МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО"
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО"

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Лоскутова Тетяна Володимирівна

ДИСЕРТАЦІЯ

ФОРМУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ ЗА УЧАСТЮ Ti, Cr, Al З БАР'ЄРНИМИ ШАРАМИ НА СТАЛЯХ, ТИТАНОВИХ ТА ТВЕРДИХ СПЛАВАХ

УДК 621.793.6:[(669.295+669.26):669.71]

Спеціальність 05.16.01 - Металознавство та термічна обробка металів
Подається на здобуття наукового
ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
______________ Лоскутова Т.В.

Науковий консультант
Професор, доктор технічних наук, професор,
Хижняк Віктор Гаврилович

Київ 2021

Анотація

Лоскутова Т.В. Формування багатокомпонентних покриттів за участю Ti, Cr, Al з бар’єрними шарами на сталях, титанових та твердих сплавах – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.01 - Металознавство та термічна обробка металів – (05 – Технічні науки). –Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського", Київ, 2021.

Дисертація присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми розвитку наукових основ створення багатокомпонентних покриттів нового поління з бар`єрними шарами, до складу яких входять карбіди хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, карбід титану TiC, нітрид титану TiN, інтерметаліди алюмінію, хрому та титану, в яких поєднуються необхідні функціональні властивості: зносостійкість, жаро- та корозійну стійкість одних складових з бар’єрними властивостями інших; розробці наукових принципів практичного застосування покриттів нового покоління з наперед заданими структурними характеристиками та функціональними властивостями.

Проведено теоретичні розрахунки рівноважного складу багатокомпонентних систем за участю титану, алюмінію, хрому, титану, вольфраму, азоту, кисню, залізу, що дало можливість визначити вплив параметрів процесу (температури, тиску, складу реакційного середовища) на фазовий та хімічний склади отриманих покриттів. На основі термодинамічних розрахунків змодельовані склад та раціональні витрати вихідних порошків та температурні інтервали хіміко-термічної обробки при комплексному насиченні сплавів хромом та алюмінієм, титаном і алюмінієм.

Показано, що для системи Cr-Al-Fe-Cl=1-0,1-1-1 парціальний тиск хлоридів алюмінію вищий на 2-3 порядки за парціальний тиск хлоридів хрому. Збільшення кількості алюмінію призводить різного зниження парціальних тисків хлоридів хрому – процес хромування стає термодинамічно маловірогідним. Для системи Ti-Al-Fe-Cl парціальний тиск

хлоридів титану та алюмінію практично однаковий в широкій області концентрацій титану та алюмінію.

Встановлено, що за раціональну температуру при насиченні сплавів на основі заліза хромом та алюмінієм, титаном та алюмінієм слід вважати 1273-1323К.

Визначені ведучі хімічні реакції, які протікають на поверхні хромованих сталей за умов комплексного насичення титаном та алюмінієм в середовищі хлору. Встановлена температурна область стабільного існування карбідів хрому Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ при комплексному титаноалітуванні -1100-1200К, що дає можливість рекомендувати шари на основі карбідів хрому Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ в якості бар'єрних.

Показано, що бар'єрні шари на досліджених сплавах можуть бути утворенні:

- методом хіміко-термічної обробки – хромування з утворенням шарів карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ та σ- фази на сталі У8А;
- методом фізичного осадження з газової фази TiN на сталі У8А, 9ХС;
- азотуванням сталі У8А, твердого сплаву ВК8 з наступним титаноалітувнням: формування бар'єрного шару TiN відбувається під час титаноалітування
- формування бар'єрного шару TiN на титановому сплаві ВТ6 відбувається під час хромоалітування.

Досліджено вплив бар'єрних шарів на фазовий, хімічний склади, структуру покриттів.

Вперше встановлено, що при титаноалітуванні сталей У8А, 9ХС з бар'єрним шаром TiN утворюються багатошарові покриття на основі TiN, TiC, Fe_2Ti_4O,Al_2O_3; При цьому, титан та алюміній зосереджені на зовнішній стороні покриття в зоні сполуці Fe_2Ti_4O над шаром карбіду TiC та нітриду TiN; двошарова композиція за участю карбіду TiC та нітриду TiN гальмує дифузію алюмінію в підкладку і запобігає, таким чином, формуванню шару

Feα(Al); концентрація заліза в поверхневих зонах майже в два рази нижча ніж в титаноалітованих, алюмінію - приблизно однакова.

Вперше встановлено, що при титаноалітуванні твердого сплаву ВК8 з бар'єрним шаром TiN утворюються багатошарові покриття на основі TiN, TiC, $TiAlCo_2$, Al_2O_3; при цьому, титан та алюміній зосереджені в поверхневих шарах $TiAlCo_2$, Al_2O_3 над шаром карбіду TiC та нітриду TiN. В покритті зникає зона з підвищеним вмістом алюмінію та кисню під шаром карбіду TiC та нітриду TiN.

Вперше встановлено, що особливістю розподілу елементів в титаноалітованих покриттях з шаром TiN на сталях У8А, 9ХС, твердому сплаві ВК8 є присутність в зовнішньому шарі Fe_2Ti_4O (на сталях), $AlCoTi_2$ (на твердому сплаві) певної кількості азоту. В хромотитаноалітованих покриттях з шаром TiN на сталі У8А азот присутній в фазі $Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$. Джерелом азоту може бути азот азотованих сталей, твердих сплавів і нітрид титана. Азот нітриду титана дифундує до поверхні і розчиняється в шарі Fe_2Ti_4O, $Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$ (на сталях), $AlCoTi_2$ (на твердому сплаві).

Вперше встановлено, що при титаноалітуванні сталі У8А з бар'єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ утворюються багатошарові покриття на основі Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$,TiC, Ti_3Al, Ti_3Al_2, Cr_2Ti, весь алюміній сконцентрований в поверхневих шарах інтерметалідів Ti_3Al, Ti_3Al_2, Cr_2Ti та оксиду Al_2O_3.

Вперше встановлено, що при хромоалітуванні сталі У8А з бар'єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ утворюються багатошарові покриття на основі Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiC, $AlCr_2$; Весь алюміній сконцентрований в поверхневому шарі AlCr2, який майже не містить заліза.

Вперше встановлено, що при хромотитаноалітуванні сталі У8А з шаром TiN утворюються багатошарові покриття на основі TiN, TiC,Ti(N,O), $Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$ легований азотом; TiAlCr; $Ti_{12}Al_{16}Cr_{50}Fe_2$

Підтверджено, що при хромоалітуванні титанового сплаву ВТ6 за умов підвищеного вмісту активатора NH_4C1 у реакційному просторі утворюються багатошарові покриття на основі TiN, Ti_2AlN, Al_3Ti , Al_2Ti, $Ti_\alpha(A1)$. При цьому бар’єрний шар TiN знаходиться на поверхні покриття.

Встановлено, що характер будови покриттів на різних сплавах має багато спільного, отримані покриття практично безпористі, виявляються у вигляді окремих шарів. Шар TiN має жовто-золотавий колір, що свідчить про близькість складу до стехіометричного. Шари карбідів титана, хрому, інтерметалідів світло-сірі, сколів, відшарувань від основи отриманих покриттів не встановлено. Визначено, що суттєвою відмінністю структури азототитаноалітованих сталей від титаноалітованих є відсутність в структурі перших шару $Fe_\alpha(Al)$, або зони з підвищеним вмістом алюмінію та кисню на твердих сплавах.

Запропоновано механізми формування отриманих покриттів. Встановлено, що при титаноалітуванні азотованої сталі У8А, твердого сплаву ВК8 при екстракції елементів до поверхні в першу чергу утворюється шар нітриду титану TiN з бар’єрними властивостями; встановлено, що на зразках з шаром TiN, нанесених методом фізичного осадження з газової фази за умов дифузійної металізації титаном та алюмінієм, титаном, алюмінієм, хромом відбувається екстракція елементів основи до поверхні з утворенням карбідів та інтерметалідів; встановлено, що при титаноалітуванні сталі У8А з бар’єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ відбувається часткова деградація шарів карбідів хрому, екстракція хрому та вуглецю до поверхні, утворення карбіду титану TiC та інтерметалідів титану, алюмінію, хрому, заліза.

Визначено, що мікротвердість окремих складових покриттів змінюється в широкому інтервалі: від мікротвердості шарів карбіду TiC – 30,3 – 35,6 ГПа, нітриду TiN – 16,0 – 23,6 ГПа;карбідів Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ – 13,0 – 20,5 ГПа, до мікротвердості інтерметалідів, оксидів – 1,9 – 12,6 ГПа.

