpha$ -твердого розчину титану у залізі стовпчастої будови та титаніду  $Fe_2Ti$ . На вуглецевих сталях формується шар карбиду титану  $TiC$ .

При кількості алюмінію в суміші, дорівнюючи до 50%, на залізі та сталях формуються двокомпонентні титаноалітовані шари, глибина яких на вуглецевих сталях збільшується зі збільшенням вмісту алюмінію в суміші.

### **1.5.5. Хромотитаноалітовані покриття**

Насичення металів та сплавів титаном, хромом та алюмінієм застосовуються для підвищення корозійної стійкості та жаростійкості у агресивних середовищах [11, 17, 25].

З метою постачання активних атомів титану і хрому у насичених алюмінію сумішах, що підігріті, використовуються їх окисли. Постачальником активних атомів алюмінію є чистий алюміній для повного відновлення  $TiO_2$  і  $Cr_2O_3$ .

Хромотитаноалітований шар на вуглецевих сталях суттєво збільшує жаростійкість при температурі  $1000\text{ }^{\circ}C$ . Цей вид ХТО підвищує також жаростійкість жароміцних сплавів та легованих сталей.

## 1.6 Закони зростання плівок на металах

Утворення пористої оксидної плівки на поверхні металу, який виникає за допомогою процесу взаємодії металу з газоподібними речовинами, у якому послідовно проходять наступні стадії [1]:

- а) транспортування газоподібних речовин до поверхні поділу фаз;
- б) адсорбція газу на поверхні металу;
- в) хімічна взаємодія;
- г) десорбція (сублімація) продуктів корозії із зони взаємодії (у деяких випадках).

Залежність товщини плівки від часу в загальному вигляді визначається рівнянням Евансу [26]:

$$\frac{y^2}{k_D} + \frac{2 \cdot y}{k_C} = 2 \cdot c_0 \cdot \tau + B, \quad (1.18)$$

де  $y$  – товщина плівки;

$k_D$  – коефіцієнт дифузії;

$k_C$  – постійна швидкість хімічної реакції утворення плівки;

$c_0$  – концентрація діючого реагенту на зовнішній поверхні плівки;

$\tau$  – час;

$B$  – постійна інтегрування.

Для дуже тонких плівок  $\frac{y^2}{k_D}$  можна знехтувати. Тому, рівняння набуває вигляду:

$$y = k_0 \cdot c_0 \cdot \tau + \frac{k_c \cdot B}{2} \quad (1.19)$$

Позначаючи  $k_c \cdot c_0$  через  $k_1$  та  $\frac{k_c \cdot B}{2}$  – через  $B_1$ , рівняння лінійного закону зростання плівки продуктів корозії металу набуває вигляду:

$$y = k_1 \cdot \tau + B_1 \quad (1.20)$$

Процес контролюється швидкістю хімічної реакції, так як лімітуюча стадія – хімічна взаємодія, окислення металу та протікає у часі за лінійним законом [2].

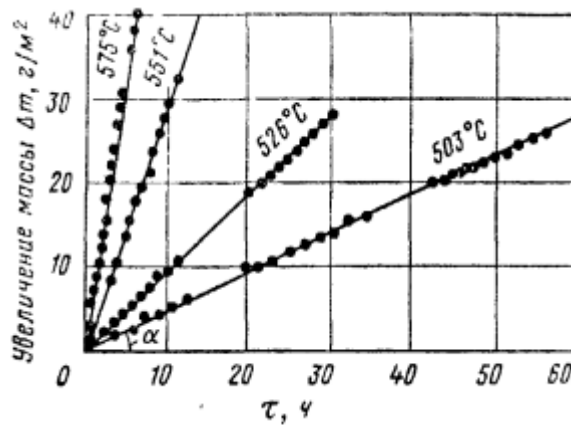


Рисунок 1.3 – Лінійний закон зростання окисної плівки [26]

При високотемпературному окисленні в повітрі та кисні металів проходить зростання окисної плівки за лінійним законом. Утворені оксиди при цьому не задовольняють умові суцільності або є леткими і частково виганяються при високих температурах, що робить їх пористими.

Даний лінійний закон зростання оксидних плівок спостерігається при окисненні лужних та лужноземельних металів.

Схема процесу утворення захисної плівки на поверхні металу можна виділити на наступні окремі стадії:

а) перехід металу у формі іонів та електронів з металевої фази в оксид:



- б) переміщення іонів металу та електронів у шарі оксиду;
- в) транспортування кисню на поверхню розділу фаз: оксидна плівка - газ;
- г) адсорбція кисню на поверхні оксидної плівки;
- д) іонізація адсорбованого кисню;
- е) переміщення іонів кисню у шарі оксиду;
- ж) хімічна взаємодія з утворенням оксиду.

Швидкість однієї з цих стадій визначають швидкість процесу утворення захисної плівки в залежності від зовнішніх умов, товщини і якості оксидної плівки. Реакція окислення протікає за законами хімічної кінетики при нормальних температурах. З підвищенням температури швидкість хімічної реакції значно збільшується, а швидкість дифузії зростає незначно, відповідно, при високих температурах швидкість корозії починає підкорятися законам дифузії. В залежності товщини та якості плівки, що утворюється, визначають дифузійний характер процесу.

Якщо плівка досить товста, то складовою  $\frac{2 \cdot y}{k_c}$  можна знехтувати.

Рівняння Евансу набуває вигляду параболічного рівняння [26]:

$$y^2 = 2k_D \cdot c_0 \cdot \tau + k_D \cdot B \quad (1.22)$$

Позначаючи  $2k_D \cdot c_0$  через  $k_2$  и  $k_D \cdot B$ —через  $B_2$ ,

$$y^2 = k_2 \cdot \tau + B_2 \quad (1.23)$$

З рівняння стверджуємо, що швидкість зростання плівки лімітується лише стадією дифузії, тобто швидкість корозії зменшується у часі.

Графічне зображення цієї залежності для окислення заліза на повітрі при різних температурах наведено на рис. 1.4.

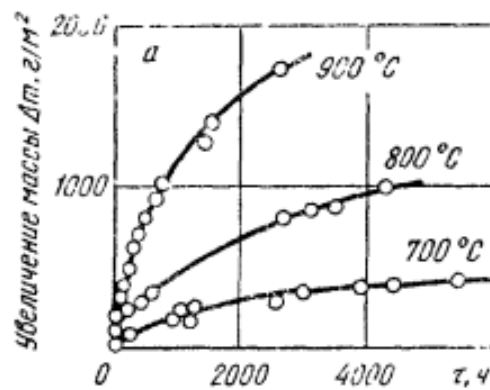


Рисунок 1.4 – Параболічний закон зростання плівки [2]

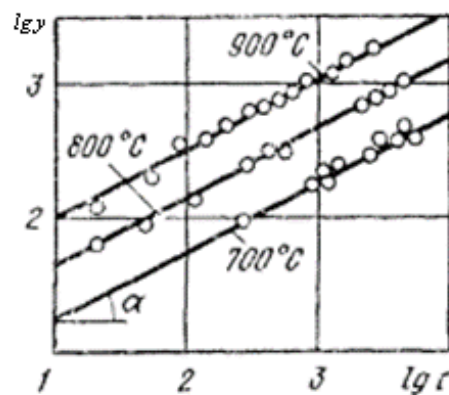


Рисунок 1.5 – Перетворення парабол у прямі лінії [2]

За рахунок дифузії кисню і металу, проходячи через окисну плівку, виходить рівняння параболи [2]. Цей випадок є найбільш загальним і досить поширеним: окисна плівка на металі росте при цьому внаслідок дифузії металу і кисню, а зона росту плівки знаходиться, відповідно, у товщі самої плівки.

Для плівок середньої товщини застосовується рівняння Евансу, яке з урахуванням  $k_c \cdot c_0 = k_1$  та  $2k_D \cdot c_0 = k_2$  має вигляд:

$$k_1 \cdot y^2 + k_2 \cdot y = k_1 \cdot k_2 \cdot \tau + B \quad (1.24)$$

Рівняння логарифмічного вигляду:

$$y = k_3 \cdot \lg \tau + k_4 \quad (1.25)$$

Логарифмічний закон відповідає значним самогальмуванням зросту окисних плівок, де відбувається на металах при низьких температурах і перших стадіях окиснення металів при високих температурах.

Така залежність спостерігається у деяких випадках, наприклад, для окислення міді при температурах нижче 100°C, танталу до 150°C, алюмінію, цинку, нікелю до 300°C. Але окислення багатьох металів (Fe, Ti, Al, Mg, Cu, Ta, Zn, Mo та інші) в залежності від зовнішніх умов, а саме: температури, часу контакту складу газу - відбувається за різними законами зросту плівки.

Для дуже тонких плівок ( $y < 10^{-6}$  Å) рівняння Евансу набуває вигляду:

$$\frac{1}{y} = C - k \cdot \lg \tau \quad (1.26)$$

Ця рівняння відповідає зворотного логарифмічного закону зросту плівок, швидкість зростання яких контролюється швидкістю відриву іонів від металу.

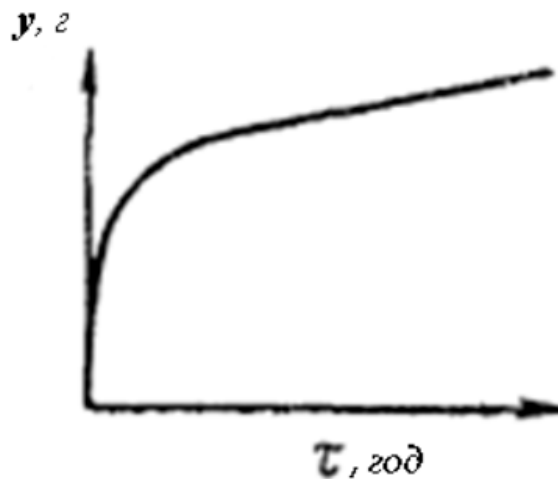


Рисунок 1.6 - Зворотно-логарифмічний закон зростання плівки [2]

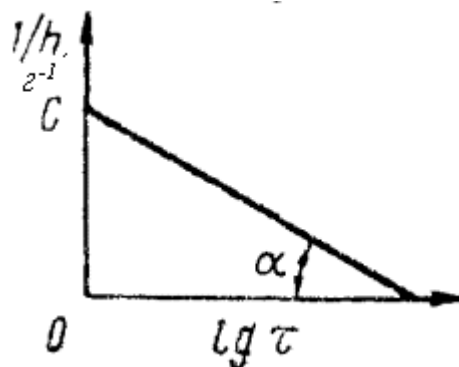


Рисунок 1.7 - Перетворення до прямої [2]

Зростання окисних плівок при дифузійному кінетичному контролі може бути також виражений степеним законом:

$$y^n = k_n \cdot \tau \quad (1.27)$$

де  $n$  - показник степенного закону ( $1 < n < 2$ ),  $k_n$  – постійна.

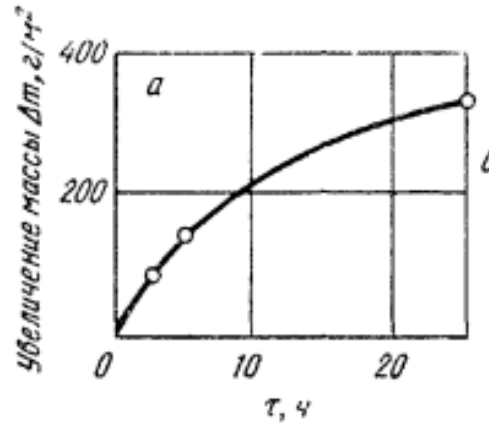


Рисунок 1.8 - Степенний закон зростання плівки [2]

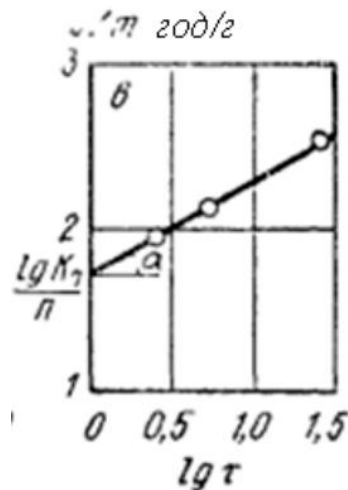


Рисунок 1.9 – Перетворення степені криві в прямі [2]

Зростання окисної плівки в часі має місце при сумісності гальмування хімічної реакції окислення металу і дифузійних процесів в окисній плівці, а також при окисленні ряду металів при високих температурах, що супроводжується частковим руйнуванням окисної захисної плівки.

## Розділ 2. Матеріали і методика дослідження

### 2.1 Матеріали дослідження

Об'єктом дослідження була вуглецева інструментальна сталь підвищеної якості 45. За ГОСТ 1050-2013 сталь такої якості має наступний склад: 0,42-0,5 мас. % вуглецю (C), 0,17-0,37 мас. % кремнію (Si), 0,5-0,8 мас. % мангану (Mn), не більш 0,03 мас. % фосфору (P), не більш 0,035 мас. % сірки (S), не більш 0,25 % хрому (Cr), не більш 0,03 мас. % нікелю (Ni), не більш 0,03 мас. % міді (Cu). Розмір досліджуваних зразків: шайби діаметром 10 мм та товщиною 5 мм.

Площа циліндра дорівнює:

$$S = 2\pi r^2 + 2\pi r h = 2 \cdot 3,14 \cdot 5^2 + 2 \cdot 3,14 \cdot 5 \cdot 5 = 157 + 157 = 314 \text{ мм}^2 = 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \quad (2.1)$$

Зразки досліджуваної сталі виготовлялися шляхом механічної обробки на фрезерних і шліфувальних верстатах. Безпосередньо перед процесом нанесення покриттів зразки піддавалися операціям шліфування й полірування, а також знежиренню в етиловому спирті.

### 2.2 Вихідні матеріали для нанесення покриттів

В даній роботі проводили комплексне титаноалітування, хромоалітування, хромотитаноалітування порошковим методом. Окрім того, дослідженню піддавали заздалегідь отримані зразки сталі 45, алітованими, титановими та хромовими покриттями.

В якості вихідних речовин при дифузійному насиченні використовували порошки хрому (марка Х2), титану (марки ВТ3), алюмінію крупністю  $(160 \dots 200) \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.3 Нанесення дифузійних покриттів

Процес хромування проводили порошковим методом в закритому реакційному просторі при температурі  $1050^{\circ}\text{C}$ , впродовж 4 годин. В якості вихідних реагентів використовували порошок хрому,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (3%) +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40%) та деревне вугілля. Алітування проводили порошковим методом в насичуючій суміші наступного складу:  $\text{Al}$  (15%) +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (3%) +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40%). Комплексне титаноалітування, хромоалітування, хромотитаноалітування попередньо хромованої сталі 45 виконували в контейнерах з плавким затвором (Рис. 2.1) при температурі  $1050^{\circ}\text{C}$ , протягом 4 годин в суміші порошків:  $\text{Ti}$  (40%) +  $\text{Al}$  (10%) (титаноалітування);  $\text{Cr}$ (45%) +  $\text{Al}$  (5%) (хромоалітування);  $\text{Ti}$  (15%) +  $\text{Al}$  (10%) +  $\text{Cr}$ (25%) (хромотитаноалітування). Крім того, до складу насичуючих сумішей вводили активатор (хлористий амоній,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3%), який при взаємодії з порошками металів утворював насичуючу фазу - та інертну добавку ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 47%), яка перешкоджала спіканню порошків металів в процесі ХТО.

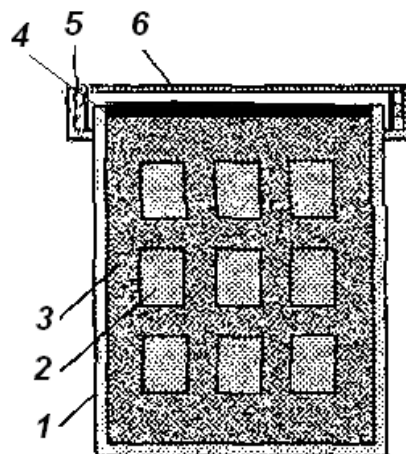


Рисунок 2.1 - Контейнер з верхнім плавким затвором при ХТО: 1 – контейнер для нанесення титаноалітованих, хромоалітованих покриттів; 2 – деталі, що насичують; 3 – суміш для порошкового насичення; 4 – азбестова прокладка 5 – герметезуюча суміш; 6 – ізолююча кришка

## 2.4 Мікроструктурний, фазовий, хімічний аналізи

Дослідження мікроструктури дифузійних покриттів проводили використовуючи мікроскоп “Neophot–2 при збільшенні 250-500 раз та на растровому електронному мікроскопі – РЕМ 106И при збільшенні 2000 та 2500 раз. В якості травника застосовували 3%-ий розчин азотної кислоти в етиловому спирті.

Фазовий склад покриттів досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу, використовуючи монохроматичне  $\text{Cu-K}_\alpha$  випромінення, на дифрактометрі марки ДРОН–УМ1. Розшифровку, індикування отриманих дифрактограм та розрахунки періодів кристалічної ґратки фаз проводили за допомогою стандартних програм PCPDFWIN 2.1, Powler Cell 2.4, Findpike 2.0.

Хімічний склад покриттів визначали мікрорентгеноспектральним аналізом з використанням енергодисперсійної приставки Energy 200 до скануючого електронного мікроскопу CamScan 4D з програмою обробки результатів INCA 200, похибка вимірювань  $\pm 0,3 \%$ .

Вимірювання мікротвердості та товщини дифузійного шару проводили за стандартною методикою на пристрої ПМТ–3, що суміщає в собі мікроскоп та механізм навантаження. Точність вимірювання мікротвердості складала  $\pm 500$  МПа. Після витримки 8 годин при температурі  $900^\circ\text{C}$  мікротвердість верхнього шару становила 4 ГПа та 5,5 ГПа біля карбіду титану. Твердість карбіду титану не вимірювалася. Мікротвердість карбіду хрому поблизу карбіду титану становила 18-17 ГПа, центральна частина карбіду хрому мала твердість 15-14 ГПа та 10 ГПа біля межі розділу з основою, під покриттям твердість не перевищувала 4,2 ГПа. Мікротвердість основи 2,5 ГПа. Твердість оксиду над покриттям становила 4 ГПа.

Встановлено товщина дифузійного покриття в залежності від їхнього складу варіюються від 15 до 30 мкм.

Мікротвердість покриттів складає: хромових – 16 ГПа, титанових – 34 ГПа, для Cr-(Cr+Al) – 10, 8, 10 ГПа, карбіди хрому – 19 ГПа.

## 2.5 Визначення жаростійкості

Жаростійкість покриттів визначали за методикою, використовуючи виготовлену в КПІ імені Ігоря Сікорського установку на базі аналітичних терезів марки АДВ–200 та шахтної печі, яка застосовується при проведенні термічного аналізу, і терморегулятора марки ЭПД–120.

Перед визначенням жаростійкості ваговим методом зразки з покриттями знежирели в етиловому спиріті, висушили на повітрі та зважили з точністю 0,0001 г. Досліджувані зразки діаметром 10 мм та товщиною 5 мм розташовували в алундовому тигелі, попередньо прожареному до постійної маси при 1000 °С протягом 24 годин. Тиглі із зразками кріпили до чашки аналітичних терезів за допомогою платинової дротини. Потім попередньо розігріту до температури ізотермічної витримки електропіч наочували на тигель із зразком.

Реєстрували зміну маси зразків через кожні 20 годин при температурі 800<sup>0</sup>С та 900<sup>0</sup>С впродовж 100 годин ізотермічної витримки та розраховували показник жаростійкості,  $K_m$ , г/м<sup>2</sup>·год. Для збігу даних проводили три паралельних випробування.

Будувалося в лінійних координатах графіки даних змін мас і часу даних покриттів для визначення механізму корозії.

### Розділ 3. Результати досліджень та їх аналіз

#### 3.1 Вплив дифузійних покриттів на основі титану, алюмінію та хрому на жаростійкість сталі 45. Закони зростання захисних плівок

Досліджено вплив однокомпонентних та багатокомпонентних дифузійних покриттів (титанові, алітовані, хромовані, TiN з наступним хромотитаноалутіванням, хромовані з наступним титаноалітуванням та хромовані з наступним хромоалітуванням) на жаростійкість сталі 45 при температурі 800-900<sup>0</sup>С. Результати проведення корозійних випробувань досліджень наведені у таблицях 3.1-3.8

Таблиця 3.1 – Отримані експериментальні дані для однокомпонентних покриттів

Зразки	Зміна маси, г	Час, год
Сталь 45	0	0
	0,034	9
	0,056	18
	0,07	40
	0,082	57
Титанова покриття ( $\delta = 12-15$ мкм)	0	0
	0,025	15
	0,039	30
	0,05	50
	0,061	75
	0,07	100
Алітована покриття ( $\delta = 12-15$ мкм)	0	0
	0,017	20

Продовження таблиці 3.1

	0,026	30
	0,035	65
	0,039	80
	0,042	100
Хромовані покриття ( $\delta = 12-15$ мкм)	0	0
	0,003	20
	0,005	40
	0,0085	67
	0,01	80
	0,013	100

Таблиця 3.2 – Отримані експериментальні дані для багатокомпонентних покриттів

Зразки	Зміна маси, г	Час, год
TiN з наступним хромотитаноалутіванням ( $\delta = 27$ мкм)	0	0
	0,01	17
	0,015	30
	0,02	47
	0,025	75
	0,028	100
Хромування з наступним титаноалітуванням ( $\delta = 150-180$ мкм)	0	0
	0,008	23
	0,01	45
	0,012	70
	0,015	100
Хромування з наступним хромоалітуванням ( $\delta = 20-22$ мкм)	0	0
	0,002	9
	0,0025	22

Продовження таблиці 3.2

	0,003	45
	0,0035	70

Швидкість корозії залежить від часу випробувань. Коефіцієнт гальмування показує наскільки швидкість корозії відрізняються у двох зразках з різними покриттями у певній час. Розрахунки показали, що при різних годинах витримки коефіцієнти гальмування корозії сталі 45 покриттям Cr(Cr+Al) складають:

При 20 год:

$$\gamma = \frac{0,055}{0,0025} = 22; \quad (3.1)$$

При 40 год:

$$\gamma = \frac{0,07}{0,004} = 17,5; \quad (3.2)$$

При 60 год:

$$\gamma = \frac{0,082}{0,005} = 16,4; \quad (3.3)$$

Ймовірно зі збільшенням часу корозійних випробувань захисна дія покриттів зменшується, що пов'язано з появою внутрішніх напруг при зростанні їх товщини. Аналогічна картина спостерігається і для інших напруг.

З метою визначення механізму корозійного руйнування покриттів на сталі 45, досліджувались закони росту плівок отриманих дифузійних шарів, при цьому використовували наступні закономірності росту плівок: лінійний закон росту плівок, який відповідає хімічному механізму руйнування (було побудовано графік залежності  $\Delta m = f(\tau)$ ); параболічний закон росту плівок, який відповідає дифузійному механізму корозійного руйнування (було побудовано графік залежності  $\lg \Delta m = f(\lg \tau)$ ).

Таблиця 3.3 – Розрахункові дані для сталі 45:

$\tau$ , год	$\lg \tau$	$\lg \Delta m$	$\Delta m$ , г	$\tau / \Delta m$ , год/г	$1 / \Delta m$ , 1/г
--------------	------------	----------------	----------------	---------------------------	----------------------

9	0,954243	-1,46852	0,034	265	29
---	----------	----------	-------	-----	----

Продовження таблиці 3.3

18	1,255273	-1,25181	0,056	321	18
40	1,60206	-1,1549	0,07	571	14
57	1,755875	-1,08619	0,082	695	12

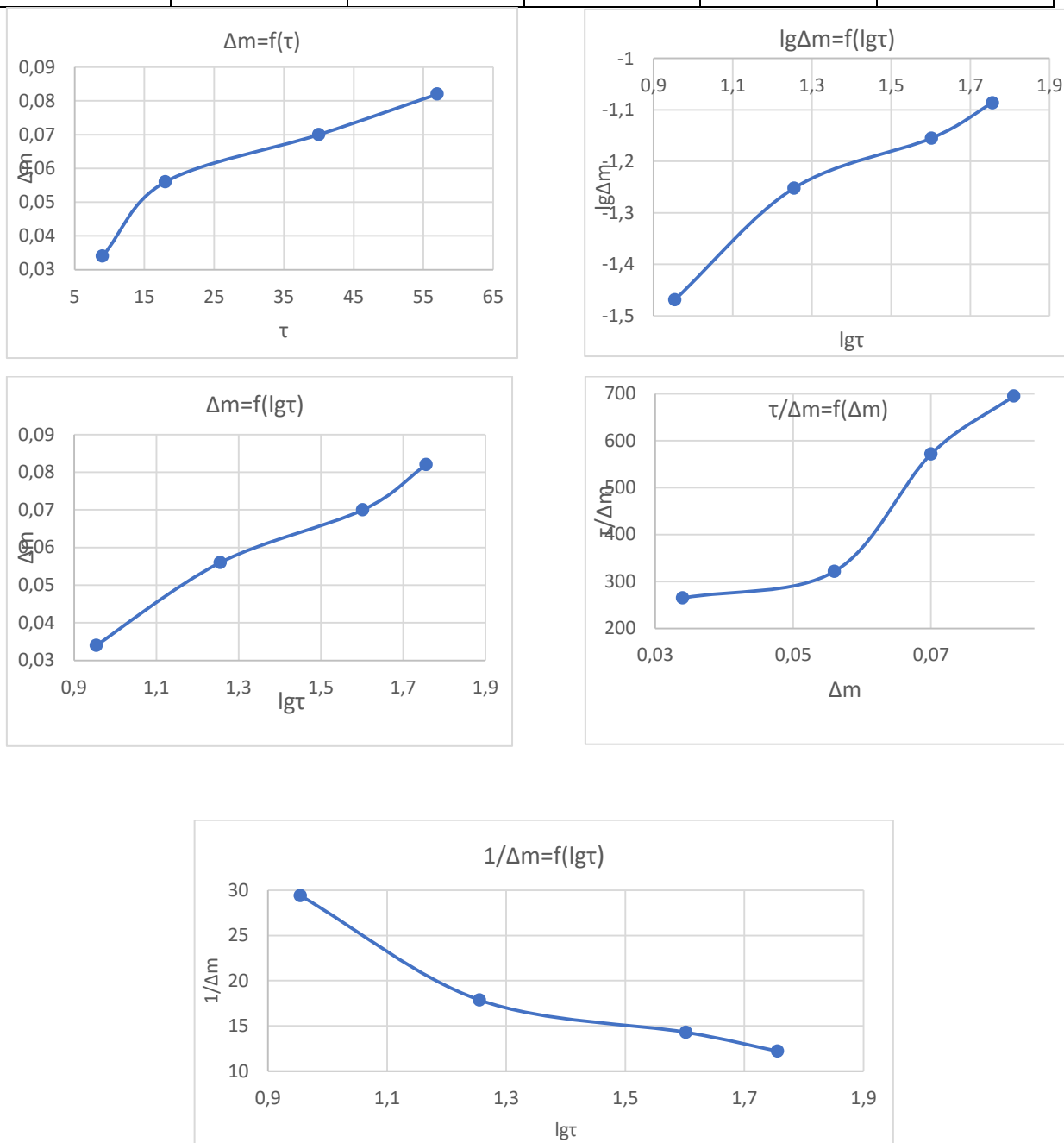


Рисунок 3.8 - Отримані залежності для сталі 45

Таблиця 3.4 – Розрахункові дані для сталі 45(Ti):

$\tau$ , ГОД	$\lg\tau$	$\lg\Delta m$	$\Delta m$ , Г	$\tau/\Delta m$ , ГОД/Г	$1/\Delta m$ , 1/Г
--------------	-----------	---------------	----------------	-------------------------	--------------------

Продовження таблиці 3.4

15	1,176091	-1,60205999	0,025	600	40
30	1,477121	-1,40893539	0,039	769	26
50	1,69897	-1,30103	0,05	1000	20
75	1,875061	-1,21467016	0,061	1230	16
100	2	-1,15490196	0,07	1429	14

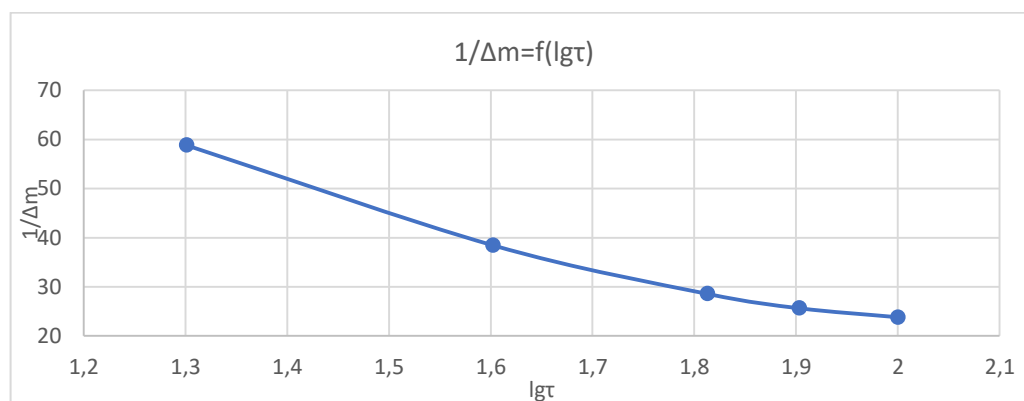
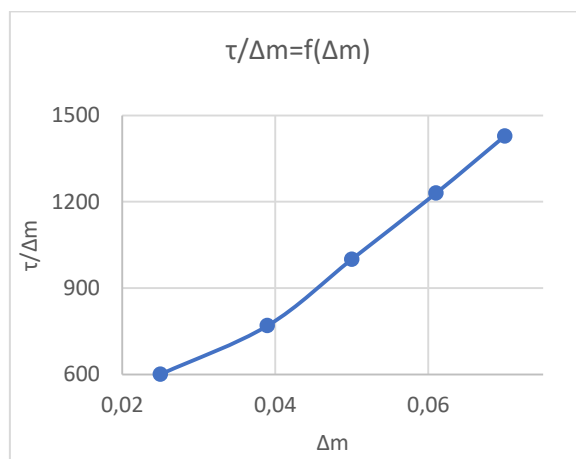
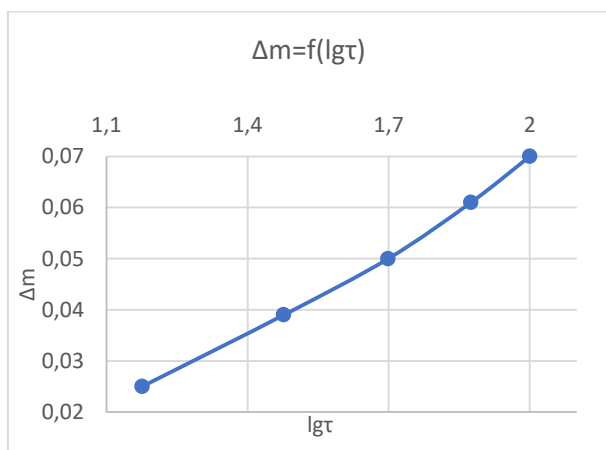
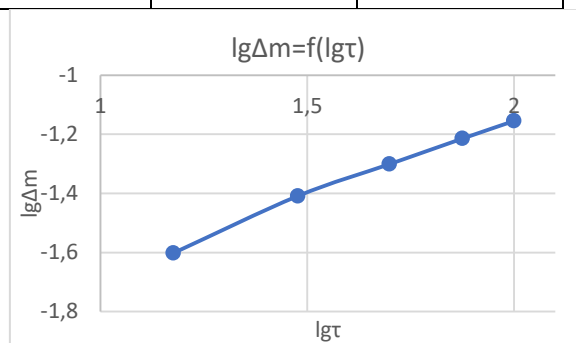
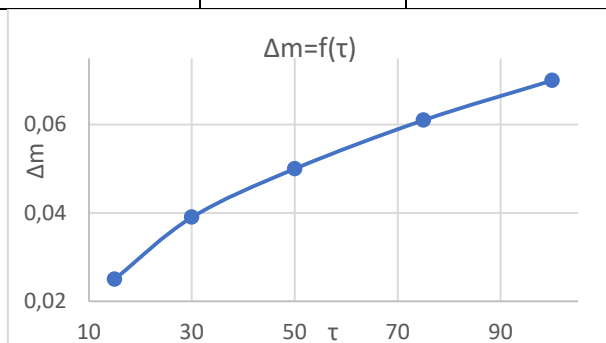


Рисунок 3.9 - Отримані залежності для сталі 45 з титановим покриттям

Таблиця 3.5 – Розрахункові дані для сталі 45(Al):

$\tau$ , год	$\lg\tau$	$\lg\Delta m$	$\Delta m$ , г	$\tau/\Delta m$ , год/г	$1/\Delta m$ , 1/г
20	1,30103	-1,76955108	0,017	1177	59
40	1,60206	-1,58502665	0,026	1539	38
65	1,812913	-1,45593196	0,035	1857	29
80	1,90309	-1,40893539	0,039	2051	26
100	2	-1,37675071	0,042	2381	24

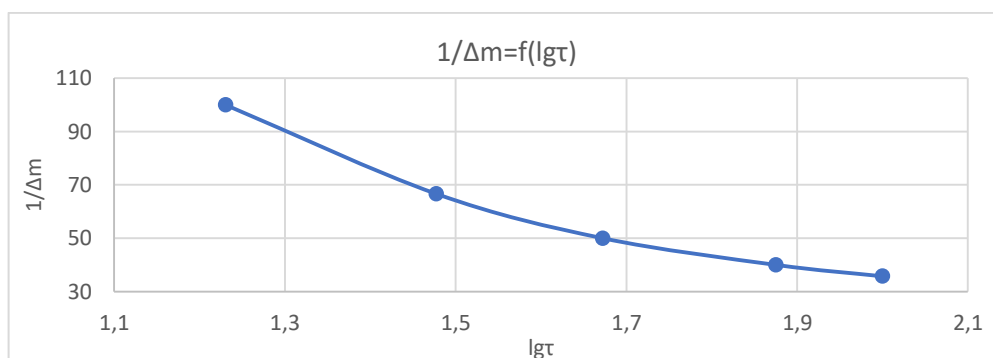
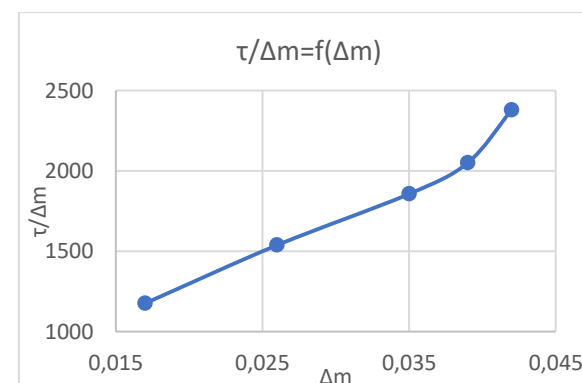
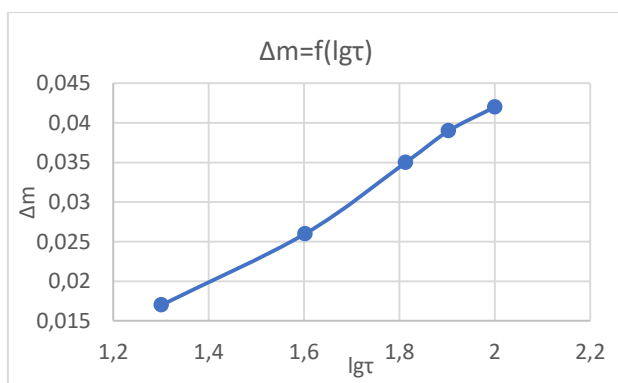
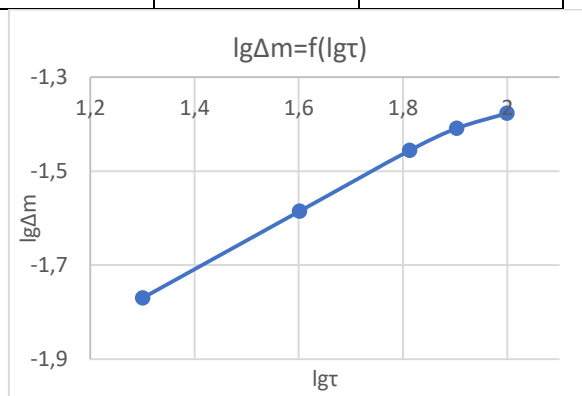
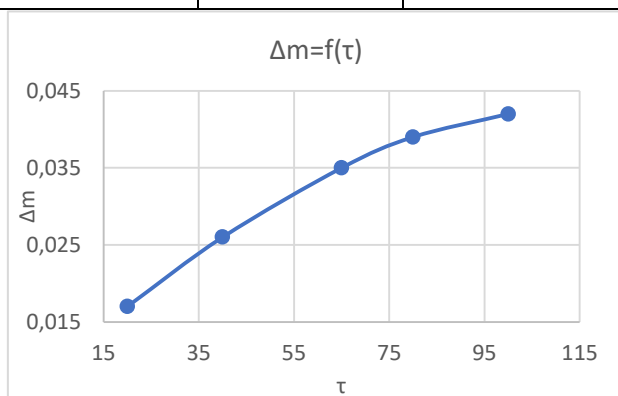


Рисунок 3.10 - Отримані залежності для сталі 45 з алітованим покриттям

Таблиця 3.6 – Розрахункові дані для сталі 45(TiN – (Cr+Ti+Al))

$\tau$ , год	$\lg\tau$	$\lg\Delta m$	$\Delta m$ , г	$\tau/\Delta m$ , год/г	$1/\Delta m$ , 1/г
17	1,230449	-2	0,01	1700	100
30	1,477121	-1,82391	0,015	2000	67
47	1,672098	-1,69897	0,02	2350	50
75	1,875061	-1,60206	0,025	3000	40
100	2	-1,55284	0,028	3571	36