Встановлено, що найвищу мікротвердість з наведених мають покриття отримані титаноалітувнням сталей У8А, 9ХС та твердого сплаву ВК8 з шаром TiN. Мікротвердість шару TiC на сталях У8А, 9ХС вища за мікротвердість TiC на твердому сплаві ВК8. Відмінність мікротвердості карбідів TiC отриманих титаноалітуванням, азототитаноалітуванням, хромотитаноалітуванням обумовлена різним вмістом вуглецю, а також легуванням покриття відповідно азотом, алюмінієм, хромом.

Встановлено, що зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування сталі У8А з захисними покриттями отриманими шляхом: азотування з наступним титаноалітуванням; нанесенням шару TiN за наступним титаноалітуванням; хромуванням з наступним титаноалітуванням; нанесенням шару TiN з наступним хромотитаноалітуванням виявилась вищою у 1,8 – 4,5 рази за зносостійкість вихідної сталі У8А (HRC 62).

Встановлено, що зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування сталі 9ХС з титаноалітованими покриттями з бар'єрним шаром TiN виявилась вищою в порівнянні з вихідною в 6,9 разів;

Встановлено, що зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування титанового сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями виявилась вищою у 2,0 – 3,5 рази в порівнянні з вихідним сплавом ВТ6 (HRC 3,6).

Визначено, що різальні властивості БНТП із сплаву ВК8 з азототитаноалітованими покриттями при точінні сталі 40Х13 (v=2,5 м/с; s=0,434 мм/об, t=1,0 мм) збільшуються в 8,3 рази.

Показано, що висока зносостійкість зумовлена будовою та властивостями покриттів: високою мікротвердістю, наявністю шарів TiC, TiN; Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, інтерметалідів; оксидів TiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3

Встановлено, що саму високу жаростійкість при температурі 800ºС вподовж 100 годин серед представлених в роботі, проявили покриття отримані хромоалітуванням сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому.

Показано, що висока жаростійкість покриттів визначається їх фазовим та хімічним складом. Визначено, що при окислені покриттів, що містять хром та алюміній на поверхні формуються якісні захисні плівки на основі $A1_2O_3$, Cr_2O_3. Наявність титану та ванадію призводить до формування за тих же умов окислення менш щільних, пухких плівок оксидів TiO_2, V_2O_5 з незадовільними захисними властивостями.

Показано, що композиція шарів $Cr_7C_{3,}$ $Cr_{23}C_6$, TiC при випробуванні на жаростійкість виконує роль бар'єру, що перешкоджає відтоку алюмінію, хрому покриття, кисню та азоту в основу, а також елементів основи, до поверхні

Встановлено, що найбільш корозійностійкими покриттями нанесеними на поверхню сталі У8А у досліджуваних розчинах є хромоалітовані покриття з бар'єрним шаром карбідів хрому. Визначено, що механізм захисної дії покриттів різний. На першому етапі гальмування кислотної корозії сталі в середовищах з водневою деполяризацією, в основному пов'язано з впливом зовнішнього шару покриття на основі інтерметалідів за участю алюмінію. Після розчинення верхнього дифузійного шару механізм гальмування корозії сталі змінюється, ї захисна дія покриття зумовлена загальмованістю анодної реакції корозійного процесу за рахунок високої хімічної стійкості карбідів хрому. Показано, що нанесення хромолітованого покриття призводить до підвищення корозійної стійкості сплаву ВТ6 у розчинах органічних кислот та перекису водню.

В рамках дисертаційної роботи запропоновані нові способи отримання покриттів, з бар'єрною складовою за участю карбідів хрому, нітриду титана. Запропоновані покриття нанесені на поверхню титанового сплаву ВТ6, твердого сплаву ВК8 були випробувані на підприємствах України. Випробування показали підвищення зносостійкості виробів з покриттями у 2,0-5,0 рази по зрівнянню з серійними.

Ключові слова: вуглецева сталь У8А, легована сталь 9ХС, титановий сплав ВТ6, твердий сплав ВК8, дифузійна металізація, бар'єрні шари, покриття, алітування, хромування, алюмохромування, хромоалітування, хромотитаноалітування, фазовий склад, хімічний склад, структура, мікротвердість, жаростійкість, корозійна стійкість, зносостійкість в умовах тертя та ковзання.

Annotation

Loskutova TV. Formation of multicomponent coatings with the participation of Ti, Cr, Al with barrier layers on steels, titanium and solid alloys - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on obtaining of a scientific degree of the doctor of technical sciences on a specialty 05.16.01 - Metallurgy and thermal treatment of metals (05 - Technical sciences). –National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to solving of an important scientific and technical problem of development of scientific bases of creation of multicomponent coatings of new generation with barrier layers which structure includes chromium carbides Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiC titanium carbide, TiN nitrides, intermetallics of aluminum, chromium and titanium, which combine the necessary functional properties: wear resistance, heat and corrosion resistance of some components with the barrier properties of others; development of scientific principles of practical application of new generation coatings with pre-set structural characteristics and functional properties.

Theoretical calculations of the equilibrium composition of multicomponent systems with titanium, aluminum, chromium, titanium, tungsten, nitrogen, oxygen, iron, which allowed to determine the influence of process parameters (temperature, pressure, composition of the reaction medium) on the phase and chemical compositions of the obtained coatings. On the basis of thermodynamic calculations the composition and rational costs of initial powders and temperature intervals of chemical-heat treatment at complex saturation of alloys with chromium and aluminum, titanium and aluminum are simulated.

For the Cr-Al-Fe-Cl = 1-0,1-1-1 system the partial pressure of aluminum chlorides is higher by 2-3 orders of magnitude than the partial pressure of chromium chlorides. An increase in the amount of aluminum leads to a different decrease in the partial pressures of chromium chlorides - the chroming process becomes thermodynamically scarcely brobable. For the Ti-Al-Fe-Cl system, the

partial pressure of titanium and aluminum chlorides is almost the same in a wide range of titanium and aluminum concentrations.

It is established that 1273-1323K should be considered as the rational temperature at saturation of alloys on the basis of iron with chromium and aluminum, titanium and aluminum.

The leading chemical reactions that take place on the surface of chroming steels under conditions of complex saturation with titanium and aluminum in chlorine medium are determined. The temperature range of stable existence of Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ chromium carbides at complex titan-aluminizing -1100-1200K has been established, which makes it possible to recommend layers based on Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ chromium carbides as barriers.

It is shown that barrier layers on the investigated alloys can be formed:

- by the method of chemical-thermal treatment - chroming with the formation of layers of Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ chromium carbides and σ-phase on U8A steel;
- by the method of physical deposition from the gas phase of TiN on U8A, 9HS steel;
- nitriding of U8A steel, BK8solid alloy with the following titanium aluminizing: the formation of the TiN barrier layer occurs during titanium aluminizing
- the formation of the TiN barrier layer on the BT6 titanium alloy occurs during chromium-aluminizing.

The influence of barrier layers on phase, chemical compositions, structure of coatings is investigated.

It was established for the first time that multilayer coatings based on TiC, Fe_2Ti_4O,Al_2O_3 are formed during titanium aluminizing of U8A, 9XC steels with TiN barrier layer; In this case, titanium and aluminum are concentrated on the outer side of the coating in the area of the Fe_2Ti_4O compound above the layer of TiC carbide and TiN nitride; a two-layer composition involving TiC carbide and TiN nitride inhibits the diffusion of aluminum into the substrate and thus prevents the formation of a layer of Feα (Al); the concentration of iron in surface areas is almost twice lower than in titanium-alloyed, aluminum – approximately the same.

It was established for the first time that multilayer coatings based on TiN, TiC, $TiAlCo_2$, Al_2O_3 are formed during titanium aluminizing of VK8 solid alloy with TiN barrier layer; while titanium and aluminum are concentrated in the surface layers of $TiAlCo_2$, Al_2O_3 above the layer of TiC carbide and TiN nitride. The zone with the increased content of aluminum and oxygen under the layer of TiC carbide and TiN nitride disappears in the coating.