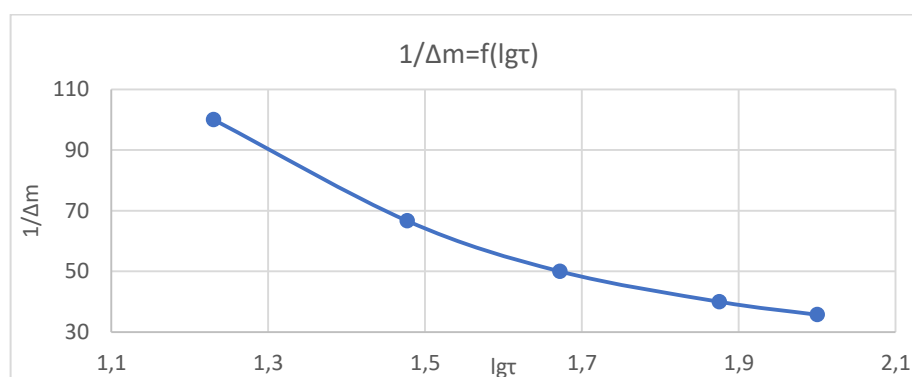
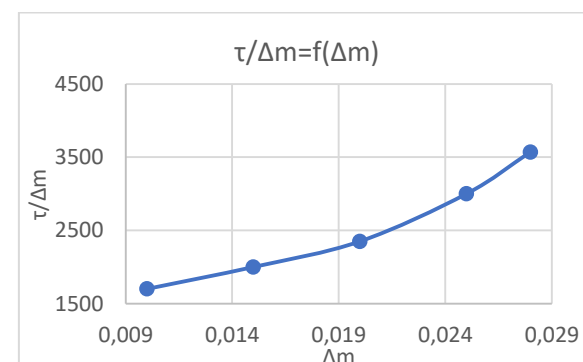
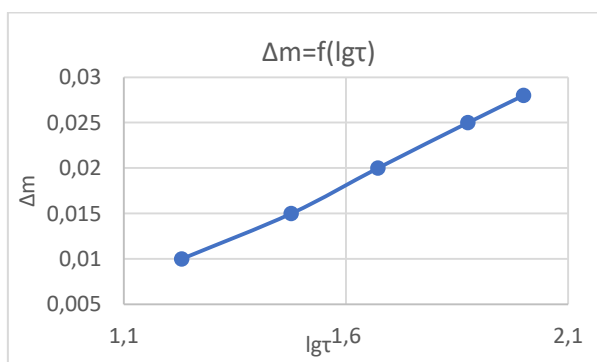
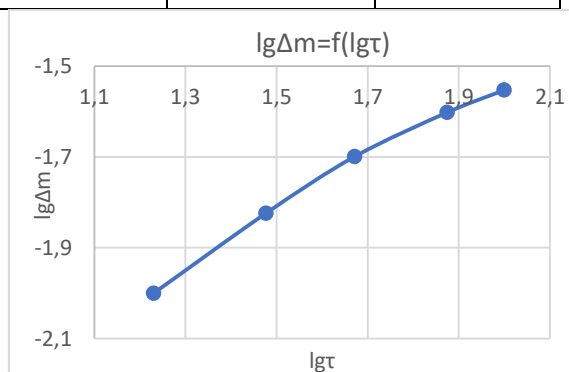
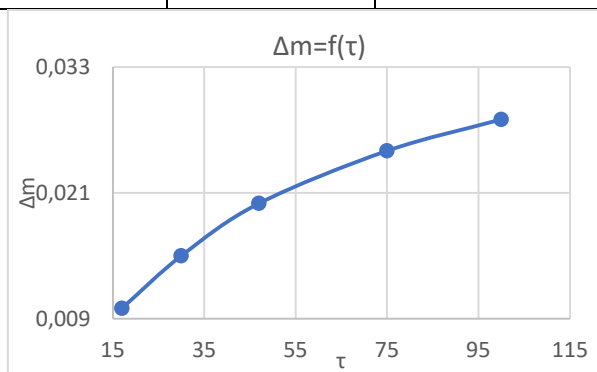


Рисунок 3.11 - Отримані залежності для сталі 45 з покриттям TiN з наступним хромотитаноалутіванням

Таблиця 3.7 – Розрахункові дані для сталі 45(Cr – (Ti+Al))

$\tau$ , год	$\lg\tau$	$\lg\Delta m$	$\Delta m$ , г	$\tau/\Delta m$ , год/г	$1/\Delta m$ , 1/г
23	1,361727836	-2,09691	0,008	2875	125
45	1,653212514	-2	0,01	4500	100
70	1,84509804	-1,92082	0,012	5833	83
100	2	-1,82391	0,015	6667	67

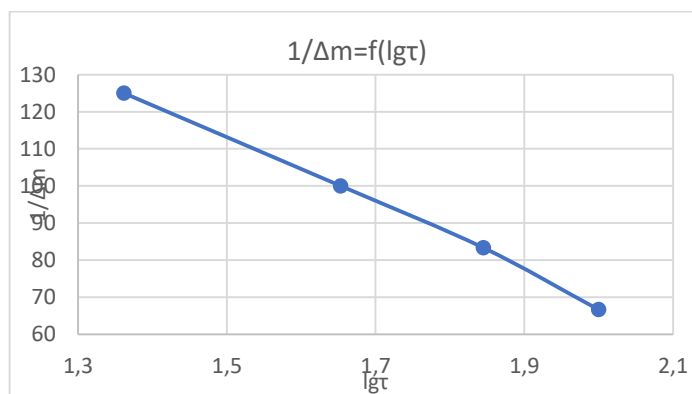
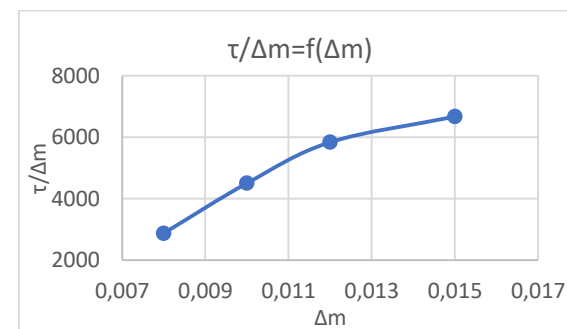
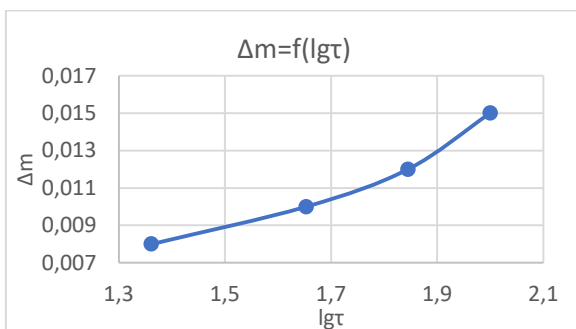
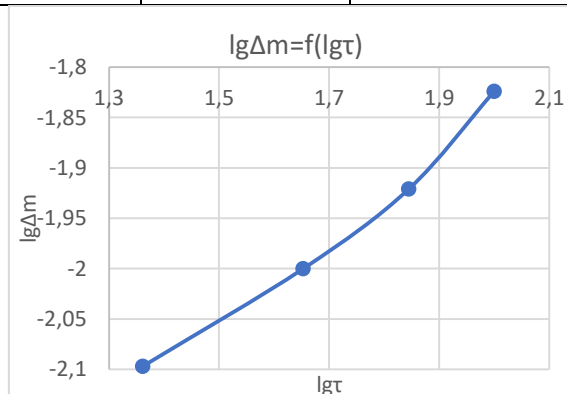
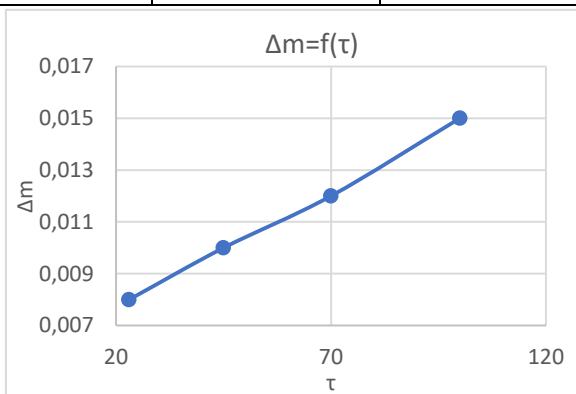
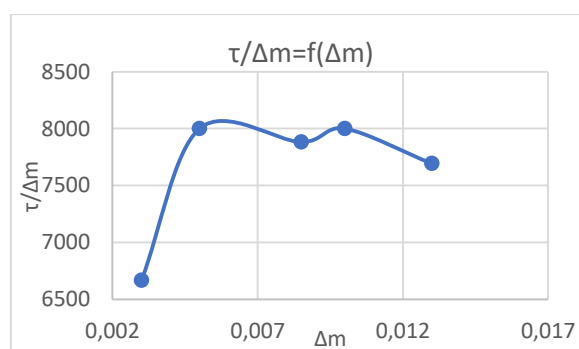
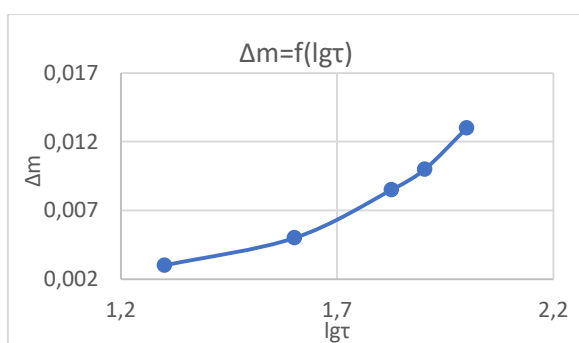
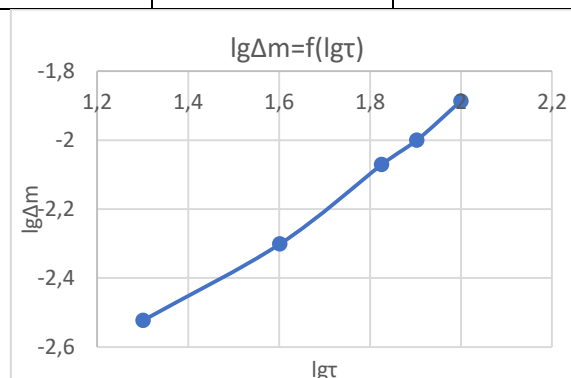
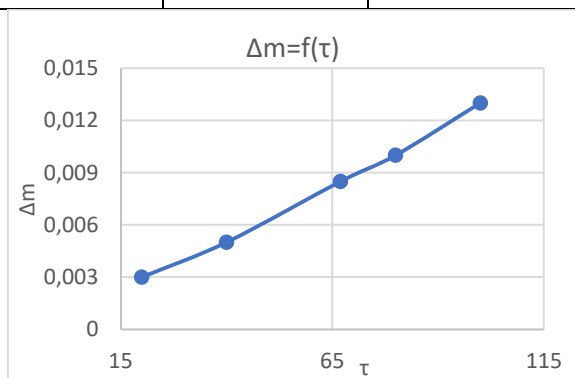


Рисунок 3.12 - Отримані залежності для сталі 45 з покриттям хромування з наступним титаноалітуванням

Таблиця 3.8 – Розрахункові дані для сталі 45(Сr)

$\tau$ , год	$\lg\tau$	$\lg\Delta m$	$\Delta m$ , г	$\tau/\Delta m$ , год/г	$1/\Delta m$ , 1/г
20	1,30103	-2,52288	0,003	6667	333
40	1,60206	-2,30103	0,005	8000	200
67	1,826075	-2,07058	0,0085	7882	118
80	1,90309	-2	0,01	8000	100
100	2	-1,88606	0,013	7692	77



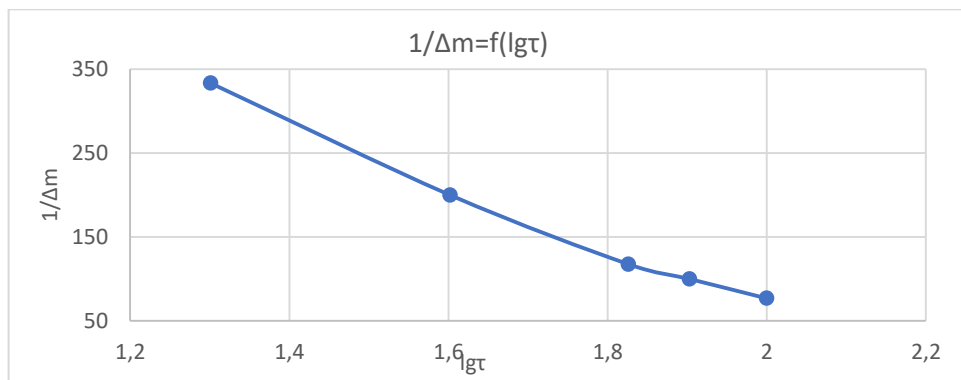
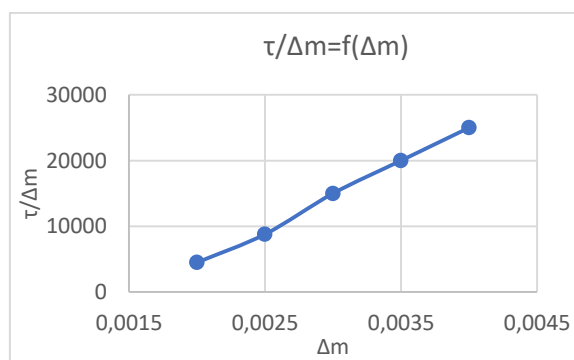
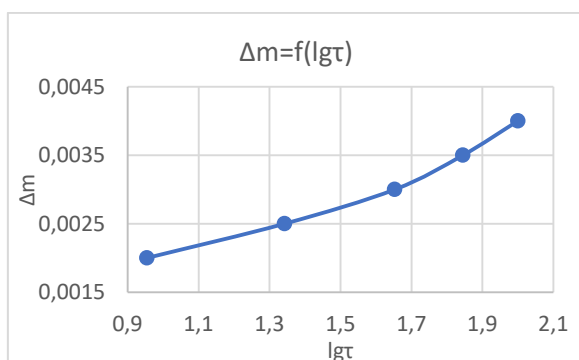
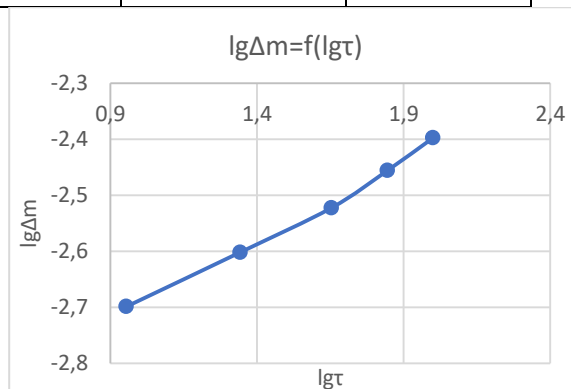
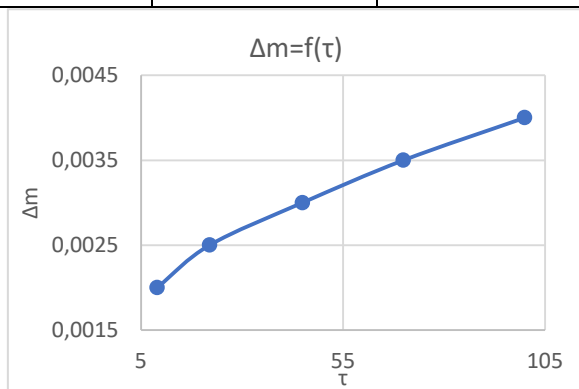


Рисунок 3.13 - Отримані залежності для сталі 45 з хромованим покриттям

Таблиця 3.9 – Розрахункові дані для сталі 45 (Cr-(Cr+Al))

$\tau$ , год	$lg\tau$	$lg\Delta m$	$\Delta m$ , г	$\tau/\Delta m$ , год/г	$1/\Delta m$ , 1/г
9	0,954242509	-2,69897	0,002	4500	500
22	1,342422681	-2,60206	0,0025	8800	400
45	1,653212514	-2,52288	0,003	15000	333
70	1,84509804	-2,45593	0,0035	20000	286
100	2	-2,39794	0,004	25000	250



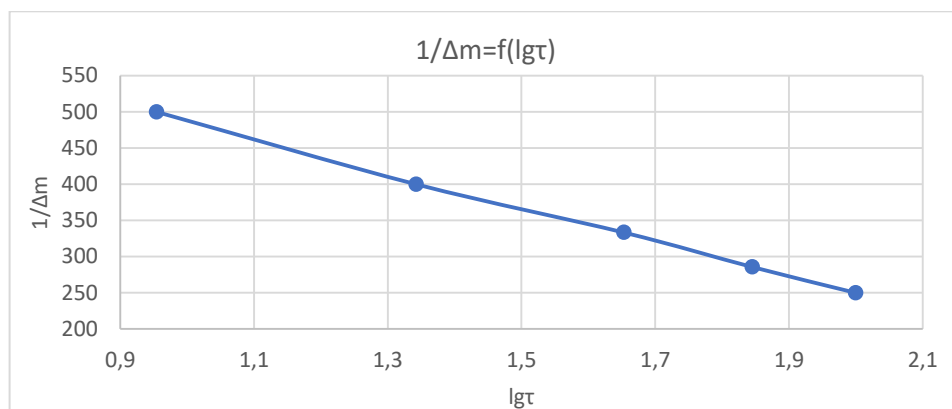
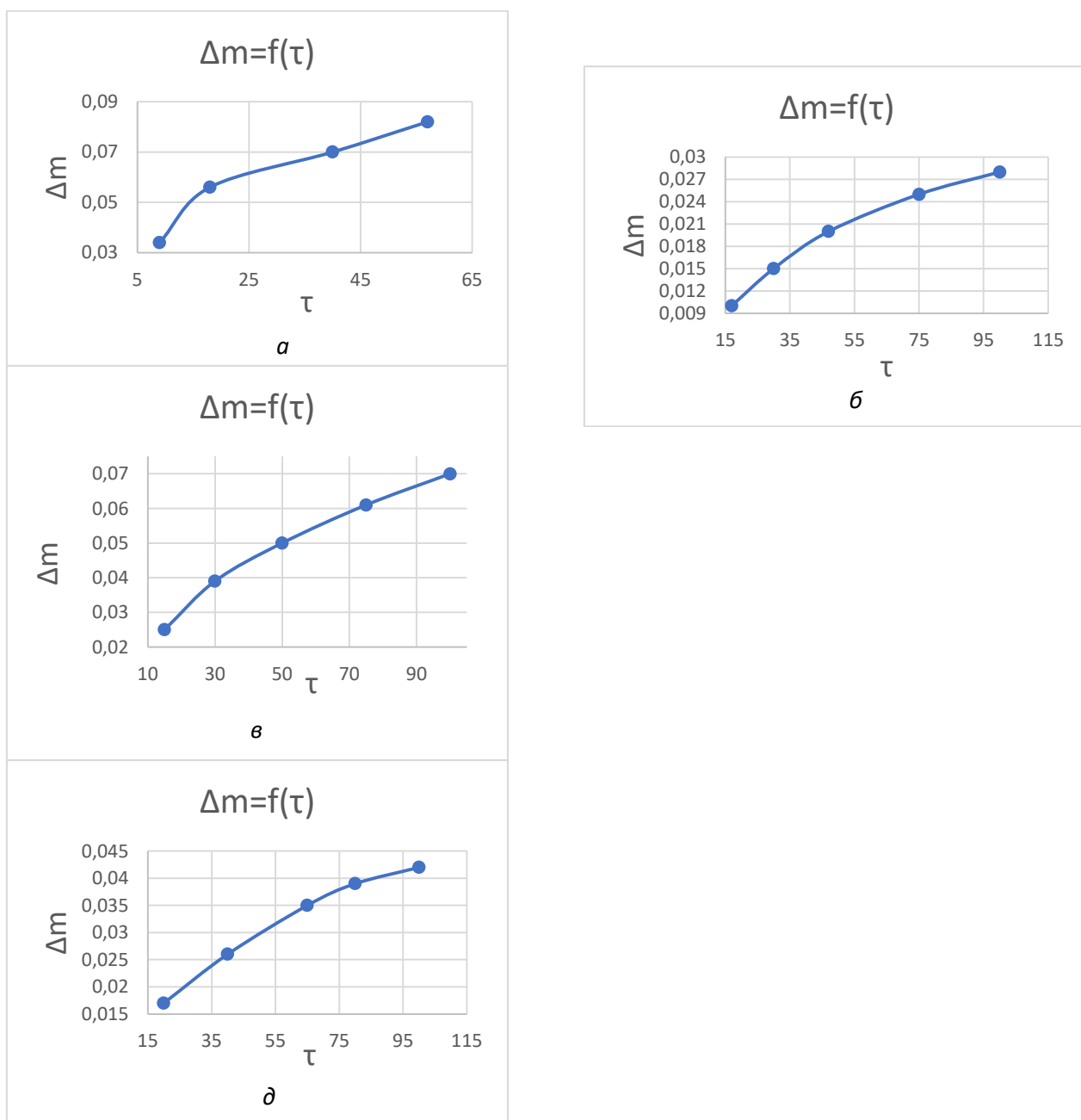


Рисунок 3.14 - Отримані залежності для сталі 45 з покриттям хромування з наступним хромоалітуванням



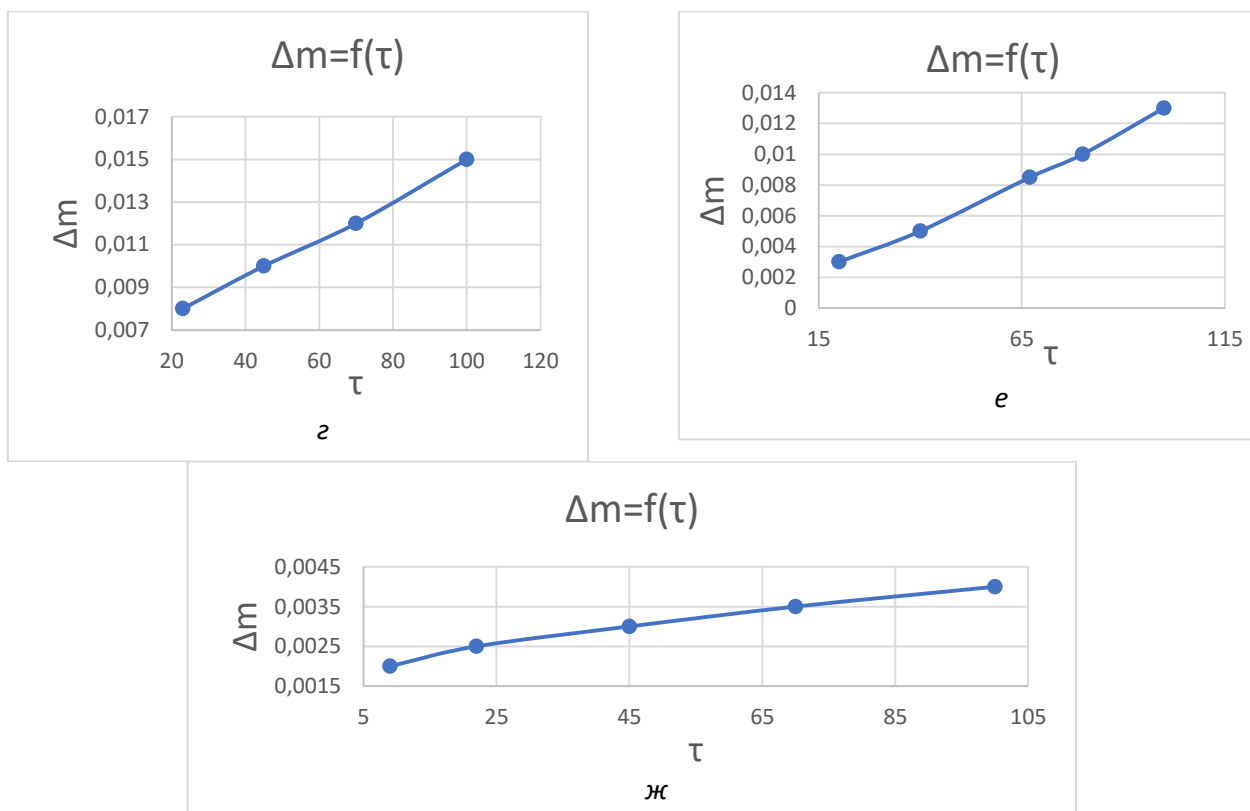


Рисунок 3.15 - Залежності лінійного закону: *a* – сталь 45; *б* – Ti; *в* – Al; *г* – Cr+Ti+Al; *д* – Ti+Al; *е* - Cr; *ж* – Cr+Al.

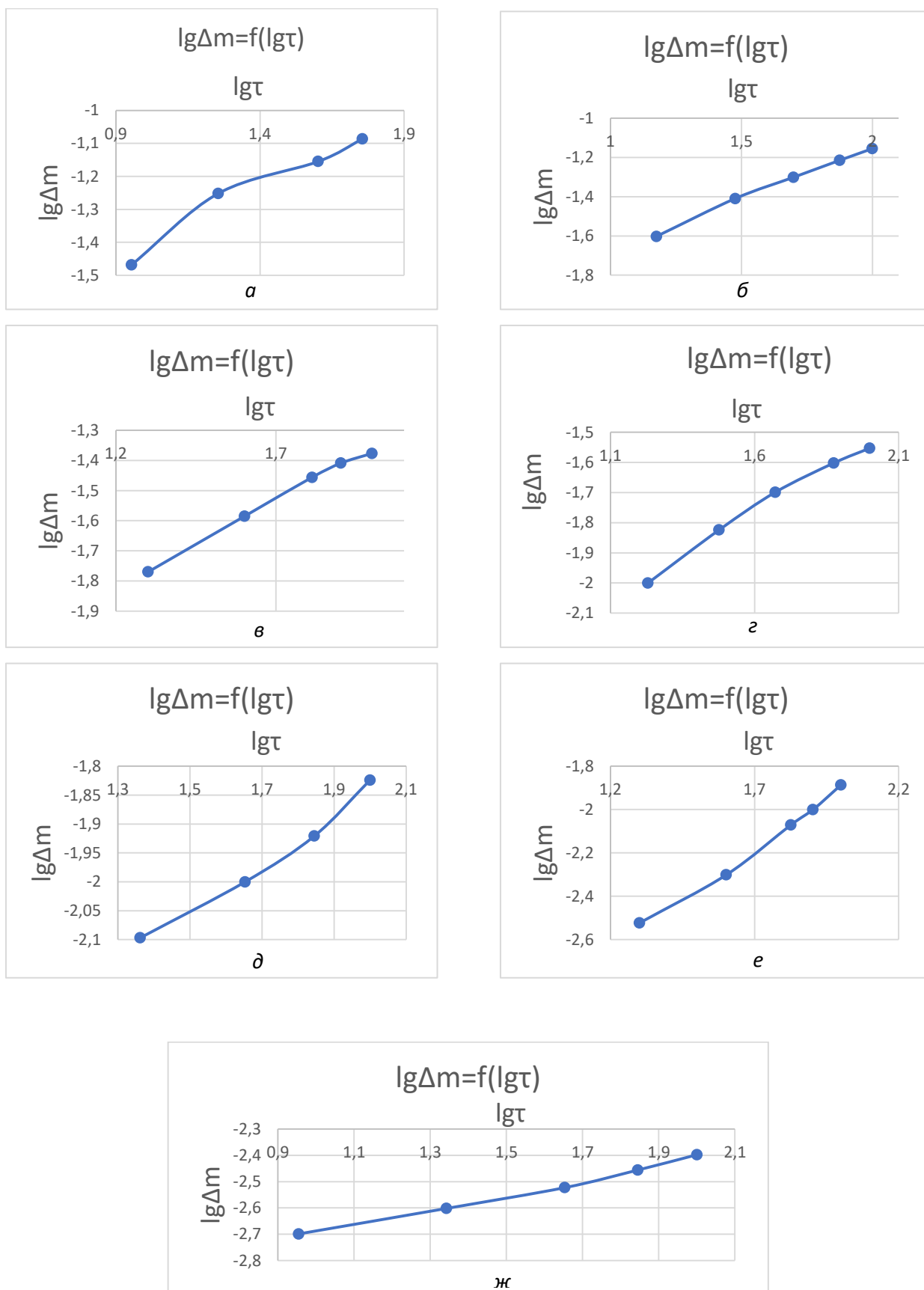


Рисунок 3.16 - Залежності параболічного закону: *a* – сталь 45; *б* – Ti; *в* – Al; *г* – Cr+Ti+Al; *д* – Ti+Al; *е* - Cr; *ж* – Cr+Al.

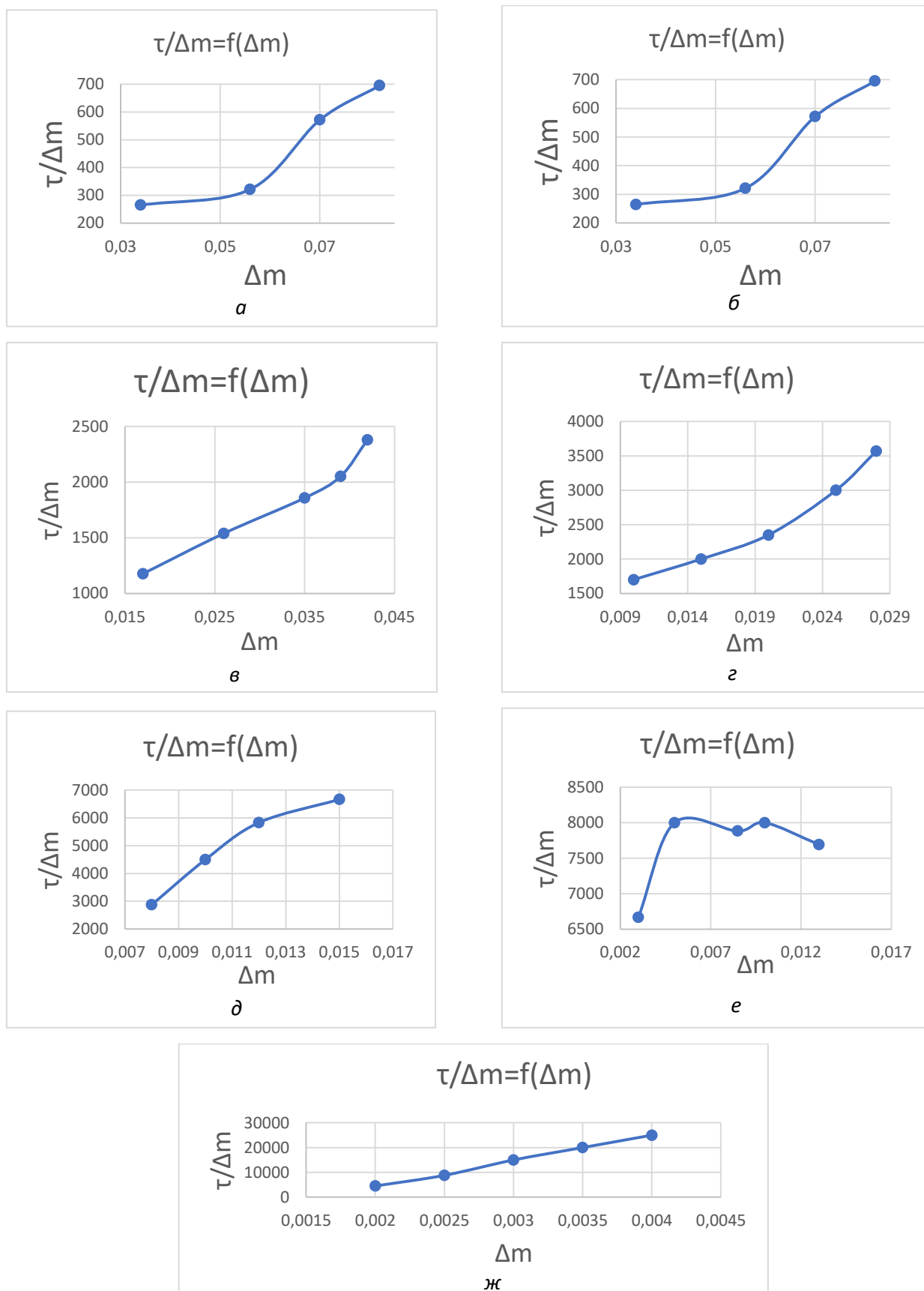


Рисунок 3.17 - Залежності степенного закону: *a* – сталь 45; *б* – Ti; *в* – Al; *г* – Cr+Ti+Al; *д* – Ti+Al; *е* - Cr; *ж* – Cr+Al.

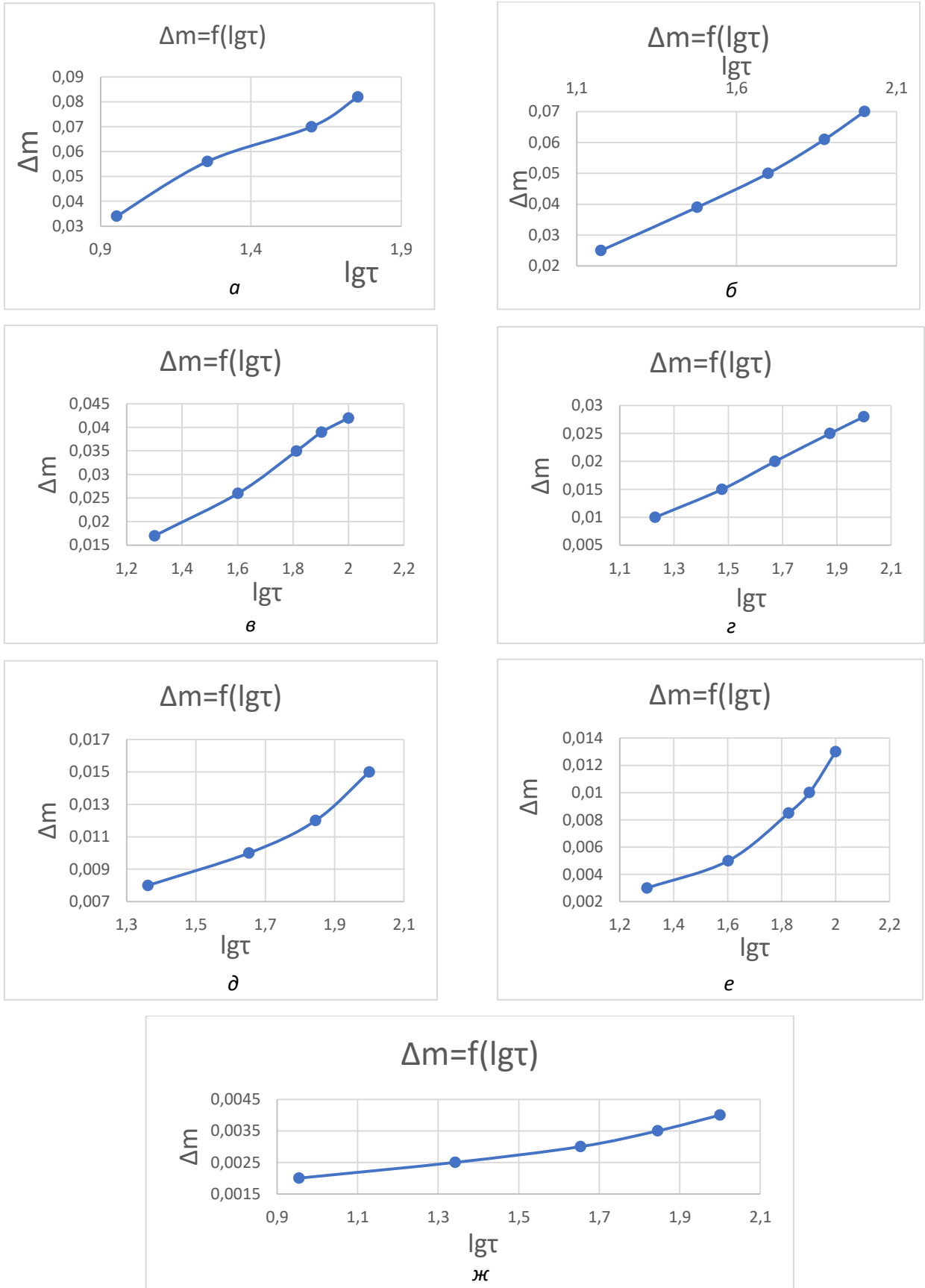


Рисунок 3.18 - Залежності логарифмічного закону: а – сталь 45; б – Тi; в – Al; з – Cr+Ti+Al; д – Ti+Al; е - Cr; ж – Cr+Al.

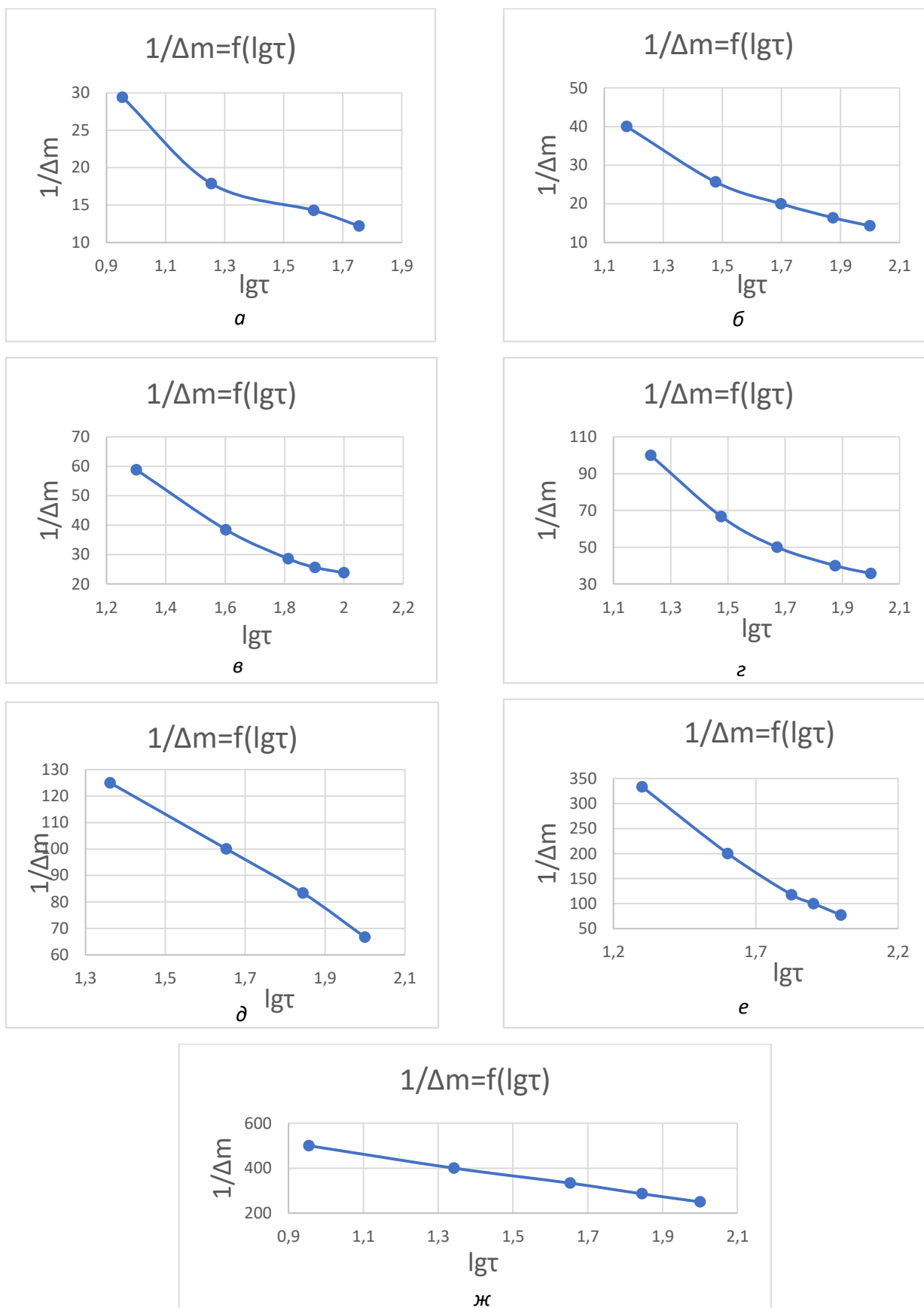


Рисунок 3.19 - Залежності зворотно-логіарифмічного закону: *a* – сталь 45; *б* – Ti; *в* – Al; *г* – Cr+Ti+Al; *д* – Ti+Al; *е* - Cr; *ж* – Cr+Al.