It was found for the first time that a feature of the elements distribution in titanium-aluminized coatings with TiN layer on U8A, 9XC steels, VK8 solid alloy is the presence in the outer layer of Fe_2Ti_4O (on steels), $AlCoTi_2$ (on solid alloy) a certain amount of nitrogen. Nitrogen is present in the $Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$ phase in chromium-titanium aluminized coatings with a TiN layer on U8A steel. The source of nitrogen can be nitrogen of nitrided steels, solid alloys and titanium nitride. Titanium nitride nitrogen diffuses to the surface and dissolves in the Fe_2Ti_4O, $Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$ layer (steels), $AlCoTi_2$ (solid alloy).

It was established for the first time that multilayer coatings based on Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$,TiC, Ti_3Al, Ti_3Al_2, Cr_2Ti are formed during titanium-aluminizing of U8A steel with a Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ barrier layer, all aluminum is concentrated in the surface layers of Ti_3Al, Ti_3Al_2, Cr_2Ti intermetalides and Al_2O_3 oxides.

It was established for the first time that during chromium-aluminicing of U8A steel with a Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ barrier layer, multilayer coatings based on Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiC, $AlCr_2$ are formed; All aluminum is concentrated in the surface layer of AlCr2, which contains almost no iron.

It was established for the first time that multilayer coatings based on TiN, TiC, Ti(N,O), $Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$ alloyed with nitrogen are formed during chromium-titanium aluminizing of U8A steel with TiN layer; TiAlCr; $Ti_{12}Al_{16}Cr_{50}Fe_2$

It is confirmed that during chromium aluminizing of BT6 titanium alloy under conditions of increased content of NH_4C1, multilayer coatings based on TiN,

Ti_2AlN, Al_3Ti , Al_2Ti, Ti_α(A1) are formed in the reaction medium. The TiN barrier layer is on the surface of the coating.

It is established that the nature of the coatings structure on different alloys has much in common, the resulting coatings are almost non-porous, are appeared in the form of separate layers. The TiN layer has a yellow-gold color, which indicates the closeness of the composition to stoichiometric. Layers of carbides of titanium, chromium, intermetallics are light gray, cleavages, delamination from the base of the obtained coatings are not established. It is determined that a significant difference in the structure of nitrogen-titanium-aluminized steels from titanium-alloy steels is the absence in the structure of the first layer of Feα (Al), or the zone with high content of aluminum and oxygen on solid alloys.

The formation mechanisms of the received coatings are offered. It is established that during titanium-aluminizing of U8A nitride steel, VK8 solid alloy during extraction of elements to the surface first of all a layer of titanium nitride TiN with barrier properties is formed; it was found that on samples with a layer of TiN deposited by the method of physical deposition from the gas phase under conditions of diffusion metallization with titanium and aluminum; titanium, aluminum and chromium, the base elements are extracted to the surface with the formation of carbides and intermetallics; It was found that titanium alloying of U8A steel with a Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ barrier layer causes partial degradation of chromium carbide layers, extraction of chromium and carbon to the surface, formation of TiC titanium carbide and intermetallics of titanium, aluminum, chromium, iron.

The microhardness of individual components of coatings varies in a wide range: from the microhardness of the layers of TiC carbide - 30.3 - 35.6 GPa, TiN nitride - 16.0 - 23.6 GPa, carbides Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ - 13.0 - 20, 5 GPa, to the microhardness of intermetallics, oxides - 1.9 - 12.6 GPa.

It was found that the highest microhardness of these coatings obtained by titanium-aluminizing of U8A, 9XC steels and VK8 solid alloy with a layer of TiN. The microhardness of the TiS layer on U8A, 9XC steels is higher than the microhardness of TiS on the VK8 solid alloy. The difference in the microhardness of TiS carbides obtained by titanium-alloying, nitrogen-titanium-aluminizing, chromium-titanium aluminizing is due to the different carbon content, as well as the alloying of the coating with nitrogen, aluminum, chromium, respectively.

It is established that wear resistance in the conditions of sliding friction without lubrication of U8A steel with protective coatings obtained by: nitriding followed by titanium aluminizing; applying a layer of TiN followed by titanium aluminizing; chroming followed by titanium aluminizing; application of the TiN layer followed by chromium-titanium aluminizing was 1.8 - 4.5 times higher than the wear resistance of the original U8A steel (HRC 62).

The wear resistance under sliding friction without lubrication of 9XC steel with titanium-aluminized coatings with a TiN barrier layer was 6.9 times higher than the original;

The wear resistance under sliding friction without lubrication of VT6 titanium alloy with chromium-aluminized coatings was higher by 2.0 - 3.5 times compared to the VT6 original alloy (HRC 3.6).

It is determined that the cutting properties of BNTP from VK8 alloy with nitrogen-titanium-aluminized coatings when turning 40X13 steel (v = 2.5 m/s; s = 0.434 mm/vol, t = 1.0 mm) increase 8.3 times.

The high wear resistance is due to the structure and properties of coatings: high microhardness, the presence of TiS, TiN layers; Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, intermetallics; TiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3 oxides.

The highest heat resistance at a temperature of 800ºC for 100 hours among those presented in the work, showed coatings obtained by chromatography of U8A steel with a barrier layer of chromium carbides.

The high heat resistance of coatings is determined by their phase and chemical composition. It is determined that the oxidation of coatings containing chromium and aluminum on the surface forms high-quality protective films based on $A1_2O_3$, Cr_2O_3. The presence of titanium and vanadium leads to the formation under the same conditions of oxidation of less dense, friable films of TiO_2, V_2O_5 oxides with unsatisfactory protective properties.

It is shown that the composition of the Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ layers, TiC in the test for heat resistance acts as a barrier that prevents the outflow of aluminum, chromium of the coating, oxygen and nitrogen into the base, as well as the base elements to the surface

The most corrosion-resistant coatings applied to the surface of U8A steel in the investigated solutions are chromium-alloyed coatings with a barrier layer of chromium carbides. It is determined that the mechanism of protective action of coatings is different. In the first stage of inhibition of acid corrosion of steel in environments with hydrogen depolarization, mainly due to the influence of the outer layer of the coating based on intermetallics with the participation of aluminum. After dissolution of the upper diffusion layer, the mechanism of corrosion inhibition of steel changes, its protective effect of the coating is due to the inhibition of the anodic reaction of the corrosion process due to the high chemical resistance of chromium carbides. It is shown that the application of chromium-alloyed coating leads to increased corrosion resistance of BT6 alloy in solutions of organic acids and hydrogen peroxide.

In the dissertation, new methods of obtaining of coatings with a barrier component involving chromium carbides, titanium nitride are offered. The proposed coatings are applied to the surface of VT6 titanium alloy, VK8 solid alloy were tested at Ukrainian enterprises. Tests have shown an increase in wear resistance of coated products by 2.0-2.5 times compared to serial ones, increase of abrasive wear resistance of products in 4,5-5,0 times in comparison with serial.

Keywords: U8A carbon steel, 9HS alloy steel, VT6 titanium alloy, VK8 solid alloy, diffusion metallization, barrier layers, coatings, aluminizing, chroming, aluminum chroming, chromium-aluminizing, chromium titanium-aluminizing, phase composition, chemical composition, structure, microhardness, heat resistance, corrosion resistance, wear resistance in the conditions of friction and sliding.

Основні результати дисертаційної роботи викладено в таких публікаціях: Монографії:

1. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Аршук М.В., Погребова І.С. Дифузійні багатошарові покриття за участю титану, хрому, алюмінію, вуглецю, азоту на сталі У8А. Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії -Київ: КНУТД, -2018.-248-264 с. Ухвалено Вченою радою № 4; дата 28.11.2018. *Особистий внесок здобувача:* Встановлення впливу бар'єрних шарів на основі нітриду титану TiN, карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ на фазовий і хімічний склади, структуру, властивості титаноалітованих та титаноалюмохромованих покриттів на сталі У8А.

Статті:

2. Smokovich I. Ya., Loskutova T. V., Khizhnyak V. G. Heat resistance of VT6 alloy with and without aluminum–chromium diffusion coatings at 500, 700, and 900°c. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 53, Nos. 1-2, May, 2014 (Russian Original Vol. 495, Nos. 1-2, Jan.-Feb., 2014, С.62-73) Page 48-56 *Особистий внесок здобувача:*Досліджено жаростійкість хромоалітованого сплаву ВТ6 *(входить до наукометричної бази Scopus)*.