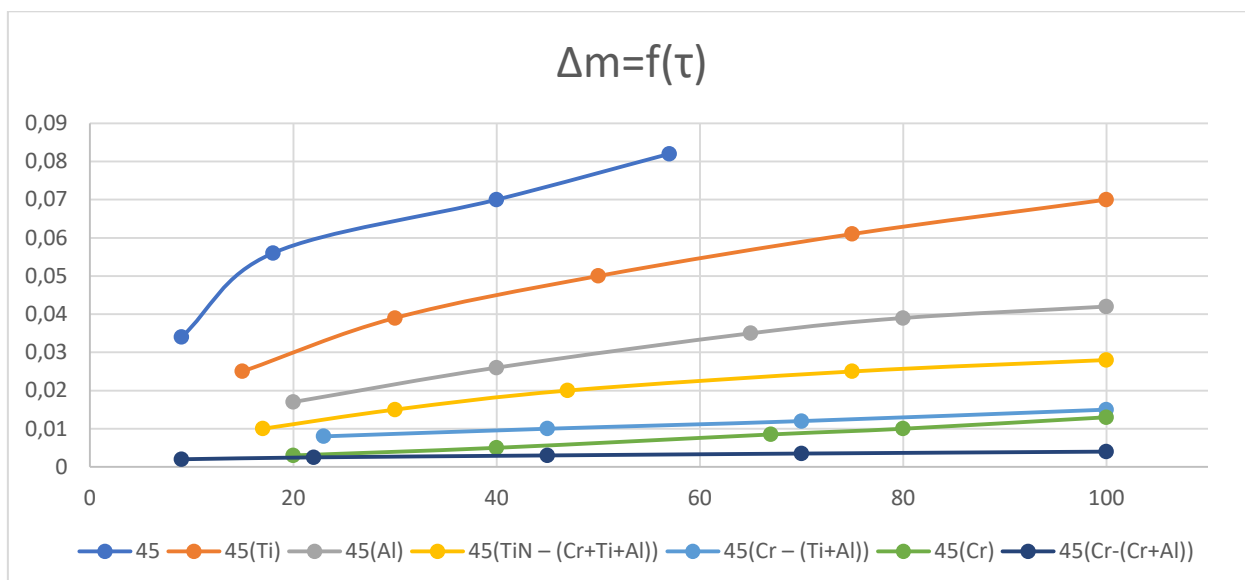


Рисунок 3.20 - Залежності  $\Delta m = f(\tau)$  для сталі та сталі з дифузійними покриттями

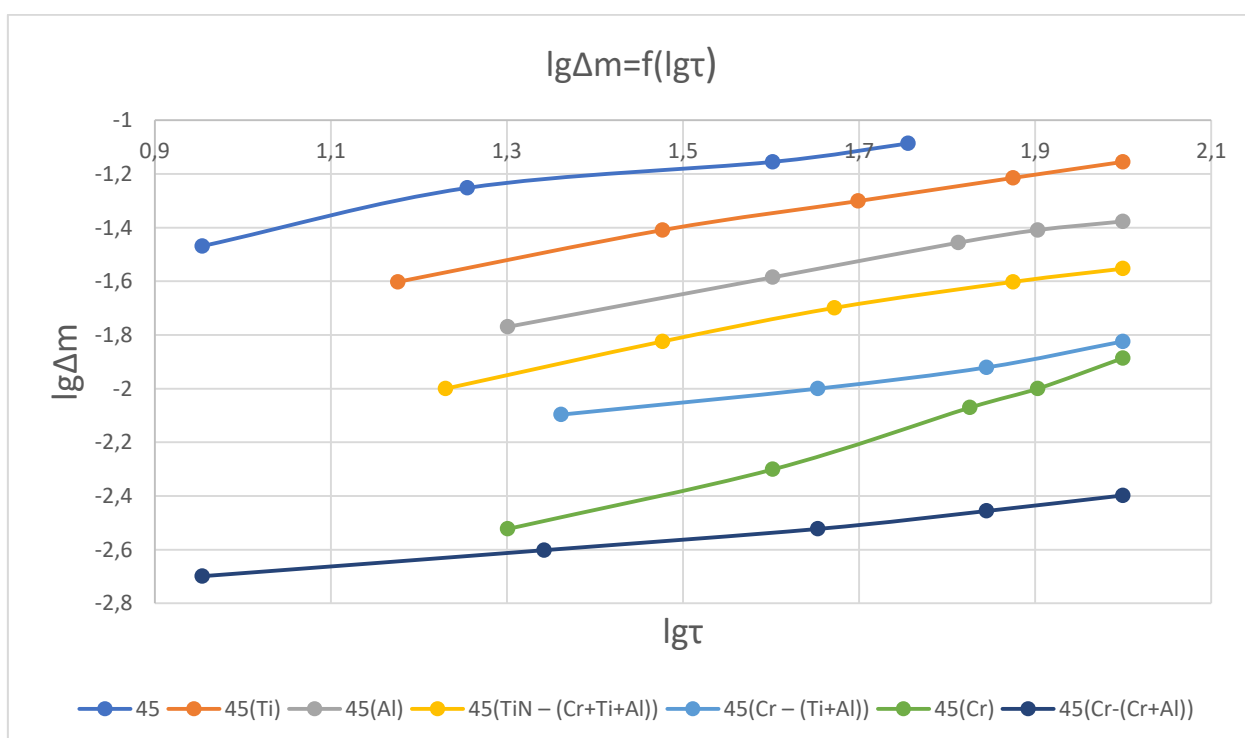


Рисунок 3.21 - Залежності  $\lg \Delta m = f(\lg \tau)$  для сталі та сталі з дифузійними покриттями

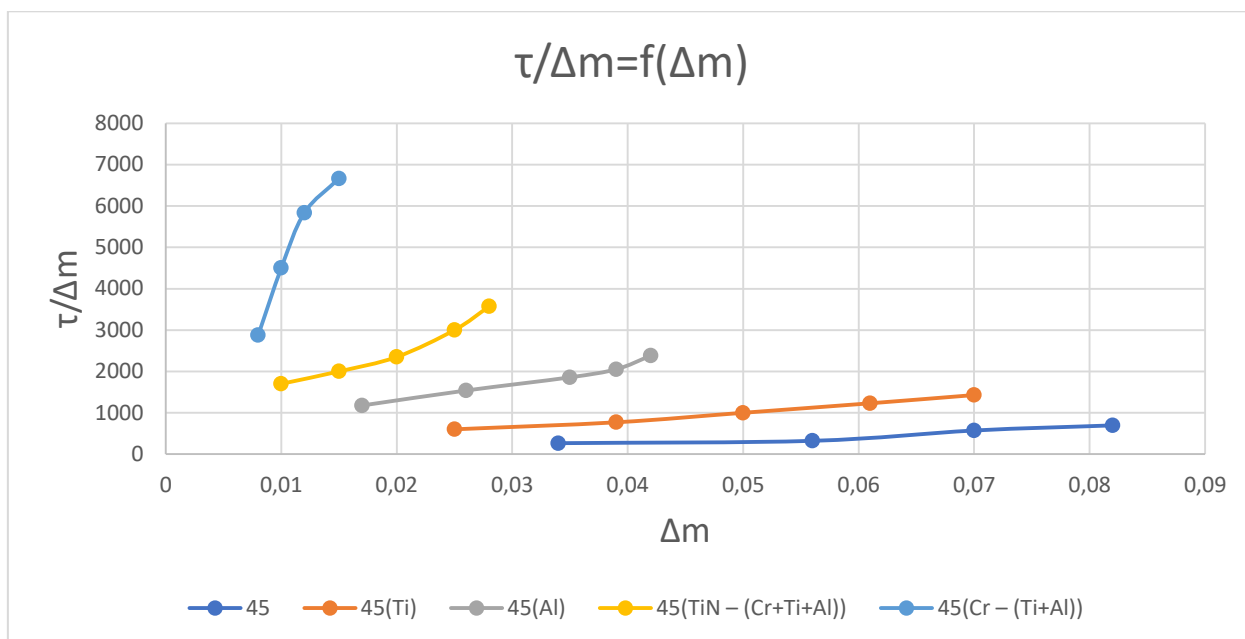


Рисунок 3.22 - Залежності  $\tau/\Delta m = f(\Delta m)$  для сталі та сталі з дифузійними покриттями

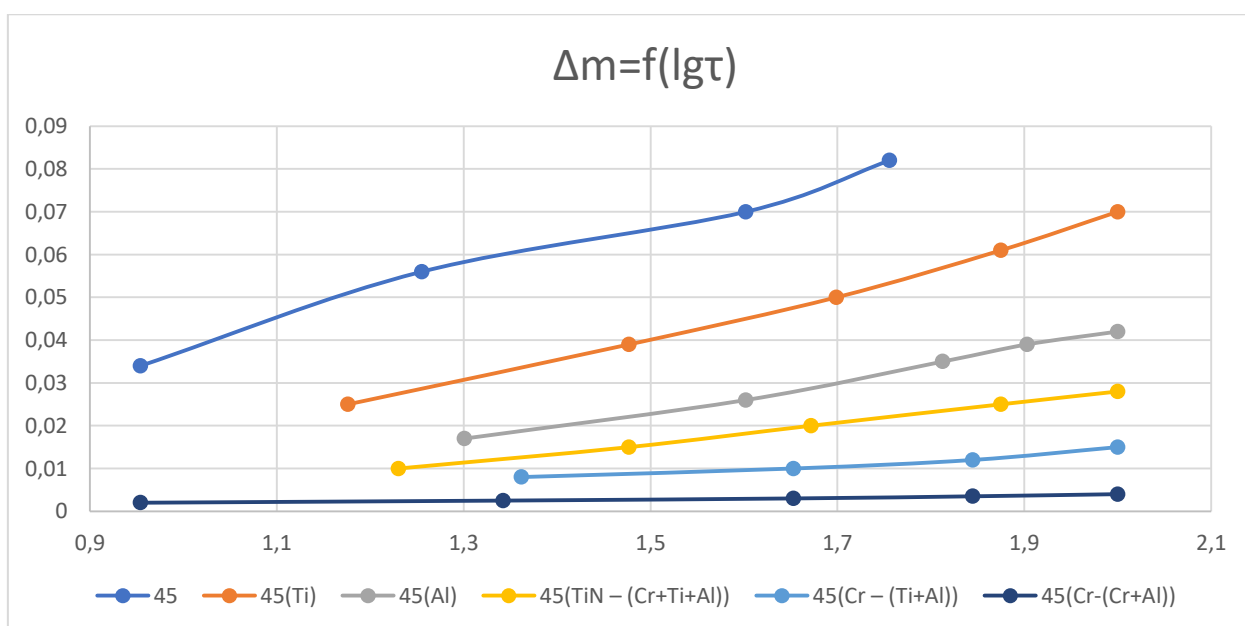


Рисунок 3.23 - Залежності  $\Delta m = f(\lg \tau)$  для сталі та сталі з дифузійними покриттями

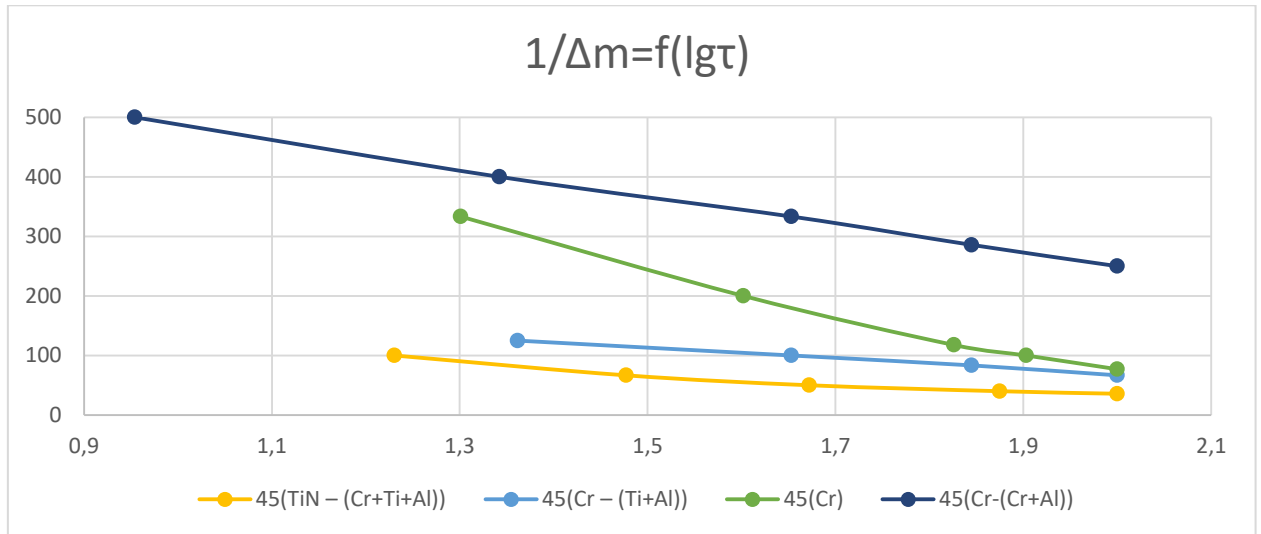


Рисунок 3.24 - Залежності  $1/\Delta m = f(\lg \tau)$  для сталі та сталі з дифузійними покриттями

Аналіз отриманих нами даних з позиції їх можливої оцінки найбільш поширеним законом показав наступне. На сталі 45 процес високотемпературного при  $800^{\circ}\text{C}$  чи  $900^{\circ}\text{C}$ , з деякими приближенням, описується залежність  $\lg \Delta m = f(\lg \tau)$ , що відповідає параболічному закону зростання плівок. Поряд з цим процес окиснення сталі на першому етапі окиснення може бути описано логарифмічним законом, який застосовують при утворенні на поверхні металу тонких плівок. Зі збільшенням часу дослідження спостерігається відхилення від такої лінійної залежності, що пояснюється зростанням товщини плівки, яка утворюється при окисненні сталі. Порушення лінійного ходу усіх отриманих залежностей, яке спостерігається на графіках, свідчить про складний механізм окиснення сталі, що обумовлено утворенням на її поверхні багатшарової окалини, до складу якої входить вюстит ( $\text{FeO}$ ), магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), звичайно при співвідношенні 100:10:1. При перших етапах корозійних випробувань відбувається окиснення верхнього шару гематиту, який володіє більшою жаростійкістю, і швидкість корозії незначна.

При більш довготривалому окисненні корозії підлягають більш глибоко розташовані шари окалини, а саме вюстит, який має невисоку жаростійкість. Тому швидкість корозії значно зростає.

Нанесення титанового покриття призводить до зменшення у 1,5 рази швидкості корозії сталі 45. Процес окиснення залежність  $\lg \Delta m = f(\lg \tau)$ , тобто параболічним законом зростання плівок, що свідчить про загальмованість дифузійних процесів у плівці. Гальмування процесу окиснення сталі внаслідок її титанування пояснюється утворенням у поверхневих шарів дифузійного покриття карбїду титану і подальшим утворенням на поверхні покриття його оксидів.

Алітування сталі 45 призводить до зменшення у 3 рази швидкості її високотемпературного окиснення. Зростання оксидної плівки  $Al_2O_3$  на поверхні сталі описується параболічною залежністю, що свідчить про загальмованість процесів дифузії в плівці.

Ці висновки про параболічний закон зростання плівок на сталі 45 і сталі 45 з вищенаведеними покриттями знаходяться у відповідності із літературними даними.

Процес високотемпературного окиснення сталі з хроматитаноалітованим покриттям гальмується у 4,5 разів у порівняння із необробленою сталлю. Зростання з часом захисної плівки покриття найбільш повно описується параболічною залежністю. Деякі зміни нахилу отриманої залежності на останніх етапах обумовлено багат шаровою будовою покриттів і різним опором до окиснення його складових.

Нанесення на поверхню сталі хромового покриття призводить до гальмування швидкості її окиснення у 9-10 разів, що обумовлено високими захисними властивостями його оксидів. На першому етапі корозійних випробувань для цього покриття спостерігається лінійний закон зростання плівки, що свідчить хімічним механізмом, що обумовлено незначною товщиною утвореної плівки. Це відповідає першій ділянці залежності

$\lg \Delta m = f(\lg \tau)$  для цього покриття. Друга ділянка цього залежності відповідає параболічному закону, що обумовлено дифузійними обмеженням, які виникають у більшого за товщиною плівки покриття.

Найбільше гальмування швидкості окиснення сталі спостерігається при нанесенні на її поверхню хромоалітованого покриття з бар'єрним шаром з карбиду хрому ( $\text{Cr}(\text{Cr}+\text{Al})$ ). Значення коефіцієнтів гальмування окиснення цього покриття складають 16 – 22 одиниць і дещо зменшуються з часом дослідження. Процес окиснення сталі з таким покриттям характеризується лінійною залежністю  $\lg \Delta m = f(\lg \tau)$ , що відповідає загальмованості стадії дифузії складових покриття. Для характеристики його окиснення можна також використовувати лінійну залежність  $1/\Delta m = f(\lg \tau)$ , яка відповідає зворотно-логіфічному закону зростання плівок на металі.

Для більшості з досліджених дифузійних покриттів спостерігаються лінійні залежності у координатах  $\lg \Delta m = f(\lg \tau)$ , що свідчить про виконання параболічного закону росту плівок. Найбільш чітко такий закон витримується при корозії покриття  $\text{Cr}-(\text{Cr}+\text{Al})$ . Певні порушення в лінійній залежності спостерігаються для хромового покриття ( $\text{Cr}$ ), для якого більш коректним є використання лінійного закону. Найбільш помітні порушення лінійної залежності спостерігається для покриття типу  $\text{Cr} - (\text{Ti}+\text{Al})$  при довготривалих корозійних випробуваннях. Це є характерним для покриття титаном, продукти окиснення якого, як відомо, володіють невисокими захисними властивостями.

Степеневий закон росту плівок (залежність  $\tau/\Delta m = f(\Delta m)$ ) показує, що він придатний для сталі та для титанових покриттів, але спостерігається його порушення для алітованих та хромових покриттів.

Таким чином, захисні дії покриттів та їх корозійна стійкість поступово підвищується у такій послідовності: титанове < алітоване < титанове з наступним хромоалітуванням < хромове з наступним титаноалітуванням < хромове < хромове з наступним хромоалітуванням.

Закономірності зростання плівок на металів на певних ділянках залежностей, описуються в основному параболічним законом. Основні рівняння для усіх досліджених покриттів і розраховані у даній роботі константи досліджуваних процесів наведені в таблицях 3.10 і 3.11.