3. Loskutova T.V., Levashov S.S., Khizhnyak V.G., Pogrebova I.S. Structurization and High-Temperature Oxidation Resistance of U8A Steel with Ti–Cr–Al Multi-Component Diffusion Coatings.*Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, V.54, Nos.11-12, 2016 (Russian Original Vol. 11-12, 2014, С.43-51)Page 665-671. *Особистий внесок здобувача:*Досліджено жаростійкість сталі У8А з дифузійними покриттями за участю титану, хрому, алюмінію *(входить до наукометричної бази Scopus).*

4. V.G. Khyzhnyak, T.V.Loskutova, G.Y.Kalashnikov, O.I.Mykolaychuk. Producing Multilayer Coatings from the Gas Phase with the Participation of TiC and TiN Compounds on the Hard Alloy VK8. *Journal of Superhard Materials*. 2018.- №40(3), с. 170-178. (Russian Original Vol. 3, 2018,

С.21-32) *Особистий внесок здобувача:* Досліджено фазовий і хімічний склад, структуру, мікротвердість, експлуатаційні властивості твердого сплаву ВК8 з багатошаровими покриттями, отриманими методами дифузійного титанування, титаноалітування, азототитанування, азототитаноалітування *(входить до наукометричної бази Scopus).*

5. Dehula A.I., Kharchenko N.A., Hovorun T.P., Khizhniak V.G., Loskutova T.V., I.Ya. Smokovich, Y.O.Kravchenko Physicochemical conditions of complex diffusion saturation of metal surfaces with titanium and chromium. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*, 2017, Vol 21, lssue 3, page 239-250 *Особистий внесок здобувача:* Досліджено фізико-хімічні умов хромотитанування сплавів на основі заліза *(входить до наукометричної бази Scopus).*

6. Loskutova T.V., Khyzhnyak V.G., Bobina M M., Nikitina N.S. Protective properties of a new type coatings involving titanium, chromium, aluminum// *Materials today: Proceedings.* Volume 6, Issue 2,2019, P. 201-210. *Особистий внесок здобувача*: Досліджено вплив бар'єрних шарів на жаростійкість титаноалітованої, хромоалітованої сталі У8А *(входить до наукометричної бази Scopus).*

7. V.G. Hignjak, T.V. Loskutova, G.Y. Calashnicov, I.S. Pohrebova, N.S. Nikitina, N.A. Kharchenko, T.P. Hovorun, I.Y. Smokovych Diffusion Saturation of U8A Steel in a Mixture of Metal Powders with the Chloride Ammonia*// J. Nano- Electron. Phys*. 11 No 3, 03022 (2019), https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).03022 *Особистий внесок здобувача*: Досліджено вплив способів титанохромоалітування на структуру та властивості сталі 9ХС. Запропоновано механізми утворення покриттів *(входить до наукометричної бази Scopus).*

8. Бобіна М.М., Хижняк В.Г., А.Б.Бобін, Т.В. Лоскутова Склад та властивості покриттів на основі сполук титану// *МОМ.* 2008.- №1, - С. 40-43 *Особистий внесок здобувача*: Досліджено фазовий, хімічний склад, структуру та властивості покриттів на основі сполук титану, отриманих на

поверхні твердих сплавів *(фахове видання).*

9. Хижняк В.Г., Аршук М.В.,Лесечко Д.В., Лоскутова Т.В., Титаноалітування технічного заліза в закритому реакційному просторі в середовищі хлору. *"Наукові вісті НТУУ"КПІ",* 2009,№4(66) С. 92-96. *Особистий внесок здобувача:*Досліджено фізико-хімічні умови процесу титаноалітування сплавів в закритому реакційному просторі в середовищі хлору за умов зниженого тиску *(фахове видання)*.

10. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Пересенчук Т.Л. Титаноалітування азотованого твердого сплаву ВК8 у закритому просторі. *"Наукові вісті НТУУ"КПІ",* 2010,№6(74) С. 120-125. *Особистий внесок здобувача:*Отримання покриттів, дослідження фазового і хімічного складу, структури та експлуатаційних властивостей азотованого твердого сплаву ВК8 після дифузійного титаноалітування *(фахове видання)*.

11. Аршук М.В., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Пересенчук Т.Л., Структура і властивості твердого сплаву ВК8 з комплексними покриттями за участю азоту, титану і алюмінію. *Проблеми тертя та зношування.* Науково-технічний збірник ВИПУСК 54 Київ «НАУ-друк» 2010, С. 218-229. *Особистий внесок здобувача:* Визначено вплив композиції TiC, TiN на фазовий та хімічний склади, структуру, характеристики та експлуатаційні властивості покриттів за участю азоту, титану і алюмінію на сплаві ВК8. *(фахове видання)*.

12. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Аршук М.В., Волошановський П.М. Будова, механічні властивості та абразивна зносостійкість покриттів за участю титану, ванадію, хрому і алюмінію на сталі У8А. *Проблеми тертя та зношування* Науково-технічний збірник ВИПУСК 54 Київ «НАУ-друк» 2010 , С. 230-237. *Особистий внесок здобувача:* Отримання покриттів, дослідження фазового і хімічного складу, структури та абразивної зносостійкості сталі У8А з покриттями. Показано вплив мікротвердості, показників тріщиностійкості на абразивну зносостійкість *(фахове видання).*

13. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Волошановський П.М., Хижняк О.В., Гольштейн К.В.Абразивна зносостійкість комплексних дифузійних покриттів при наявності титану, ванадію, хрому та алюмінію на сталі У8А*"Наукові вісті НТУУ"КПІ",* 2010,№5 С. 93-96. *Особистий внесок здобувача:* Визначено, що залежно від технології хіміко-термічної обробки на поверхні сталі У8А формуються покриття за участю карбідів, нітридів і інтерметалідів. За методикою кінетичної мікротвердості визначено мікроміцність та тріщиностійкість отриманих покриттів. *(фахове видання).*

14. Погребова И.С., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Бобина М.М., Левашов С.С., Влияние активатора на структуру и свойства хромоалитированых покрытий на стали У8А. Научно-технический журнал *Вопросы химии и химической технологи*. – 2011. - №4(2) секция Проблемы современной электрохимии. – Днепропетровск. - С. 132 - 134. *Особистий внесок здобувача:* Досліджено вплив активатора на фазовий і хімічний склад, структуру та властивості хромоалітованої сталі У8А *(фахове видання).*

15. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Смокович І.Я., Погребова І.С., Отримання та структура комплексних дифузійних покриттів за участю хрому та алюмінію на титановому сплаві ВТ6. *Вісник СевНТУ, серія: Механіка, енергетика, екологія,* №120, Севастополь. – 2011. - С. 120 - 125. *Особистий внесок здобувача:* Досліджено фізіко-хімічні умови процесу комплексного хромоалітування сплавів на основі титану. Експериментально підтверджена можливість отримання на поверхні титанового сплаву ВТ6 покриттів за участю титану, хрому, алюмінію, ванадію *(фахове видання).*

16. Лоскутова Т.В., Левашов С.С., Погребова І.С., Хижняк В.Г., Чегеренець О.Е., Дифузійне хромоалітування попередньо хромованої сталі У8А.*Фізико хімічна механіка матеріалів «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів»*, Львів 2012 р, С. 250-255*: Особистий внесок здобувача:* Досліджено фазовий і хімічний склад, структуру та корозійну стійкість хромоалітованої сталі У8А з бар’єрним шаром карбідів хрому *(фахове видання).*

17. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Левашов С.С., Погребова І.С., Жаростійкість комплексних покриттів отриманих хромоалітуванням попередньо хромованої сталі У8А. *Вісник СевНТУ, серія: Механіка, енергетика, екологія,* №120, Севастополь. – 2011. - С. 151 - 155. *Особистий внесок здобувача:* Досліджено жаростійкість хромоалітованої сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому *(фахове видання).*

18. Смокович І. Я., Лоскутова Т. В., Хижняк В. Г., Погребова І. С. Жаростійкість та корозійна стійкість комплексних хромоалітованих покриттів на титановому сплаві ВТ6. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»,* №1, 2013, С. 84-88. *Особистий внесок здобувача:* Досліджено корозійну стійкість та жаростійкість хромоалітованого сплаву ВТ6 *(фахове видання).*

19. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Хижняк О.В., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В. Будова та абразивна зносостійкість азототитаноалітованих сталей та твердого сплаву ВК8. *Проблеми тертя та зношування, №4(65), 2014, С.60-67 Особистий внесок здобувача:* Встановлено вплив бар'єрних шарів TiC, TiN на фазовий, хімічний склади титаноалітованих сталей, твердих сплавів *(фахове видання).*

20. Лоскутова Т.В. //Будова і захисні властивості комплексних хромотитаноалітованих дифузійних покриттів на сталі У8А. *Наукові вісті "НТУУ"КПІ"*, №6,2015, С.38-46. *Особистий внесок здобувача:*Отримання покриттів, дослідження фазового і хімічного складу, структури та експлуатаційних властивостей титаноалітованої сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому *(фахове видання)*.

21. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лесечко Д.В., Лоскутова Т.В. Фізико-хімічні умови нанесення, структура та властивості покриттів за участю титану і алюмінію на технічному залізі. Фізика і хімія твердого тіла.№3, том 11, С.717-722 *Особистий внесок здобувача*: Показана можливість одночасного насичення сплавів титаном і алюмінієм в широкому діапазоні концентрацій насичуючих елементів у вихідній суміші. *(фахове видання).*

22. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Савчук О.В.

Дифузійне титаноалюмохромування сталі 9ХС з бар‘єрним шаром TiN// *МОМ.* 2017.- №4, - С. 25-30 *Особистий внесок здобувача*: Досліджено фазовий і хімічний склад, структуру та властивості титаноалюмохромованої сталі 9ХС з бар‘єрним шаром TiN *(фахове видання).*

23. Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Редько Р.М./Корозійна стійкість комплексних титаноалітованих та хромотитаноалітованих покриттів//*МОМ.*2019.-№1, с.16-21. *Особистий внесок здобувача*:Досліджено вплив бар'єрних шарів на корозійну стійкість титаноалітованої сталі У8А *(фахове видання)*

24. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В. //Новий спосіб і нова реакційна камера для нанесення карбідних покриттів. *Наукові вісті "НТУУ"КПІ"*, №2,2005, С.62-65. *Особистий внесок здобувача:*Розробка нового способу та реакційної камери для нанесення карбідних покриттів, дослідження фазового і хімічного складу, структури та експлуатаційних властивостей покриттів, отриманих за новим способом *(фахове видання)*.

25. Хижняк В.Г. Вплив покриття TiN на насичення титаном та алюмінієм сталі 12Х18Н10Т / Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Білик І.І. // Металознавство та обробка металів – К.: 2011. – № 2 (58). – С. 27-31. *Особистий внесок здобувача:*Встановлено вплив шару TiN на структуру, фазовий, хімічний склади титаноалітованої сталі 12Х18Н10Т

Патенти:

26. Аршук М.В., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Курдибайло Р.А., Кучеренко П.М. Спосіб нанесення дифузійних покриттів Патент України на корисну модель № 81813 від 10.07.2013 р.

27. Аршук М.В., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Булигін І.О. Спосіб нанесення дифузійних покриттів Патент України на корисну модель № 81814 від 10.07.2013 р.

28. Харченко Н.А., Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Малоштан Г.В., Никонець С.О., Голофост М.С., Калашников

Г.Ю. Спосіб нанесення дифузійних покриттів на сталеві вироби Патент України на корисну модель № 127593 від 19.03.2018 р.

29. Патент на корисну модель №128750 Спосіб дифузійного титаноалітування вольфрамо-кобальтового твердого сплаву. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Бобіна М.М., Пілявська І.В. Публ.10.10.2018 Бюл. №19, *Особистий внесок здобувача:* Досліджено вплив бар'єрних шарів TiN на властивості титаноалітованого сплаву ВК8

Тези доповідей:

30. Лесечко Д.В., Хижняк В.Г., Левашов С.С., Лоскутова Т.В., Абразивна зносостійкість комплексних азототитанованих покриттів на сталі У8А. Міжнародна конференція «Матеріали для роботи в експериментальних умовах 2», НТУУ «КПІ», у 30-31жовтня 2009.

31. Хижняк В. Г., Аршук М. В., Лоскутова Т.В., Лесечко Д. В., Сердитов О. Т., Вплив азототитаноалітування на абразивну зносостійкість сталі У8А. Міжнародна науково –технічна конференція Сучасні проблеми трибології, м. Київ, 19 -21 травня 2010р.

32. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Волошанівський П.М., Аршук М.В., Фізико-хімічні умови титаноалітування в середовищі хлору. «Матеріали для роботи в експериментальних умовах 3» , НТУУ «КПІ, 28-29 грудня 2010, С.85-88.

33. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Левашов С.С., Лиховей Д.І., Отримання та захисні властивості комплексних покриттів на основі титану та алюмінію на сталі У8А. Международная научно-техническая конференция, «Универститетская наука -2011», Мариуполь, 2011.

34. Лоскутова Т.В., Левашов С.С., Погребова І.С., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Структуру та властивості хромоалітованних покриттів на сталі У8А. III – я Международная Самсоновская конференция, Киев, 2012.

35. ЛоскутоваТ.В., Левашов С.С., Погребова И.С., Хижняк В.Г., Лиховей Д.И., Комплексные диффузионные покрытия при участи хрома,

титана и алюминия на стали У8А. Седьмая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» 24–28 сентября 2012 г. , п.г.т. Кацивели, Крым, Украина.

36. Лоскутова Т.В., Смокович І.Я., Погребова І.С, Матвєєнко Н.А., Жаростійкість сплаву ВТ6 з комплексними алюмохромовими покриттями. VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів,аспірантів та молодих вчених«Хімія та сучасні технології» ІІІ ТОМ 24–26 квітня 2013 р. Дніпропетровськ Україна С.60-6.

37. Смокович І. Я., Лоскутова Т. В., Бобіна М. М., Погребова І. С., Комплексні дифузійні покриття за участю хрому та алюмінію на титановому сплаві ВТ6. III Науково-технічна конференція «Титан – 2012: виробництво і застосування» Запоріжжя, 4-5 жовтня 2012,С.75-77.

38. Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Смокович І.Я., Нестерук Я.І., Корозійна стійкість і електрохімічні властивості алюмохромових дифузійних покриттів на сплаві ВТ6 в водних агресивних середовищах. Технологія 2014, Міжнародна науково-технічна конференція, 4-5 квітня 2014, м.Северодонецьк, С. 220-223.

39. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Левашов С.С., Погребова І.С., Білянська І.О., Осипенко О.С. Титаноалітування дифузійно хромованої сталі У8А, 8-я Международная научно-технической конференции молодых ученых и специалистов "Сварка и родственные технологии"

40. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Погребова И.С., Левашов С.С.., Белянська І.О Получение, структура и свойства комплексных хромтитаналитированных покрытий на стали У8А. /XI-я международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании» 05-12 июня 2015 г., Технический университет г. Варна, Болгария.

41. Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Янцевич К.В., Білянська І.О. Комбінований захист вуглецевих сталей дифузійними покриттями та інгібіторами корозії. VII Український з`їзд з електрохімії .

Сучасні проблеми електрохімії. Освіта. Наука. Виробництво. Збірник праць НТУУ"ХПІ", 21-25 вересня, м.Харків, с.263-265

42. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Білик І.І., Тарасенко Є.О. Будова, склад та захисні властивості хромоалітованих покриттів з бар’єрним шаром нітриду титану на сталі У8А // «Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 6». - К. – 2017. - НТУУ «КПІ». – С. 232 – 235.

43. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Савчук О.В./ Фазовий та хімічний склад, структура покриттів титану, алюмінію та хрому на сталі 9ХС з бар’єрним шаром TiN // Міжнародна наукова конференція Матеріали для роботи в екстремальних умовах-7»,, 30 листопада – 2 грудня 2017 С. 141-143 с.

44. Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Пілявська І.В., Андрійченко Т.С./ Жаростійкість сталі У8А з багатокомпонентними хромоалітованими покриттями// Міжнародна наукова конференція Матеріали для роботи в екстремальних умовах-7", 30 листопада – 2 грудня 2017 С. 170-172 с. 3с

45. Loskutova T., Pogrebova I., Hezhnyak V., Bobina M. Protective properties of a new type coatings involving titanium. chomium. Aluminum//3 rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry "Promising materials and Processes in Applied Electrochemistry", 04.06 2018.

46. Букет О.І., Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Шведенко І.А./ Роль ванадію у розкладанні H_2O_2 при його взаємодії зі сплавом ВТ6// VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Київ. 11.04.18 . с. 71.

47. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Погребова І.С., Кравчук В.Ф., Годунок І.М.//Механізм формування багатошарових титаноалітованих покриттів з бар’єрним шаром TiN.Міжнародна наукова конференція. Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8», 30 листопада – 7-8 грудня 2018 С. 193-195.