Таблиця 3.10 – Перевірка основних законів зростання плівок, нанесених на

Зразки	Лінійний	Логарифмічний		Параболічний	Степенний	
	$\Delta m = k_1 \tau$	$\Delta m = k_1 \lg \tau + k_2$		$\Delta m^2 = k_2 \tau$	$\tau / \Delta m = 1/k_1 + \Delta m/k_2$	
	$k_1, \text{г/год}$	$k_1, \text{г/год}$	$k_2, \text{г/год}$	$k_2, \text{г/год}$	$k_1, \text{г/год}$	$k_2, \text{г/год}$
Сталь 45	$\Delta m = 9 \cdot 10^{(-4)} \cdot \tau$	$\Delta m = 2 \cdot 10^{(-2)} \cdot \lg \tau + 5,99 \cdot 10^{(-2)}$		$\Delta m^2 = 1,74 \cdot 10^{(-4)} \cdot \tau$	-	
Сталь 45(Ti)	$\Delta m = 4,94 \cdot 10^{(-4)} \cdot \tau$	$\Delta m = 4 \cdot 10^{(-2)} \cdot \lg \tau + 5,462 \cdot 10^{(-2)}$		$\Delta m^2 = 4 \cdot 10^{(-5)} \cdot \tau$	$\tau / \Delta m = 1/1,43 \cdot 10^{(-4)} + \Delta m/5,4 \cdot 10^{(-5)}$	
Сталь 45(Al)	$\Delta m = 3,125 \cdot 10^{(-4)} \cdot \tau$	$\Delta m = 3 \cdot 10^{(-2)} \cdot \lg \tau + 3,58 \cdot 10^{(-2)}$		$\Delta m^2 = 10^{(-5)} \cdot \tau$	$\tau / \Delta m = 1/2,2 \cdot 10^{(-3)} + \Delta m/2,1 \cdot 10^{(-5)}$	
Сталь 45(TiN – (Cr+Ti+Al))	$\Delta m = 2,1 \cdot 10^{(-4)} \cdot \tau$	$\Delta m = 2 \cdot 10^{(-2)} \cdot \lg \tau + 2,34 \cdot 10^{(-2)}$		$\Delta m^2 = 4 \cdot 10^{(-6)} \cdot \tau$	$\tau / \Delta m = 1/1,82 \cdot 10^{(-3)} + \Delta m/10^{(-6)}$	
Сталь 45 (Cr – (Ti+Al))	$\Delta m = 9,1 \cdot 10^{(-5)} \cdot \tau$	$\Delta m = 6 \cdot 10^{(-3)} \cdot \lg \tau + 9,7 \cdot 10^{(-3)}$		$\Delta m^2 = 6,3 \cdot 10^{(-6)} \cdot \tau$	-	
Сталь 45(Cr)	$\Delta m = 1,3 \cdot 10^{(-4)} \cdot \tau$	$\Delta m = 1,5 \cdot 10^{(-2)} \cdot \lg \tau + 1,4 \cdot 10^{(-2)}$		$\Delta m^2 = 4 \cdot 10^{(-8)} \cdot \tau$	$\tau / \Delta m = 1/1,4 \cdot 10^{(-4)} + \Delta m/1,33 \cdot 10^{(-5)}$	
Сталь 45(Cr – (Cr+Al))	$\Delta m = 2,2 \cdot 10^{(-4)} \cdot \tau$	$\Delta m = 1,5 \cdot 10^{(-3)} \cdot \lg \tau + 1,91 \cdot 10^{(-3)}$		$\Delta m^2 = 10^{(-6)} \cdot \tau$	-	

сталь 45 при 900<sup>0</sup>С

Таблиця 3.11 – Значення констант основних рівнянь кінетики зростання плівок та покриттів при їх високотемпературному окисненні, розраховані за питомими показниками корозії

Зразки	Лінійний	Логарифмічний		Параболічний	Степеній	
	$\Delta m = k_1 \tau$	$\Delta m = k_1 \lg \tau + k_2$		$\Delta m^2 = k_2 \tau$	$\tau / \Delta m = 1/k_1 + \Delta m/k_2$	
	$K_1,$ г/м <sup>2</sup> ·год	$K_1,$ г/м <sup>2</sup> ·год	$K_2,$ г/м <sup>2</sup> ·год	$K_2,$ г/м <sup>2</sup> ·год	$K_1,$ г/м <sup>2</sup> ·год	$K_2,$ г/м <sup>2</sup> ·год
Сталь 45	2,87	63,7	191	<b><math>5,5 \cdot 10^{(-1)}</math></b>	-	-
Сталь 45(Ti)	1,57	127	174	<b><math>1,3 \cdot 10^{(-1)}</math></b>	45,5	0,17
Сталь 45(Al)	1	0,96	114	<b><math>3,2 \cdot 10^{(-2)}</math></b>	7	0,07
Сталь 45(TiN – (Cr+Ti+Al))	0,67	0,64	74,5	<b><math>1,28 \cdot 10^{(-2)}</math></b>	5,8	0,003
Сталь 45 (Cr – (Ti+Al))	0,29	1,91	30,9	<b><math>2 \cdot 10^{(-2)}</math></b>	-	-
Сталь 45(Cr)	0,41	47,8	44,6	<b><math>1,27 \cdot 10^{(-4)}</math></b>	0,45	0,042
Сталь 45(Cr- (Cr+Al))	0,7	0,48	6,1	<b><math>3,2 \cdot 10^{(-3)}</math></b>	-	-

Примітка: Для розрахунку константи швидкості використовується формула:

$$K = \frac{k}{s} \quad (3.4)$$

### 3.2 Вплив складу покриттів на жаростійкість сталі 45 на перших етапах окиснення

Деяка інформація про жаростійкість покриття отримана шляхом проведення ізотермічного окиснення ступінчастим методом. Технологічні проби отримані в ізотермічних, ступінчастих умовах окиснення повітря при температурах 800 і 900 °С протягом 24 годин. Результати вимірювань наведено на рис. 3.25 і дозволяють визначити механізми окиснення у першій період утворення оксидних плівок на покриттях при різних температурах.

У процесі окиснення при 800 °С і 900 °С можна виділити загальні риси: невелика швидкість окиснення на початкових етапах випробування, потім різке збільшення приросту маси окалини і знову зменшення швидкості окиснення. Така зміна швидкості окиснення пов'язана з багат шаровою будовою покриття та різним хімічним складом цих шарів. Так, зовнішній шар покриття, що містить основну частку алюмінію, утворює на початкових етапах окиснення тонкий шар щільної захисної окалини  $Al_2O_3$ , який перешкоджає інтенсивному окисненню. Через 12 годин, як при 800 °С, так і при 900 °С, відбувається корозія більш глибоких шарів, що містять Al, і швидкість окиснення прискорюється. Присутність нестійкого до впливу високих температур карбіду титану призводить до різкого збільшення приросту маси окалини за короткий проміжок часу. Наступне після цього повторного уповільнення швидкості корозії пов'язане з окисненням карбіду хрому. Таким чином, криву приросту маси окалини можна умовно розбити на три ділянки, які відповідають за кінетику окиснення кожного з трьох шарів покриття, а по їх нахилу можна судити про стійкість кожного шару до впливу високої температури. На першому етапі корозії виконується лінійна залежність, яка відповідає хімічному механізму окиснення, оскільки суцільна плівка  $Al_2O_3$  ще повністю не сформувалася. Перегини на залежностях свідчать про прискорення протікання хімічної реакції, яка ще продовжує

визначати швидкість окиснення при  $900^{\circ}\text{C}$ . Але при  $800^{\circ}\text{C}$  з часом відбувається самогальмування корозії, що обумовлено утворенням захисної плівки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При  $900^{\circ}\text{C}$  такого самогальмування окиснення не спостерігається, що може бути пояснено виникненням механічних напруг в покритті при підвищених температурах за рахунок різного коефіцієнту термічного розширення складового покриття.

Основна відмінність полягає в кількісних показниках швидкості корозії при  $800^{\circ}\text{C}$  і  $900^{\circ}\text{C}$ . Приріст маси зразків після 12-годинного випробування має відносно невелику відмінність, але зі збільшенням часу випробувань при  $900^{\circ}\text{C}$  спостерігається збільшення швидкості росту окалини. Відсутність на кривих западин свідчить про відсутність сколів окалини під час випробувань, це підтверджується прямим спостереженням і гарним ступенем адгезії оксидів, що утворилися, на поверхні зразків.

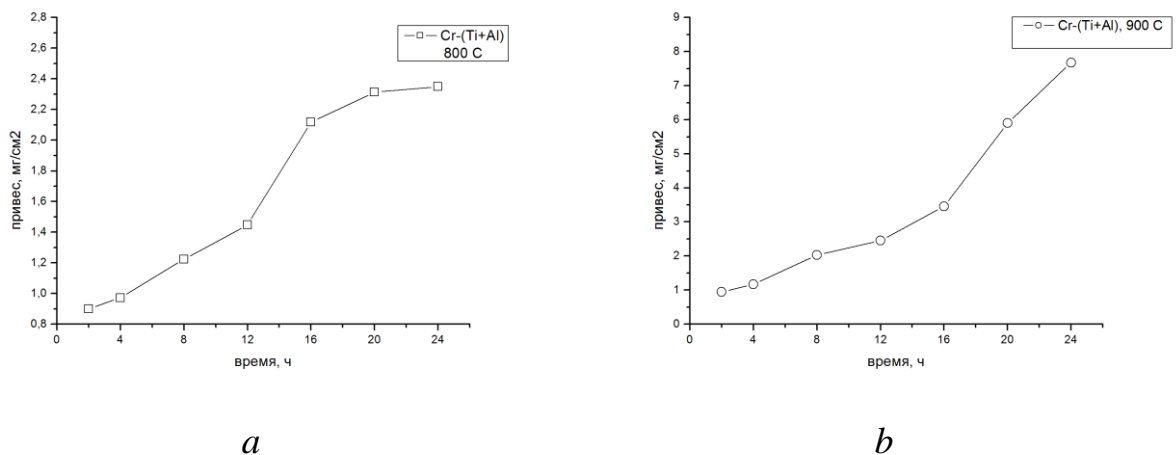


Рисунок 3.25 - Ізотермічне окиснення сталі 45 після Cr-(Ti+Al). *a* - при  $800^{\circ}\text{C}$ , *b* – при  $900^{\circ}\text{C}$

На рис. 3.26. показані результати порівняльних випробувань сталі 45 з різними покриттями. Хромовані зразки отримані на першому етапі операції Cr-(Ti+Al), а титаноалітовані - на другому. Товщини покриття сумірні і розрізняються в межах 10-15 мкм, винятком є лише титаноалітовані зразки, у яких товщина покриття становить 150-180 мкм. Гарна стійкість до окиснення хромованих зразків пов'язана з утворенням однорідного, щільного оксиду

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , що має задовільні захисні властивості при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  і декілька менші при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Титаноалітовані зразки, незважаючи на значну товщину покриття, не виявляє стійкості до окислення як при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , так і при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , що знаходяться у відповідності із літературними даними [8]. Зразки з  $\text{Cr}-(\text{Ti}+\text{Al})$  покриттям демонструють кращу стійкість окислення порівняно з  $(\text{Ti}+\text{Al})$  і поступаються хромованим зразкам. Велика швидкість окислення  $\text{Cr}-(\text{Ti}+\text{Al})$  зразків, ніж  $\text{Cr}$ , пов'язана з гетерофазною будовою поверхневого шару. Оскільки, в першу чергу, в процесі окислення беруть участь поверхневі шари, слід очікувати, що зі збільшенням часу випробування, коли фронт окислення наблизиться до нижнього шару покриття, карбіду хрому, темп окислення сповільниться, а підсумкова стійкість може виявитися вищою, ніж у хромованих зразків. Зразки  $(\text{Cr}+\text{Al})$  та  $(\text{Al})$  не показали гарних результатів після 24 годин випробувань, що, безсумнівно, пов'язано з невеликою товщиною захисного покриття високовуглецевої сталі. Це говорить про те, що невелика товщина, навіть, супер стійкого покриття не буде ефективною на абсолютно не стійкою до окислення за високих температур сталі 45.

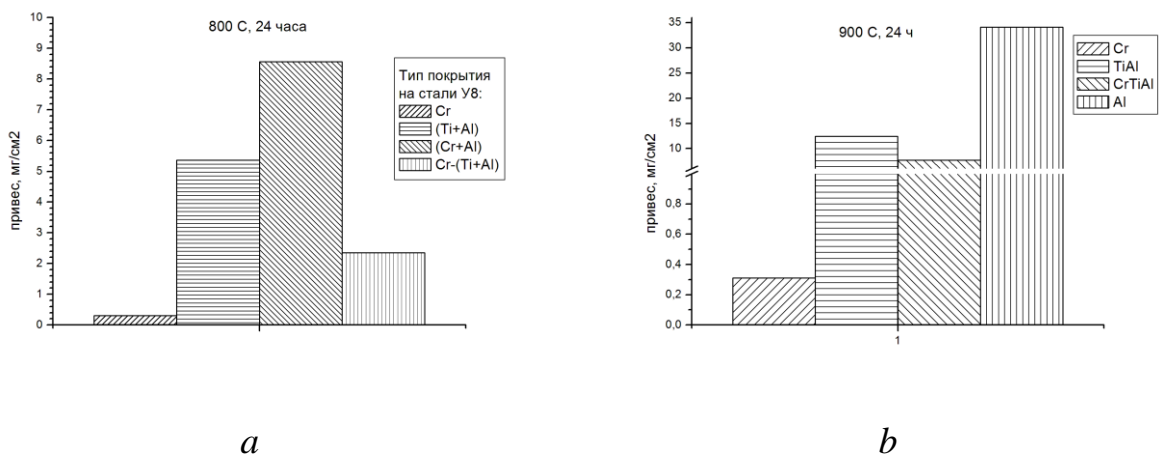


Рисунок 3.26 – Корозійна стійкість дифузійних покриттів після 24 годин випробувань при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (a) і  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (b)

Хімічний склад покриття після витримки 8 годин при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  наведено на рис.3.27, 3.28 і табл.3.12, 3.13. Зміни у хімічному складі спостерігаються в основному у зовнішній частині покриття та на межах розділів шарів

покриття. У верхньому шарі покриття можна виділити дві зони: зовнішня – збіднена алюмінієм (до 3 мас.%) та внутрішня, із вмістом алюмінію близько 14 мас.%. Найбільше кисню виявлено у зовнішньому шарі збідненому алюмінієм (мінімум 8, максимум 25 мас.%). Розподіл хімічних елементів у зовнішньому шарі свідчить про наявність кількох фаз з різним ступенем окиснення. Після окиснення гетерофазність поверхневого шару збільшилася. На межі поділу між шарами покриття з'явилися перехідні зони. Під шаром карбіду титану виявлено підвищений вміст заліза (27 мас.%) та всього 8,45 мас.% хрому. Також зафіксовано збільшення вмісту титану у зовнішній частині внутрішнього шару карбіду хрому. На межі покриття з основою виявлені точкові включення фази, у вигляді ланцюжка, (рис. 3.28, табл. 3.13) містить 7-12 мас.% азоту і близько 18 мас.% алюмінію, хрому 12-33 мас. % і заліза 40-52 мас.% . Під покриттям у складі основи виявлено підвищений вміст хрому (до 1,9 мас.%) та кремнію (до 0,5 мас.%). Слід зазначити, що основна частина кисню знаходиться у зовнішньому шарі покриття. Кисень, виявлений в інших шарах, знаходиться в невеликих розрізнених включеннях.

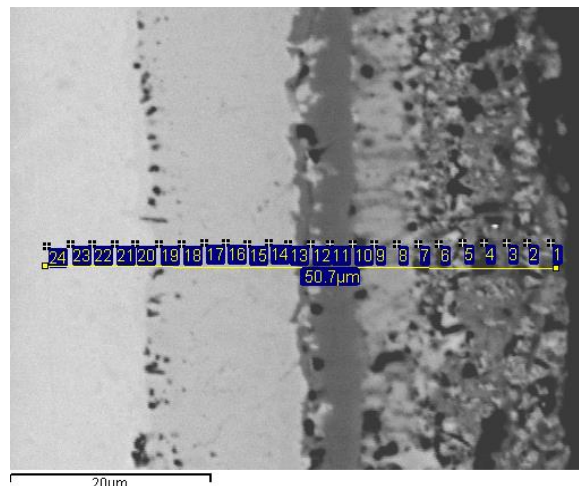


Рисунок 3.27 - Структура утвореного дифузійного покриття після витримки при 800<sup>0</sup>С

Таблиця 3.12 - Хімічний склад покриття після витримки при 800<sup>0</sup>С

	N	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe
1		18,23	1,71		28,26	43,43	8,36
2		28,77	1,22		42,04	21,48	6,49
3		24,24	3,21		50,75	17,41	4,39
4		25,98	0,96		43,25	22,18	7,63
5		8,24	1,12		32,6	38,69	19,36
6		25,49	1,31		36,64	26,96	9,6
7		16,19	2,14		54,9	19,3	7,47
8		4,73	13,35		42,81	26,25	12,86
9			14,38		47,63	25,28	12,71
10		9,73	1,52		85,05	2,56	1,14
11			1,67		89,99	2,49	5,84
12			7,4		56,05	8,45	28,1
13					3,12	86,19	10,69
14					1,35	73,29	25,37
15					1,16	66,02	32,82
16		0,91			0,62	57,2	41,27
17		1,08	0,87		0,62	54,31	43,12
18			4,48		0,37	49,62	45,54
19						27,91	72,09
20				0,53		5,37	94,09
21	0,96	1,28		0,45		5,17	92,14
22				0,35		4,13	95,51
23				0,36		3,03	96,61
24				0,45		1,95	97,6

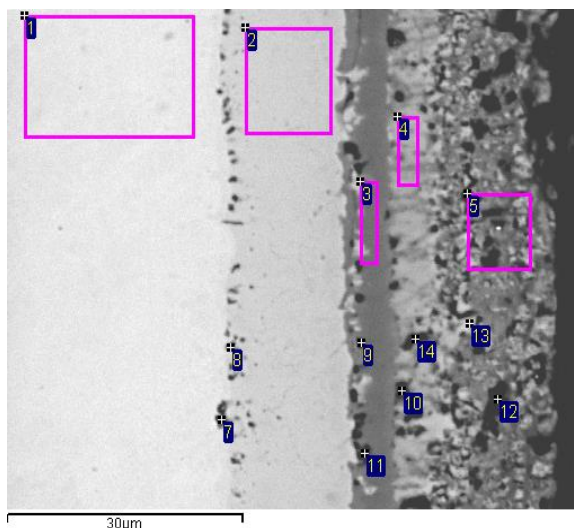


Рисунок 3.28 - Структура утвореного дифузійного покриття після витримки при 800<sup>0</sup>С

Таблиця 3.13 - Хімічний склад покриття після витримки при 800<sup>0</sup>С

	N	O	Al	Ti	Cr	Fe
1					1,43	98,57
2		1,6		0,92	61,66	35,82
3		1,65	1,83	85,67	2,2	8,65
4			13,45	50,3	23,83	12,42
5		20,96	2,33	42,56	25,34	8,82
6	12,46		18,92	1,38	12,65	54,58
7	7,2		18,02	0,84	33,36	40,58
8		7,14	1,25	77,51	7,29	6,82
9		19,87	0,98	62,99	9,59	6,57
10		15,33		73,33	3,01	8,33
11		21,71	1,91	42,28	22,17	11,93
12		11,25	2,65	30,81	38,83	16,47
13		22,63	2,07	59,65	11,32	4,34

Після випробування у повітрі при  $800^{\circ}\text{C}$  протягом 8 годин структура покриття складається з трьох зон (рис.3.29). Крім поверхневої, розміри зон не зазнали значних змін.

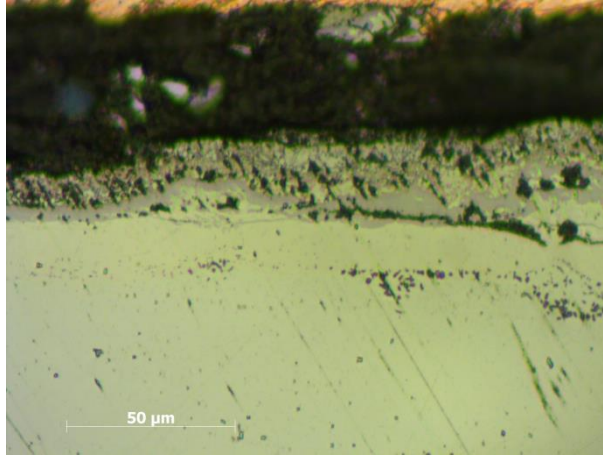


Рисунок 3.29 - Мікроструктура Cr-(Ti+Al) після 8 годин корозійних випробувань при  $800^{\circ}\text{C}$

На поверхні покриття шар окалини чорного кольору з товщиною трохи більше 50 мкм. Товщина поверхневої зони є рівномірною, зі слідами вибіркового окислення фаз. Слідів окиснення карбіду титану не виявлено, проте фази, що межують з ним, спричинили окислення. Під карбідом титану спостерігається накопичення оксидів як окремих виділень чи суцільного прошарку. Шар карбіду хрому залишився без змін. На межі розділу покриття – основа видно скупчення оксидів. Окалина має гарне зчеплення із поверхнею зразка.