48. Loskutova T., Smokovich I.Ya, Pogrebova I., Hezhnyak V., Nikitina N.S. Protective properties of diffused chrome-calorizing coatings with TiN and Ti2AlN barrier layers on VT6 alloy//4 rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry "Promising materials and Processes in Applied Electrochemistry". - м.Київ. 19.04.2019.

,

ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

ВСТУП

Актуальність роботи. Сучасні матеріали експлуатують в жорстких умовах одночасної дії контактних навантажень, високих швидкостей, підвищених температур, агресивних середовищ і повинні мати комплексні захисні властивості: поєднувати опір зносу, хімічну стабільність при підвищених температурах, високу корозійну стійкість. Використання складнолегованих сплавів є в більшості випадків недоцільним, економічно та технологічно не виправданим, тому що за більшість експлуатаційних характеристик несе відповідальність лише поверхневий шар матеріалу. Змінюючи фазовий та хімічний склади, структуру поверхні матеріалу шляхом хіміко-термічної обробки, можливо істотно покращити її експлуатаційні властивості, такі як твердість, міцність, зносостійкість, жаростійкість, корозійна стійкість. За рахунок отримання покриттів можливо поєднати високі експлуатаційні властивості поверхні з позитивними властивостями основи. Композицію «матеріал основи – покриття» формують в залежності від умов роботи виробів. Перспективними з точки зору властивостей є багатошарові покриття - композиції за участю карбідів, нітридів, оксидів, інтерметалідів перехідних металів, алюмінію, які могли б поєднувати необхідні функціональні властивості одних складових покриття – зносостійкість, жаро- та корозійну стійкість з бар’єрними властивостями інших.

Роль бар’єрних шарів полягає в гальмуванні при високих температурах дифузійного перерозподілу елементів покриття, основи і контр-тіла, як при хіміко-термічній обробці так і в процесі експлуатації, що сприятиме збільшенню концентрації в зоні покриття насичуючих елементів, формуванню необхідного фазового складу, стабільному існуванню при експлуатації сполук покриття. На теперішній час відомі бар’єрні шари на основі нікелю, бору, кремнію тощо. В якості бар’єрних шарів у роботі запропоновано тугоплавкі сполуки перехідних металів: нітрид титану та карбіди хрому. Такий вибір обґрунтовується поєднанням унікальних властивостей цих сполук: висока мікротвердість та термодинамічна стабільність, порівняно високі жаростійкість, жароміцність та корозійна стійкість з гіпотетичними бар'єрними властивостями. Але літературні джерела щодо можливості отримання багатокомпонентних дифузійних покриттів з бар'єрними шарами на вуглецевих та легованих сталях, твердих сплавах, сплавах на основі титану маають обмежений характер.

Відомо, що порядок розташування шарів окремих сполук у покритті визначає властивості композиції в цілому. Підвищенню жаростійкості сприяє формування на поверхні металів дифузійних шарів на основі алюмінію та хрому- металів, які мають високу хімічну активність та утворюють на поверхні захисні пасивуючі плівки оксидів Cr_2O_3, Al_2O_3. Високу зносостійкість в умовах різання показують покриття на твердих сплавах, отримані методом хімічного осадження з газової фази, які складаються з шарів сполук Al_2O_3, TiN, TiC. При наведеному вище порядку розташування шарів від поверхні до основи отримане покриття повинно мати високу температурну стабільність, стійкість до лункоутворення, твердість. Такі позитивні властивості можуть надати покриттю окремі шари, що чергуються: твердість, стійкість до лункоутворення – шари TiC, TiN (завдяки низькому коефіцієнту тертя цих сполук та схоплювання в парі зі сталлю, присутності при різанні оксиду TiO_2, який виконує роль сухого мастила); температурну стабільність, бар'єрні властивості - Al_2O_3 (який гальмує дифузійну взаємодію між покриттям і оброблюваним сплавом, проникнення кисню повітря в покриття і основу).

У науково – технічній літературі значна увага приділяється дослідженням структури, властивостей сплавів на основі легованого хромом інтерметаліду Al_3Ti зі структурою $L1_2$ потрійної системи Al – Ti – Cr та вивченню можливості використання цих сплавів у покриттях. При цьому найвищу жаростійкість серед сплавів цієї системи мають сплави на основі фази Лавеса. При окисленні таких сплавів на поверхні утворюється захисна плівка оксиду Al_2O_3, але присутність бінарної складової TiAl визначає підвищену крихкість сплаву.

Перспективним є також формування багатошарових покриттів з бар’єрною складовою шляхом поєднання методів фізичного осадження з газової фази сполук TiN, азотування, дифузійного хромування з наступною дифузійною металізацією титаном та алюмінієм, хромом та алюмінієм методами хіміко-термічної обробки (ХТО). Але покриття за участю титану, алюмінію, хрому з бар’єрним шаром в науково – технічній літературі практично не наведені.

Таким чином, актуальним і практично не розробленим напрямком в галузі хіміко-термічної обробки є встановлення закономірностей формування складу, структури та визначення властивостей (жаростійкості, корозійної стійкості та зносостійкості) багатокомпонентних покриттів за участю титану, хрому та алюмінію з бар’єрною складовою на основі нітридів TiN, карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ на поверхні вуглецевих та легованих сталей, твердих сплавів, титанових та інших сплавів.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Робота мала зв'язок з держбюджетними та ініціативними темами, які виконувались на кафедрі металознавства та термічної обробки КПІ ім.Ігоря Сікорського протягом 2005-2019 рр.: № 2014 «Наукові основи формування багатокомпонентних карбідних покриттів з високим комплексом властивостей на сталях» (номер державної реєстрації 0107U002968, термін виконання 01.01.2007-31.12.2009 р.); № 2307ф «Фізико-хімічні основи формування оксикарбонітридних покриттів за участю перехідних металів на сплавах» (0110U002366, 01.01.2010-31.12.2012 р.); № 2608ф «Встановлення закономірностей створення дифузійних покриттів на сплавах та взаємозв’язку між їх складом, будовою і властивостями» (0113U000999, 01.01.2013-31.12.2015 р.); «Багатофункціональні захисні покриття на металах та сплавах військового та цивільного призначення» (0119U100749. 02.2019-02.2021).

Мета і завдання досліджень

Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей формування багатокомпонентних покриттів нового покоління за участю титану, хрому та алюмінію з бар`єрними шарами, до складу яких входять карбіди хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, нітрид титану TiN на сталях, титанових та твердих сплавах, визначення їх структури, фазового та хімічного складів та фізико-хімічних властивостей (мікротвердості, зносостійкісті, жаро- та корозійної стійкісті); розробка наукових підходів практичного застосування покриттів нового покоління з заданими структурними характеристиками та функціональними властивостями.

Для досягнення поставленої мети у роботі вирішувались такі завдання:

- на основі аналізу результатів теоретичних розрахунків фізико-хімічних умов ХТО визначити можливі склади сумішей вихідних порошків для отримання багатокомпонентних захисних покриттів на основі титану, хрому, алюмінію, заліза, кобальту, із залученням азоту, хлору та раціональні технологічні параметри ХТО;
- експериментально визначити склади вихідних сумішей на основі порошків титану та алюмінію, хрому та алюмінію для отримання багатокомпонентних захисних покриттів та температурно-часові умови їх нанесення в залежності від матеріалу, що насичують, та необхідного фазового складу покриттів;
- визначити фазовий, хімічний склади, структуру покриттів нового покоління на основі карбідів, нітридів, інтерметалідів титану, хрому та алюмінію з бар’єрною складовою, отриманих на вуглецевих, легованих сталях, твердих сплавах, сплавах на основі титану;
- встановити вплив бар’єрних шарів на основі карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, карбіду титану TiC, нітриду TiN на будову титаноалітованих, хромоалітованих та хромотитаноалітованних покриттів на досліджуваних сплавах;

- визначити механізми формування багатошарових покриттів нового покоління на основі карбідів, нітридів , інтерметалідів титану, хрому та алюмінію з бар'єрною складовою;

- дослідити властивості покриттів нового покоління з бар'єрною складовою: мікротвердість, зносостійкість (в умовах сухого тертя ковзання), стійкість в різних умовах різання), жаростійкість, корозійну стійкість в агресивних середовищах;

- встановити ефективність та механізми захисної дії покриттів нового покоління з бар'єрними шарами на основі карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ в умовах високотемпературної корозії на повітрі та корозії в різних промислово важливих агресивних середовищах (технічна вода, розчини солей, органічних та неорганічних кислот).