Розподіл мікротвердості покриття після окислення при  $800^{\circ}\text{C}$  протягом 8 годин, наступне: верхній шар біля поверхні має твердість 9 ГПа і підвищується до 11 ГПа поблизу карбіду титану; невелика товщина карбіду титану не дозволила вимірювати її твердість; карбід хрому біля межі розділу з карбідом титану має твердість 22 ГПа і плавно знижується (20, 13 і 6 ГПа) у міру наближення до межі розділу з основою. Твердість основи становила 2,3 ГПа.

### 3.3. Механізми захисної дії покриттів

Проведені дослідження показали, що корозійна стійкість дифузійних покриттів на сталі 45 залежить від типу та складу покриття, їх товщини та часу корозійних досліджень.

При терміні корозійних досліджень впродовж 24 годин при температурі  $800^{\circ}\text{C}$  корозійна стійкість зразків поступово зростає при переході від хромоалітованого покриття (Cr+Al) до титаноалітованого (Ti+Al), з темпом зростання приблизно на 1,5-2,0 разів, і майже у 10 разів при переході до хромованого покриття (Cr) (рис. №20 а). При корозійних випробувань протягом 24 годин при  $900^{\circ}\text{C}$  збільшення корозійної стійкості покриттів відбувається у наступній послідовності: від алітованого покриття (Al) до титаноалітованого (Ti+Al) та хромоалітованого (Cr+Al) і особливо до хромованого (Cr) (рис. №20 б). У такій же послідовності змінюється корозійна стійкість покриттів при 100 годинах корозійних досліджень при температурі  $800^{\circ}\text{C}$ , вона зростає при переході від титанованого до алітованого, титанохромоалітованого і, особливо, хромованого та хромхромоалітованого покриттів.

Аналіз наведених залежностей показує, що багатокомпонентні покриття, які містять у своєму складі хром, титан та алюміній (TiN, CrAl) є більш корозійностійкими, ніж однокомпонентні алітовані чи титановані, але менш стійкі, ніж хромотовані. Більшу корозійну стійкість мають багатокомпонентні покриття з карбідів титану (Ti(Cr+Ti+Al)) і, особливо, з карбідів хрому (Cr(Ti+Al), Cr(Cr+Al)).

Невелика корозійна стійкість алітованого (Al) та хромоалітованого (Cr+Al) покриттів пояснюються їх невисокою товщиною ( $\delta = 12-15$  мкм) і наявністю в покриттях значної кількості заліза. Невисока корозійна стійкість титанованого покриття пов'язано, насамперед, низькими захисними властивостями діоксиду титану та незначною товщиною цього покриття ( $\delta =$

12-15 мкм). Але титаноалітовані покриття (Ti+Al), товщина яких складає 150-180 мкм, також мають невисоку захисну дію внаслідок невисокого вмісту в таких дифузійних шарах алюмінію.

Наявність у складі дифузійних шарів карбидів титану і, особливо, карбидів хрому, виконуючи роль бар'єрного шару, дозволяє отримувати покриття з достатньо високим вмістом у їх поверхневих шарах алюмінію (металу, який володіє високою жаростійкістю) і значно меншим, ніж у інших покриттях, заліза (металу з невисокою жаростійкістю). Менша корозійна стійкість, ніж у хроматованих покриттів, покриття складу TiN(Cr+Ti+Al), Cr(Ti+Al) пов'язана, насамперед, з поступовим окиснення його складових з різною швидкістю.

Найбільшу корозійну стійкість має покриття на основі карбиду хрому, яке містить у своєму складі жаростійкі елементи (хром та алюміній). Таке покриття протягом довгострокових досліджень виявляє більш високу жаростійкість при температурі 800<sup>0</sup>С, ніж однокомпонентне хромоване покриття.

Проведений хімічний аналіз з покриття Cr(Ti+Al) показав, що зміна у його хімічному складі спостерігається лише у зовнішній зоні дифузійних шарів та на межах поділу їх складових, а окислення карбидів титану та хрому не спостерігається. Але на межі фаз між карбідом титану, карбиду хрому та основи спостерігається накопичення оксидів. Це свідчить про селективність процесу окиснення, залежність його протікання від фазового хімічного складу дифузійних шарів, швидкість якого може поступово змінюватись у часі при послідовному появу перегинів на кінетичних кривих окиснення покриттів, яка спостерігалася у наших дослідженнях.

Наявність у покритті фаз з рідким хімічним складом може призводити до селективного розчинення по усій товщині покриття, пришвидшення окиснення, погіршення механічних властивостей покриттів, виникнення порожнєв і подальшому підвищенні швидкості корозії. Виходячи із цього

припущення можна поліпшити більшу корозійну стійкість покриття Cr (Cr+Al), ніж покриття Cr (Ti+Al). Але селективне окиснення на початковій стадії прискорене завдяки наявності в поверхневих шарах різних за хімічними властивостями компонентів, обумовлює збільшення швидкості їх окиснення, що призводить до зміцнення утворених оксидних шарів з поверхнею металу. І це позитивно впливає на їх захисні властивості. Наведені міркування дозволяють пояснити більшу корозійну стійкість Cr (Cr+Al) покриття, ніж покриття Cr (Ti+Al) та однокомпонентного хромованого покриття на сталі 45.

Таким чином, нанесення дифузійних покриттів дає можливість підвистити жаростійкість сталі 45 при температурі 800<sup>0</sup>С - 900<sup>0</sup>С в умовах її окислення в атмосфері повітря. Корозійна стійкість дифузійних покриттів та їх захисні дії при високотемпературному окисненні сталі 45 залежить від складу, товщини покриття та часу корозійних випробувань.

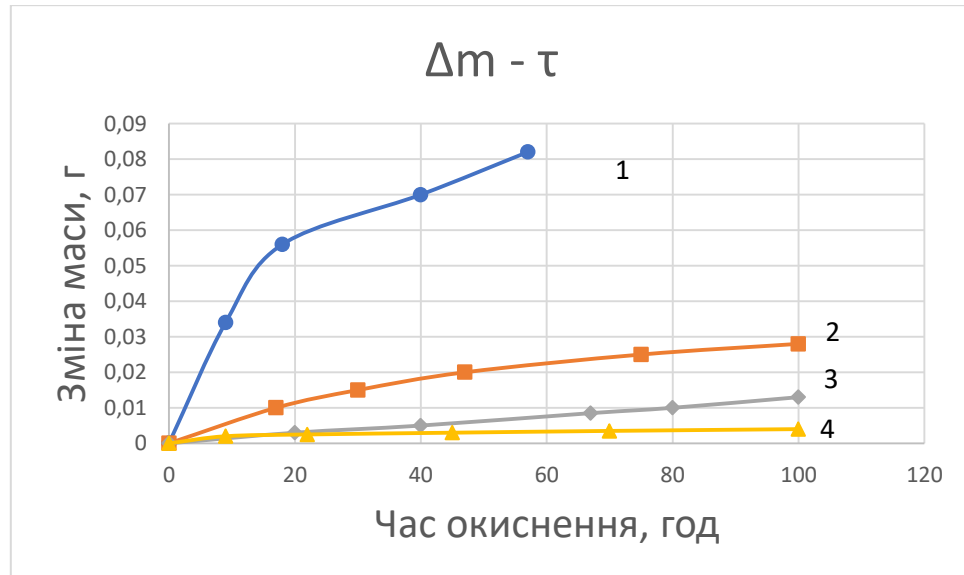


Рисунок 3.30 – Залежність  $\Delta m - \tau$  сталі 45 та сталі 45 з дифузійними покриттями: 1 – вихідна сталь 45, 2 - TiN з наступним хромотитанолаітуванням, 3 - хромована, 4 – хромування з наступним хромоалітуванням.

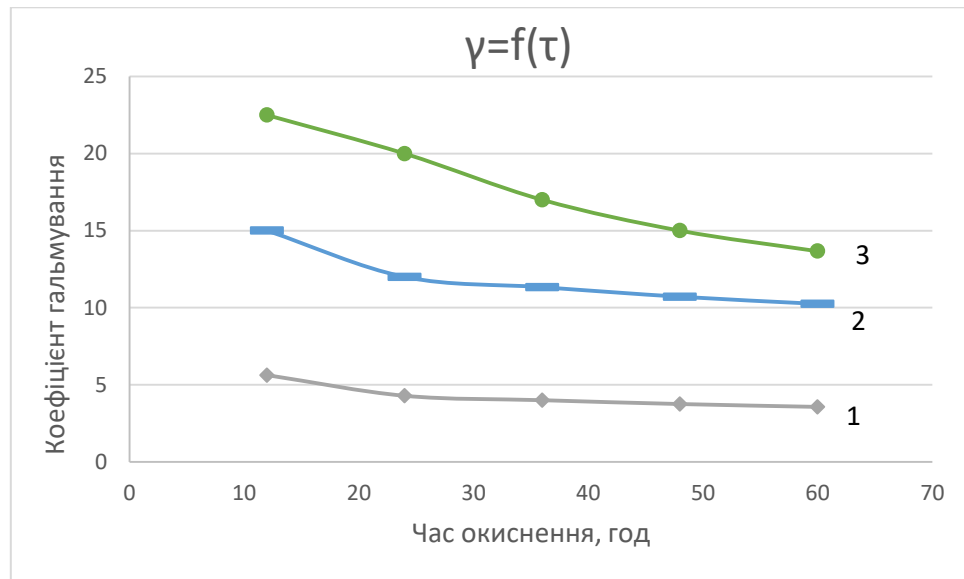


Рисунок 3.31 - Залежність  $\gamma$  -  $\tau$  сталі 45 з дифузійними покриттями: 1 - TiN з наступним хромотитаноалітуванням, 2 - хромована, 3 – хромування з наступним хромоалітуванням.

Корозійна стійкість досліджених покриттів поступово зростає у напрямку: титанові, алітовані, TiN-хромотитаноалітовані покриття, хромовані-титаноалітовані покриття, хромовані покриття, хромовані-хромоалітовані покриття. Відповідно, захисна дія покриттів збільшується при переході від однокомпонентних титанових ( $\gamma = 1,5 \div 1,7$ ) та алітованих покриттів ( $\gamma = 2,7 \div 3,2$ ) до багатокомпонентних TiN-хромотитаноалітованих ( $\gamma = 4,0 \div 4,5$ ), хромовані-титаноалітованих ( $\gamma = 7,0 \div 7,5$ ) аж до однокомпонентних хромованих ( $\gamma = 10 \div 12$ ) та хромовані-хромоалітованих покриттів ( $\gamma = 16 \div 22$ ). Найбільш жаростійкість в атмосфері повітря при  $800^{\circ}\text{C}$  -  $900^{\circ}\text{C}$  мають хромовані, хромовані-титаноалітовані та хромовані-хромоалітовані.

Як свідчить попередні дані, отримані в роботах Т.В. Лоскутової та співавторів, такі покриття відрізняються за своїм складом та фізико-хімічними властивостями. Хромовані покриття на сталі 45 складаються із декілька фаз: FeCr ( $\delta = 3,0 \div 3,9$  мкм),  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  ( $\delta = 5,5 \div 6,0$  мкм),  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  ( $\delta = 7,5$  мкм). Мікротвердість цих фаз відповідно складає (ГПА):  $6,5 \div 7,0$ ;  $17,5 \div 16,0$ ;  $15,0 \div 13,5$ . Вміст елементів (мас. %): Cr:  $41,0 \div 40,5$ ,  $88,5 \div 70,9$ ,  $61,6 \div$

43,0; Fe: 55,3 ÷ 55,9, 59,0 ÷ 32,0, 37,3 ÷ 47,9. Таким чином, загальна товщина покриття складає (мкм): 16 ÷ 17,4. Твердість поступово зростає з 6,5 ÷ 7,0 ГПа до 13,5 ÷ 17,0 ГПа. Покриття містить у своєму складі до 55 ÷ 59% заліза.

Покриття, отримані шляхом хромотитаноалітуванням, складаються із наступних фаз:  $Ti_3Al$  ( $\delta = 7,0 \div 8,0$  мкм),  $Cr_2Ti$  ( $\delta = 4,0 \div 4,5$  мкм),  $Cr_{23}C_6$  ( $\delta = 5,5 \div 6,0$  мкм),  $Cr_7C_3$  ( $\delta = 13,0 \div 14,0$  мкм). Отже, загальна товщина покриття складає (мкм): 29,5 ÷ 32,5. Мікротвердість покриття складає (ГПа): 8 ÷ 10 – для шару інтерметалідів; 20 – для шару карбідів титану; 16,5 ÷ 17,2 – для шару карбідів хрому. Вміст елементів, який залежить від фази покриття і мас. %, складає: Al: 10,9 ÷ 8,98, 5,73, 0,16 ÷ 0,18; Ti: 47,0 ÷ 44,9; 24,34; 99,83 ÷ 99,1; Cr: 98 ÷ 78 ÷ 82,9; 66,07; 0,26; Fe: 13,35 ÷ 13,22; 3,89; 0. Отже, загальна товщина покриттів складає (мкм): 29,5 ÷ 32,5. Мікротвердість зростає (ГПа): від 8 ÷ 10 до 16,5 ÷ 20. Покриття має у поверхневих шарах від 13,35 до 3,89 % Fe.

Покриття, отримані хромуванням з наступним хромоалітуванням, складають із наступних фаз:  $Cr(Fe,Al)$  ( $\delta = 4,0 \div 5,0$  мкм);  $Cr_{23}C_6$  ( $\delta = 8,0 \div 9,0$  мкм);  $Cr_7C_3$  ( $\delta = 5,0 \div 7,0$  мкм). Мікротвердість в залежності від складу фаз, відповідно, складає (ГПа): 10,0 ÷ 11,5; 20,5 ÷ 18,0; 15,0 ÷ 13,5. Вміст елементів складає (мас. %): Cr: 97,8 ÷ 97,2, 88,3 ÷ 70,8, 64,8, 52,5; Fe: 0,7 ÷ 1,7, 4,4 ÷ 22,3, 25,0, 46,2; Al: 0,2, 0,2 ÷ 1,3. Отже, загальна товщина покриття складає (мкм): 17 ÷ 21. Мікротвердість зростає (ГПа): з 10,8 ÷ 11,5 до 13,5 ÷ 20,5. Покриття містить у поверхневих шарах невелику кількість Fe (від 0,7 ÷ 1,7 % до 4,4 ÷ 22,3 %).

Таким чином, найбільш жаростійким із досліджених дифузійних покриттів (хромовані, хромотитаноалітовані та хромохромоалітовані) відрізняються своїм складом і товщиною, твердістю та жаростійкістю, що дозволяє їх використовувати у різних умовах протікання корозійних процесів

### 3.4 Технологічні рекомендації для підвищення жаростійкості сталі 45

Відомо, що готові сталеві вироби зазвичай підлягають термічній обробки з метою їх зміцнення (нормалізація), що дозволяє усунути можливі продавлення захисних шарів в процесі експлуатації при ударних або підвищених контактних навантаженнях. Такі процеси проводяться насамперед у повітряній атмосфері при підвищених температурах, що може привести до корозійного руйнування сталевих виробів і погіршення їхніх експлуатаційних характеристик. Нанесення на поверхню сталі хромованих, хромотитаноалітованих покриттів дозволяє підвищити їх жаростійкість та проводити нагрів сталі при їх нормалізації у повітряній атмосфері без використання додаткових захисних атмосфер.

Висока жаростійкість, товщина і твердість багатокомпонентних покриттів за участю хрому та алюмінію або хрому, титану та алюмінію дає можливість використовувати їх з метою підвищення експлуатаційних властивостей виробів, виготовлених із сталі 45 в умовах підвищених температур та механічних навантажень (тертя та ковзання). При мінімальних механічних навантажень слід використовувати покриття за участю хрому та алюмінію, так як титан при високих температур втрачає захисні властивості. Однак при умовах достатнього тертя та ковзання варто використовувати покриття за складом хрому, титану та алюмінію, так як оксид титану  $TiO_2$  має гарні пластичні властивості, покриття не руйнується при абразивного зносу.

Сталеві деталі підлягають механічній обробці з метою відділення оксидів та інші, знежирення – для видалення жирів, солей, мінеральних масел та інші, і подальшій термічній обробці. Процес нанесення покриттів на поверхні сталі проводиться порошковим методом у суміші наступного складу: алітування: Al (15%) +  $NH_4Cl$  (3%) +  $Al_2O_3$  (40%); титаноалітування: Ti (40%) + Al (10%) +  $NH_4Cl$  (3%) +  $Al_2O_3$  (40%); хромоалітування: Cr (45%)

+ Al (5%) + NH<sub>4</sub>Cl (3%) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40%); хромотитаноалітування: Ti (15%) + Al (10%) + Cr (25%) + NH<sub>4</sub>Cl (3%) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (47%), при температурі 1050 °С, продовж 4 годин. Це дозволяє отримати покриття необхідного складу та товщини. Визначення товщини та мікротвердості покриття проводиться стандартним методом на пристрої ПМТ-3, що суміщає в собі мікроскоп та механізм навантаження.

Перелік послідовних дії нанесення дифузійних покриттів на поверхні сталі 45 наступний: підготовка матеріалів, обладнань та поверхні виробів; завантаження виробів і матеріалів у контейнер; подалі його герметизація та нагрівання до температури 1050<sup>0</sup>С; насичення дифузійних покриттів; охолодження установи; після цього розгерметизація установи та витягнення виробів; введення проміжного контролю; проведення термообробку виробів; відмивання виробів та введення кінцевого контролю оброблених виробів.

В залежності від складу підготовленої суміші, стану поверхні сталі 45: наявність дефектів, забоїн, тріщин - дифузійні покриття можуть утворитися різної пористості та міцності зчеплення із матрицею. Дрібнозернистим шліфувальним папером можна видалити іржу та окалину з поверхні виробів. Для знежирення використовують органічні розчинники. Ці підготовчі процеси проводять не тільки для деталей, та ще й сам контейнер для видалення попередніх окислів та продукти хімічних реакцій.

Після того, як нанесли дифузійні покриття, охолоджують контейнер у повітрі до кімнатної температури.

Проміжним контролем виступає візуальний огляд поверхні для надання оцінки якості одержаного покриття.

Термічну обробку сталевих виробів використовують для їх нормалізації.

Відмивання виробів проводять у ємності з гарячою водою, протираючи їх поверхню волосяними щітками. Далі висушують стиснутим повітрям або протирають ганчіркою.

Проведення кінцевого контролю необхідна для вимірювання товщини покриття, відповідність розмірів виробів із захисними покриттями за технічними умовами та вимірювання твердість матриці.

До техніко-економічних переваг можна віднести зниження витрат матеріалів для отримання твердих сплавів та наявність простих підготовчих процесів для обробки поверхні сталі. Також, процес нанесення дифузійних покриттів дозволяє отримати стійке захисне покриття на дешевших сталях, де можна заощадити на їх закупівлю замість дорогоцінних сталей. Стійкість сталевих виробів при нанесенні дифузійних покриттів на їх поверхні збільшується в 2-10 разів.