- виявити вплив особливостей структури, фазового і хімічного складів покриттів нового покоління з бар'єрними шарами на їх експлуатаційні властивості, розробити рекомендації щодо практичного використання в різних галузях промисловості та народного господарства.

Об'єкт досліджень – процеси формування структури та властивостей багатокомпонентних покриттів на основі карбідів, нітридів, інтерметалідів хрому, титану, алюмінію з бар'єрною складовою, отриманих на поверхні вуглецевих, легованих сталей, твердих сплавів, титанових сплавів.

Предмет досліджень – закономірності зміни фазового, хімічного складів, структури та властивостей багатокомпонентних покриттів на основі карбідів, нітридів, інтерметалідів хрому, титану, алюмінію з бар'єрною складовою, отриманих на поверхні вуглецевих, легованих сталей, твердих сплавів, титанових сплавів.

Методи досліджень – у роботі використано експериментальні методи фізичного матеріалознавства, корозійні та електрохімічні дослідження, які дозволили отримати основні результати дисертаційної роботи і підтвердити їх достовірність. Для досліджень використані поширені конструкційні матеріали: вуглецева сталь У8А, легована сталь 9ХС, твердий сплав ВК8, титановий сплав ВТ6 у стані поставки. Теоретичні фізико-хімічні розрахунки проводили з використанням пакету прикладних програм “Астра” , «HSC Chemistry» з базою термодинамічних даних.

Наукова новизна отриманих результатів

У дисертаційній роботі наведено результати досліджень впливу фізико-хімічних умов насичення на склад, структуру та властивості багатокомпонентних покриттів нового покоління на основі карбідів, нітридів, інтерметалідів хрому, титану, алюмінію з бар’єрною складовою, отриманих на поверхні вуглецевих, легованих сталей, твердих сплавів, титанових сплавів та виявлені закономірності їх формування. Покриття наносили шляхом оригінального поєднання кількох методів: азотування з наступним титаналітуванням; хромування з наступним титаноалітуванням, хромоалітуванням; нанесення шару TiN методом фізичного осадження з наступним титаноалітуванням, хромоалітуванням, титаноалюмохромуванням. Досліджувані покриття мають бар’єрні складові, що позитивно впливають на властивості. Отримані результати можуть бути кваліфіковані як вирішення важливої науково-прикладної проблеми, що буде мати вагоме значення в народному господарстві.

Основні положення, що характеризують наукову новизну роботи, полягають у такому:

1. Теоретично і експериментально обґрунтовано новий концептуальний підхід до створення багатокомпонентних покриттів нового покоління за участю сполук хрому, титану, алюмінію з бар’єрними шарами на основі TiN, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ з прогнозованими експлуатаційними властивостями на сталях, твердих та титанових сплавах. Запропонований підхід базується на дослідженні фізико-хімічних умов реакційного середовища, аналізі встановлених закономірностей та особливостей впливу параметрів насичення на склад газової та конденсованої фаз. Показано можливість використання отриманих результатів для керування складом насичуючого середовища при створенні нових способів нанесення

покриттів.

2. На основі термодинамічних розрахунків обґрунтовано і експериментально підтверджено оптимальні склади насичуючих сумішей та температурні інтервали комплексного насичення хромом та алюмінієм, титаном та алюмінієм сталей, твердих сплавів, титанових сплавів, що дозволило раціонально підійти до розробки нових способів нанесення покриттів та їх складів з комплексом високих властивостей.

Показана можливість використання шарів на основі карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ в якості бар’єрних при титаноалітуванні.

3. Визначено вплив бар’єрних шарів на основі карбіду титану TiC, нітриду титану TiN та карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, на фазовий, хімічний склади та будову отриманих покриттів:

- встановлено, що при титаноалітуванні сталей У8А, 9ХС, твердого сплаву ВК8 з шаром TiN, азотованих на поверхні утворюються багатошарові покриття за участю бар’єрної композиції TiN, TiC, зони сполук: відповідно Fe_2Ti_4O, $TiAlCo_2$, та оксиду Al_2O_3 (на зовнішній стороні покриття).

- показано, що отримана бар’єрна композиція гальмує дифузію алюмінію, кисню - в підкладку, та елементів підкладки - в покриття: перешкоджає утворенню Fe-α(Al) - на сталях, зони з підвищеним вмістом алюмінію, кисню - на твердому сплаві:

- при хромотитаноалітуванні сталі У8А з шаром TiN покриття складаються з бар’єрної складової TiN, TiC та зони сполук FeTi , FeCr та TiAlCr;

- в титаноалітованих покриттях з бар’єрним шаром TiN на сталях та твердих сплавах у зоні сполук виявлена присутність азоту, що сприяє зростанню мікротвердості та зносостійкості цих шарів

- при титаноалітуванні, хромоалітуванні попередньо хромованої сталі У8А формуються багатошарові покриття на основі Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$,TiC, Ti_3Al, Ti_3Al_2, Cr_2Ti та Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, $AlCr_2$. Бар’єрні функції при титаноалітуванні виконують шари Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiC, при хромоалітуванні- шари Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$. Алюміній в обох випадках концентрується в поверхневих шарах покриттів.

- при хромоалітуванні титанового сплаву ВТ6 при значній кількості активатора NH_4Cl в реакційній суміші можливе формування шарів нітридів TiN, Ti_2AlN. Присутність бар'єрних шарів TiN, Ti_2AlN на поверхні сприяє підвищенню зносостійкості та перешкоджає взаємодії елементів покриття з контр-тілом.

4. Встановлено механізми формування титаноалітованих, титанохромоалітованих покриттів на сталях та твердих сплавах з бар'єрними шарами TiN або Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$:

- показано, що при титаноалітуванні азотованої сталі У8А та твердого сплаву ВК8 при екстракції елементів до поверхні в першу чергу утворюється шар нітриду титану TiN з бар'єрними властивостями;

- на зразках з шаром TiN, нанесених методом фізичного осадження з газової фази за умов дифузійного насичення (титаном та алюмінієм, титаном, алюмінієм та хромом) відбувається екстракція елементів підкладки до поверхні з утворенням карбідів та інтерметалідів;

- при титаноалітуванні сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому відбувається часткова деградація шарів карбідів хрому, екстракція хрому та вуглецю до поверхні, утворення карбіду титану TiC та інтерметалідів титану, алюмінію, хрому, заліза. Шари карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ повністю гальмують проникнення в підкладку титану та алюмінію.

5. Отримано нові дані щодо впливу бар'єрних шарів нітриду титану TiN та карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ в титаноалітованих і хромоалітованих, хромотитаноалітованих покриттях на жаростійкість, корозійну стійкість та зносостійкість досліджуваних матеріалів. Показано, що утворена композиція має високу зносостійкість (завдяки присутності нітриду титану, карбідів титану та хрому) та жаростійкість, корозійну стійкість в окислювальних середовищах (завдяки поверхневим шарам з вмістом алюмінію та хрому). В

умовах випробувань на жаростійкість бар'єрні шари перешкоджають дифузії алюмінію, кисню, хрому в підкладку і таким чином, як відомо з літературних джерел, сприяють підвищенню жаростійкості

- Досліджено характер деградації комплексних покриттів під час дії високих температур, корозії та тертя ковзання без змащування.

- Визначено механізм захисної дії титаноалітованих, хромотитаноалітованих покриттів з бар'єрних шаром карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ на сталі У8А в агресивних середовищах

Практичне значення одержаних результатів

Визначені в роботі закономірності формування, фазові та структурні складові, властивості отриманих покриттів різного типу покладено в основу створення нових матеріалів для покриттів з функціональним використанням у різних галузях народного господарства:

- запропоновано раціональні режими нанесення покриттів та оптимальні склади насичуючих вихідних порошкових середовищ. Способи та склади захищені патентами України на корисну модель (№81813 від 10.07.2013,№81814 від 10.07.2013,№127593 від 19.03.2018 ,№128750 від 19.03.2018).

- обґрунтовано оптимальні типи покриттів та порядок розташування окремих шарів в залежності від конкретних умов експлуатації певного виробу.

- досліджено вплив отриманих покриттів на жаростійкість, корозійну стійкість, зносостійкість вуглецевих та легованих сталей, твердих сплавів, титанових сплавів.