В залежності від призначення сталевих виробів дифузійні покриття збільшують експлуатаційні властивості при таких умовах: хромотитаноалітовані – в якості сталевих ріжучого інструменту для різки сталі та чавуну та в умовах тертя та ковзання без змащування при наявності питомих навантажень; хромовані – в якості сталевих ріжучого інструменту для різки міді та титану та в якості сталевих виробів, які працюють в умовах тертя та ковзання при підвищених температурах; хромохромоалітовані – в якості сталевих виробів, які працюють в умовах динамічного навантаження або дії агресивних середовищ.

## Розділ 4: Розробка стартап проекту

Таблиця 4.1 - Комерційна розробка як товарний продукт через систему питань «4 що»:

Питання	Відповіді
Що є?	Методика нанесення дифузійних покриттів
Що якщо?	Визначення методик нанесення певних дифузійних покриттів для різних умов
Що ВАУ?	Отримання більш захисного дифузійного покриття для сталі 45 при високотемпературних умов
Що робити?	Нанесення покриття за розробленою методикою за для підвищення температуростійкості сталі

Об'єднана характеристика зовнішнього та внутрішнього середовища  
Загальний аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища подано у наступних двох таблицях, які візуально зображують позитивні й негативні сторони науково-технічної розробки.

Таблиця 4.2 – Таблиця загроз і можливостей зовнішнього середовища

Загрози	Можливості
Втрата позицій на ринку збуту сталі	Поява нового ринку збуту
Дестабілізація виробничого циклу	Отримання нову продукцію, збільшення робочих місць в підприємстві
Промисловий шпіонаж	Збільшення співробітництва з другими фахівцями

Таблиця 4.3 – Таблиця переваг і недоліків внутрішнього середовища

Переваги	Недоліки
Використання сучасних методів нанесення дифузійних покриттів	Відсутність обладнання для нанесення покриття
Підвищення міцності виробу	Висока ймовірність на зіпсований результат
Екологічно	Робота з високими температурами
Нема потреби великої кількості персоналу	Необхідність персоналу високої кваліфікації
Дешеві реагенти	Дороге обладнання

### **Розрахунок собівартості розробки:**

За умови використання системи стандарт-кост усі витрати, що впливають на рахунки витрат (матеріали, незавершене виробництво, готова продукція, собівартість реалізованої продукції) відображаються як стандартні (заздалегідь визначені), а не фактично здійснені витрати [30].

Система стандарт-кост використовується:

- 1) для оцінки управління в цілому та діяльності окремих робітників;
- 2) для прийняття рішень щодо ціноутворення;
- 3) для бюджетування та прогнозування.

Стандартні (нормативні) витрати – це ретельно зумовлені реалістичні витрати на одиницю готової продукції. Вони включають в себе всі три елементи прямих витрат (прямі матеріали, прямі витрати на працю, загально-виробничі витрати), базуються на вивченні трудових операцій, інженерних кошторисах, розрахунках в прогнозному управлінні і залежать від типу і якості матеріалів, що використовуються. Бюджетні витрати відносяться до всього обсягу виробництва, а нормативні – до одиниці виробництва.

Головною перевагою системи стандарт-кост є економне ведення записів:

1) всі індивідуальні дані по матеріалах можуть бути підсумовані та одним проведенням списані з кредиту рахунку «Матеріали» в дебет рахунку «Незавершене виробництво»;

2) немає необхідності для кожного працівника фіксувати час, витрачений на одиницю продукції;

3) більшість нормативів використовуються тривалий час (місяцями, роками) і переглядаються тільки у випадках значних змін (нова конструкція обладнання).

Тому, для розрахунку методики нанесення дифузійних покриттів на марку сталі 45 використано метод за системою стандарт – кост.

Розрахунок собівартості методики нанесення дифузійних покриттів ведеться згідно з вказівок [31]:

Таблиця 4.4 - Розрахунок собівартості розробки за системою стандарт – кост

Прямі матеріали	Деталі видів витрат на реалізацію розробки	Норма витрат на одиницю розробки, грн/кг сталі 45	Вартість процесу розробки, грн/год роботи	Калькуляція витрат, грн/од розробки	Рекомендації
Прямі витрати (порошкові модифікатори)	Алюміній	0,09	1210	$1210 \cdot 0,09 = 108,9$	

Продовження таблиці 4.4

	Хром	0,1045	1400	$1400 \cdot 0,1045 =$ 146,3	
	Титан	0,1508	1820	$1820 \cdot 0,1508 =$ 274,46	
Пряма праця	Покриття , м <sup>2</sup>	0,18	2300	$2300 \cdot 0,18 =$ 414	Використання сучасних обладнань задля акумулювання техніко-економічних ресурсів
	Фінальні випробування	0,32	2300	$2300 \cdot 0,32 =$ 736	Проводити у відповідном у приміщенні, яке відповідає міжнародним нормам та технікам безпеки
Загальновиробничі Витрати (ЗВВ)	Постійні ЗВВ			$0,5253 \cdot 1682,5 =$ 883,82	

## Продовження таблиці 4.4

	Тимчасові ЗВВ			$0,6653 \cdot 1682,5$ $= 1119,37$	
Собівартість розробки				$108,9 +$ $146,3 + 274,46 +$ $414 + 736 + 883,$ $82 +$ $1119,37 =$ $3655,85$	

Для подальшої комерціалізації за допомогою метода Шонфільда було визначено ключові фактори успіху розробки.

Таблиця 4.5 – Перелік факторів успіху

Характеристика	Вагомість характеристик и для споживача	Оцінка характеристики розробки для компаній-конкурентів			
		Артем	КПШ	Темп	Меридіан
Продуктивність, м <sup>2</sup> /рік	0,25	3	2	2	3
Термін придатності, рік	0,4	4	2	3	3
Якість адгезії г/м <sup>2</sup>	0,2	4	4	2	3
Кількість аварій, од./рік	0,05	5	3	3	4
Кількість споживачів, од./добу	0,1	4	2	1	3

$\Sigma$	$\Sigma=1$	За шкалою від 1 до 5
----------	------------	----------------------

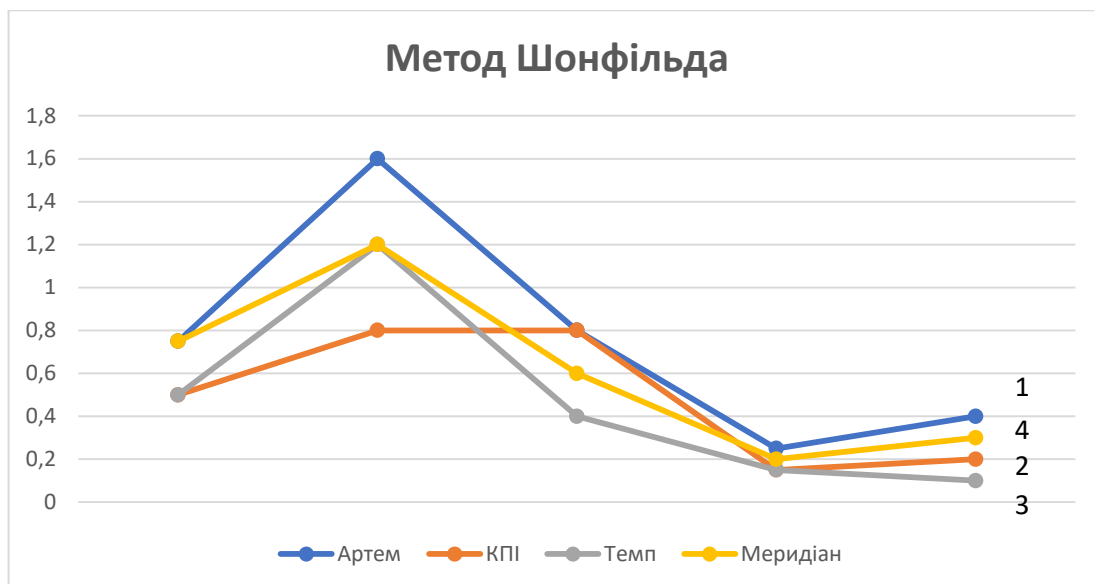


Рисунок 4.1 - Графік результатів аналізу за методом Шонфільда: 1 – Артем; 2 – КПІ; 3 – Темп; 4 - Меридіан

Висновок: Ключовим фактором для впровадження розробки на ринок, згідно з результатів розрахунків методом Шонфільда, обрано термін придатності. Методика може підлягати модернізації під час випробувальних дослідів, таким чином, другим ключовим фактором стане якість адгезії.

Таблиця 4.6 - Бізнес модель комерціалізації розробки

<i>Ключові партнери:</i>	<i>Ключові види діяльності:</i>	<i>Цінність пропозиції:</i>	<i>Відносини з клієнтами:</i>	<i>Цільова аудиторія:</i>
- НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського»	КВЕД-2010: клас 72.19 (Дослідження й експериментальні розробки у сфері інших природничих і технічних наук)	Методика отримання покращеного захисного дифузійного покриття для сталі 45 за високотемпературних умов з метою покращення корозійної стійкості та жаростійкості.	Заклучення договору про співпрацю із зазначення пунктів про авторські права та невикористання розробки поза зоною договору	- Профільні електрохімічні підприємства (50%);  - Гальванічні цехи підприємств (30%);  - Крупні будівельні компанії (20%).
	<i>Ключові ресурси:</i> - Матеріальні (модифікатори, обладнання для проведення випробування тощо) - Нематеріальні (юридична інформація розробки (ліцензії, сертифікати тощо))			
<i>Структура собівартості:</i> - витрати на модифікатори (14,48%) - витрати на обладнання для нанесення покриття (34,46%) - ЗЗВ (51,06%)		<i>Джерела отримання прибутку:</i> - Продаж методики гальванічним підприємствам (70% прибутку). - Продаж методики гальванічним цехам (30% прибутку).		

## Висновки

1. Досліджено вплив дифузійних покриттів за участю титану, хрому і алюмінію на жаростійкість сталі 45 при  $800^{\circ}\text{C}$  і  $900^{\circ}\text{C}$ . Встановлено, що жаростійкість сталі з покриттями залежить від їх складу, товщини та часу корозійних випробувань.
2. Досліджено кінетика зростання захисних плівок на покриттях та проведено її опис відомими законами зростання плівок. Встановлено, що процес високотемпературного окиснення покриттів найбільш повно описується параболічним законом, що вказує на дифузійний механізм корозійного процесу. Деякі порушення в отриманих лінійних залежностях пояснюється різним складом послідовно утворених дифузійних шарів досліджуваних покриттів.
3. З використанням фізико-хімічних методів дослідження встановлено механізм високотемпературного окиснення сталі 45 з хромотитаноалітованим покриттям в атмосфері повітря при  $800^{\circ}\text{C}$ .
4. Встановлено, що найбільшою захисною дією при високотемпературному окисненні сталі 45 за температурами  $800^{\circ}\text{C}$  -  $900^{\circ}\text{C}$  хромовані, хромотитаноалітовані та хромохромоалітовані дифузійні покриття з бар'єрними шарами з карбідів відповідних металів. Коефіцієнти гальмування корозії сталі з покриттями відповідно складають:  $7,0 \div 7,5$ ,  $10 \div 12$ ,  $16 \div 22$ ; товщина складає (мкм): 27, 12-15, 20-22; мікротвердість складає (ГПа):  $16,5 \div 20$ ,  $13,5 \div 17,0$ ,  $13,5 \div 20,5$ . Це дозволяє рекомендувати такі покриття для практичного використання та з метою підвищення жаростійкості сталі 45 в умовах накладення механічних навантажень та в умовах підвищених температур.
5. Розроблено технологічні рекомендації щодо підвищення жаростійкості сталі 45 при температурі до  $900^{\circ}\text{C}$  шляхом нанесення досліджених дифузійних покриттів.

6. Розроблено стартап за темою дисертаційної роботи. Показано, що ключовим фактором успішного впровадження розробки на ринку є комбінований хімічний склад хромотитаноалітованих та хромохромоалітованих покриттів з бар'єрними шарами карбідів відповідних металів. Максимальна собівартість технологічного процесу складає 3655,85 грн. Запропоновано джерело фінансування – продаж методики нанесення отримання багатокomпонентних покриттів.

### Список використаних джерел

1. Кіндрачук В.М., Федірко В.М., Пітак Я.М. Хімічна корозія і захист металів навчальний посібник. – Харків: ХПУ ім. В.Н. Каразіна, 2019. - 216 с.
2. Васильєв Г.С., Васильєва С.М., Герасименко Ю.С., Лінючева О.В. Корозійно-екологічний моніторинг повітряного і водного середовищ. [Електронний ресурс]: підр. для здобувачів III-го освітнього рівня спеціальності 161 «Хімічні технології», спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів» – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 265 с. [https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/45716/1/Korekol\\_monitoryng\\_pidruchnyk.pdf](https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/45716/1/Korekol_monitoryng_pidruchnyk.pdf)
3. Улиг Г.Г., Рєви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ./ Под ред. Сухотина А.М. – Л.: Химия, 1989. – Пер. Изд., США, 1985. – 456 с.: ил. ISBN 5-7245-0355-7
4. Васильєв В.Ю., Кракова И.М., Кравчинский А.П. Коррозия и защита металлов. Раздел: Защита металлов от коррозии. Учебное пособие. — М.: МИСиС, 1984. — 134 с.
5. Мельник П.И. Технология диффузионных покрытий. - К.: «Техніка», 1978. - 151 с.
6. Шлугер М.А. Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. - М.: «Металлургия», 1981. - 216 с.
7. Н.Д. Томашов. Коррозия и защита конструкционных металлических материалов: сборник статей. - М.: Машгиз, 1961. - 260 с.
8. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Горбатюк Р.М., Бочар І.Й. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. - Тернопіль: Лілея, 1998. – 144 с.
9. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г. Нанесение карбида титана на поверхность инструментальных сталей // Изв. вузов. Черн. металлургия. - 1978. - № 8 – с. 116-118.

10. Loskutova, T.V., Levashov, S.S., Khizhnyak, V.G., & Pogrebova, I.S. (2016). Structurization and High-Temperature Oxidation Resistance of U8A Steel with Ti–Cr–Al Multi-Component Diffusion Coatings. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 54(11-12), 665-671. doi:10.1007/s11106-016-9760-9
11. Loskutova, T.V., Pogrebova, I.S., Khizhnyak, V.G., Smokovich I.Y., Nikitina N.S. (2022). Protective properties of diffused chrome-calorizing coatings with TiN and Ti<sub>2</sub>AlN barrier layers on VT6 alloy. Ukraine National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», 37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.308>
12. Mahdavi, A., Medvedovski, E., Mendoza, G., & McDonald, A. (2018). Corrosion Resistance of Boronized, Aluminized, and Chromized Thermal Diffusion-Coated Steels in Simulated High-Temperature Recovery Boiler Conditions. *Coatings*, 8(8), 257. doi:10.3390/coatings8080257
13. Khizhnyak V.G., Loskutova T.V., Kalashnicov G.Y., Pogrebova I.S., Nikitina N.S., Kharchenko N.A., Hovorun T.P., Smokovich I.Y. (2019) Diffusion Saturation of U8A Steel in a Mixture of Metal Powders with the Chloride Ammonia. *Journal of nano- and electronic physics* Vol. 11 No 3, 03022 (7pp).
14. Минкевич А.Н., Захаров Б.В., Тонэ Э.Р. О некоторых свойствах покрытия карбида титана на стальных изделиях. Защитные покрытия на металлах. – 1977. – вып. 11 – с. 81-83.
15. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. – Киев: Наук. Думка, 1981. – 192 с.
16. Земсков Г.В. Защитные покрытия на металлах. - Киев, 1968. - вып. 2. - с. 124.
17. Земсков В.Г., Коган Л.Р. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1978. – 208 с.
18. Khobragade N.N., Khan M.I., Patil A.P. (2013). Corrosion Behaviour of Chrome–Manganese Austenitic Stainless Steels and AISI 304 Stainless Steel in Chloride Environment. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 67(2), 263–273. doi:10.1007/s12666-013-0345-8

19. Dehula A.I., Kharchenko N.A., Hovorun T.P., Khizhnyak V.G., Loskutova T.V., Smokovich I.Y., Kravchenko Y.O. (2017) Physicochemical conditions of complex diffusion saturation of metal surfaces with titanium and chromium. Volume 21, Issue 3, pp. 239-250 DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2018025236.
20. Многокомпонентные диффузионные покрытия. Под общ. ред. Л. С. Ляхович. - Мн., «Наука и техника», 1974. - с 288.
21. Datsiuk O.E., Khizhnyak V.G., Loskutova, T.V., Kharchenko N. A., Hovorun T. P., (2018) Phase and chemical composition of diffusion titanium-aluminum-chromium coatings based on HN55VMTKYU alloy. Journal of Nano- and Electronic Physics; Sumy Ukraine Volume 10, Issue 3, DOI:10.21272/jnep.10(3).03015
22. Smokovych, I. Y., Loskutova, T. V., Khyzhnyak, V. G., Pogrebova, I. S. (2013) Heat Resistance and Corrosion Resistance of Complex Chromium+Aluminum Diffusion Coatings on Titanium Alloy VT6. Naukovi visti NTUU - KPI. Volume 87 Issue 1, pp. 84-88. 5p.
23. Khyzhnyak V.G., Loskutova T.V., Datsiuk O.E., Pogrebova I.S., Kharchenko N.A., Hovorun T.P., Dehula A.I., Smokovich I.Y., Y.O. Kravchenko (2016) High-entropy titanium-aluminum diffusion coatings on nickel alloy. Volume 20, Issue 3, pp. 267-278 DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2017019326.
24. Khyzhniak V.G., Arshuk M.V., Lesechko D.V., Loskutova T.V. (2009) Titanium aluminizing of technical iron in the closed reactionary space in the chlorine medium. Naukovi visti NTUU - KPI. Volume. 9 Issue 4, pp. 92-96. 5p.
25. Pogrebova I.S., Loskutova T.V., Khyzhnyak V.G., Redko R. M. (2019) Corrosion resistance of complex titanium-aluminized and chromotitanium-aluminized coatings on У8А steel National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv Metalozn. obrobka met., Volume 89, Issue 1, pp.16-21.
26. Бик М.В., Букет О.І., Васильев Г.С. Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування [Електронний ресурс]: підр. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології», спеціалізації «Електрохімічні

- технології неорганічних та органічних матеріалів» – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 318 с.  
[https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/23891/3/Methody\\_zahystu\\_obladn\\_vid\\_kor.pdf](https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/23891/3/Methody_zahystu_obladn_vid_kor.pdf)
27. Loskutova, T.V., Pogrebova, I.S., Khyzhnyak, V.G., Bobina, M.M., Nikitina, N.S. (2019). Protective properties of a new type coatings involving titanium, chromium, aluminum. *Materials Today: Proceedings*, 6, 202–211. doi:10.1016/j.matpr.2018.10.095
28. Smokovich, I.Y., Loskutova, T.V., Khizhnyak, V.G. (2014). Heat Resistance of VT6 Alloy with and Without Aluminum–Chromium Diffusion Coatings at 500, 700, and 900 °C. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 53(1-2), 48–56. doi:10.1007/s11106-014-9586-2
29. Galedari, S. A., Mahdavi, A., Azarmi, F., Huang, Y., & McDonald, A. (2019). A Comprehensive Review of Corrosion Resistance of Thermally-Sprayed and Thermally-Diffused Protective Coatings on Steel Structures. *Journal of Thermal Spray Technology*. doi:10.1007/s11666-019-00855-3
30. Глушач Ю. С., Фальченко О. О. (2021) Методичні аспекти обліку витрат та калькулювання собівартості продукції у вітчизняній та зарубіжній обліковій практиці. *Економіка та суспільство*, Випуск №29 УДК 331.56 doi: <https://doi.org/10.32782/2524-0072/2021-29-49>
31. Гальванічне покриття металу на замовлення в Києві і Україні | Devman. URL: <https://uk.devman.pro/service/galvanic>.