- визначено вплив зовнішніх факторів (температури, контактуючого середовища) на структуру та властивості отриманих покриттів;

- Отримані в роботі покриття за фазовим, хімічним складами та матеріалом основи можна поділити за отриманими властивостями на такі групи:

*Зносостійкі покриття на інструментальних сталях та сплавах:

-титаноалітовані сталі У8А, 9ХС, твердий сплав ВК8 з бар'єрним шаром TiN, TiC;

-титаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiC;

- хромотитаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром TiN, TiC;

*Жаростійкі покриття на сталі У8А, титановому сплаві ВТ6:

- титаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiC з концентрацією алюмінію на поверхні 10,9-8,98%мас.;

- хромоалітована сталь У8А з бар'єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ з концентрацією алюмінію на поверхні 6,5-7,0%мас., заліза - 0,7-1,0%мас.;

- хромотитаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром TiN, TiC з концентрацією алюмінію на поверхні 14,0%мас., хрому – 50,0%мас.;

- хромоалітований титановий сплав ВТ6 з бар'єрним шаром TiN на поверхні з концентрацією алюмінію на поверхні 7,9-8,0 %мас.;

* Корозійностійкі покриття в середовищах з кисневою та окислювальною деполяризацією:

- титаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiC;

- хромоалітована сталь У8А з бар'єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$;

- хромоалітований титановий сплав ВТ6 .

Група розроблених покриттів має універсальні властивості: жаростійкість, корозійну стійкість, зносостійкість.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес в ІМЗ ім.Є.О.Патона КПІ ім.Ігоря Сікорського, зокрема, при виконанні лабораторних робіт з дисциплін «Методи захисту металів від корозії», «Сучасні методи та технології хіміко-термічної обробки», в Сумському державному університеті (на факультеті технічних систем і ефективних технологій) в курсах «Наукові основи вибору матеріалу і прогресивних зміцнюючих технологій», «Матеріалознавство та основи термічної обробки».

Отримані в роботі покриття були випробувані на підприємствах України. Так,багатогранні непереточувальні твердосплавні пластини, виготовлені зі сплаву ВК8 з покриттями, отриманими шляхом титаноалітування азотованого сплаву ВК8 сприяють підвищенню стійкості вихідного сплаву у 2,0-2,5 разів (акт випробувань ТОВ»Компресортоммаш»). Проведені промислові випробування на зносостійкість в умовах тертя-ковзання циліндра гідравлічної системи літака, виготовленого з титанового сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями, запропонованими в роботі, показали підвищення зносостійкості в 2,2-2,5 рази в порівнянні з хімічним нікелюванням (акт промислових випробувань ДП "АНТОНОВ").

Особистий внесок здобувача:

Основні наукові результати дисертаційної роботи базуються на дослідженнях, виконаних безпосередньо автором. У колективних публікаціях [1, 3-14, 16, 19-24] автором проведені експериментальні дослідження, узагальнено та систематизовано їх результати, у публікаціях [2, 15, 18] автору належать ідеї, основні технічні рішення, постановка задач досліджень, формулювання наукових висновків. Матеріал дисертаційної роботи не містить ідей, що належать співавторам, з якими були написані наукові статті.

Апробація результатів роботи. Робота виконана на кафедрі „Металознавства та термічної обробки" Інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України „Київський політехнічний інститут ім.Ігоря Сікорського". Основні наукові положення та результати дисертації доповідались і обговорювались на міжнародних та загальноукраїнських конференціях:

Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-2, 3, 5 , 6, 7, 8, 9» «КПІ ім. Ігоря Сікорського» ІФФ (Україна, м. Київ – 2009, 2010 ,2015, 2016, 2017, 2018,2019); III і IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Україна, м. Київ – 2010, 2012); Міжнародна науково – технічна конференція «Сучасні проблеми трибології», (Україна, м. Київ – 2010); Загальноуніверситетська науково-технічна конференція молодих вчених та студентів, присвячена дню науки, Секція «Машинобудування», підсекція «Інтегровані технології машинобудування» (Україна, м.Київ-2011);

Науково-технічна конференція викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій «Сучасні технології в промисловому виробництві» (Україна, м. Суми – 2012); Международная научно-техническая конференция «Университетская наука - 2011» (Україна, м.Мариуполь- 2011); III, V, VII международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений и композитов» (Україна, м. Київ – 2012,2015, 2018); Седьмая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Україна, п.г.т. Кацивели-2012); VIII, IX International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education» (Varna, Bulgaria – 2013,2015); VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів,аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Україна, м.Дніпропетровськ-2013); III Науково-технічна конференція «Титан – 2012: виробництво і застосування» (Україна, м.Запоріжжя-2013); Загальноуніверситетська науково-технічна конференція молодих вчених та студентів, присвячена дню Науки (Україна, м.Київ-2013); Міжнародна науково-технічна конференція «Технологія 2014» (Україна, м.Северодонецьк-2014); V, VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів,аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Україна, м.Київ-2014, 2018); Міжнародна науково-технічна конференція «Університетська наука -2016» (Україна, м. Маріуполь – 2016); XIII, XVI Всеукраїнська науково-практична конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (Україна, м.Київ-2015,2018); 8-я Международная научно-технической конференции молодых ученых и специалистов "Сварка и родственные технологии" (Україна, м.Київ-2015); VII Український з`їзд з електрохімії. Сучасні проблеми електрохімії. Освіта. Наука. Виробництво. (Україна, м.Харьків-2015); VIII міжнародна науково-технічна конференція "Нові матеріали і технології в машинобудіванні (Україна, м.Київ-2016); 3 і 4 rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry "Promising materials and Processes in Applied Electrochemistry" (Україна, м.Київ-2018,2019); XI Международна научно-технична конференція «Новые материалы и технологии в машиностроении-2019» (Україна, м.Київ-2019);

У повному обсязі дисертаційна робота доповідалась на кафедрі металознавства та термічної обробки «КПІ ім.Ігоря Сікорського»(Київ 2020 р), інституті матеріалознавства та зварювання ім.Є.О.Патаона (Київ 2021 р.).

.

Публікації. Основні положення за темою дисертаційної роботи опубліковано в 48 друкованих наукових працях, в тому числі 1 розділ колективній монографії, 24 статті у наукових фахових виданнях, з них 6 статтей, які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus, 4 патенти України на корисну модель, та 19 тез доповідей в збірниках матеріалів наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків по розділах та загальних, списку використаних джерел літератури (371 найменування) та додатків. Робота викладена на 366 сторінках (з яких обсяг тексту становить 287 сторінок), містить 109 рисунків, 34 таблиці. Документ про випробовування наведено в додатку на 5 сторінках.

1 Літературний огляд

1.1 Механізми формування структури дифузійного шару

Відповідно до існуючих уявлень [135, 149-151, 179, 198, 208, 211, 212, 249, 254, 273, 276] дифузія насичуваного елемента вглиб металу супроводжується формуванням дифузійного шару, який часто складається не з однієї, а декількох фаз. Наразі існують дві теорії формування структури дифузійного шару при насиченні металів різними елементами: «атомна» і «реакційна», які якісно відрізняються [151, 249]. Прихильниками «атомної» (твердорозчинної) теорії є Ю.М. Лахтін, Д.А. Прокошин, М.Є.Блантер, а «реакційної» – В.З. Бугаков, Д.Я. Глузкін, Л.С. Мороз, М.Г. Оконов.

Відповідно до «атомної» теорії [151, 249] при хіміко-термічній обробці фази дифузійного шару формуються в послідовності, що визначається ізотермічним перерізом діаграми стану метал – насичуючий елемент при температурі хіміко-термічної обробки. При цьому, спочатку в результаті дифузії насичуючого елемента в метал утворюється α-твердий розчин на його основі. При досягненні на поверхні необхідного вмісту насичуючого елементу, виникає нова фаза – з'єднання γ. При подальшому збільшенні вмісту насичуючого елемента починає кристалізуватися фаза β. Подальше збільшення часу витримки призводить лише до збільшення загальної товщини дифузійного шару.

«Атомну» теорію використовують для пояснення формування структури дифузійного шару при хіміко-термічній обробці. Її математичним виразом є багатофазна задача (типу Стефана), в якій дифузійне масоперенесення в кожній фазі описується другим законом Фіка, а на міжфазних границях ставлять умову балансу дифузійних потоків.

В основу опису «атомної» теорії формування дифузійного шару були покладені наступні допущення:

- лімітуючою стадією зростання шару вважається дифузійне масоперенесення. Це означає, що фазові перетворення на міжфазних межах здійснюються значно швидше, ніж дифузія елементів через шар кожної фази;
- границі розділу фаз вважають плоскими;
- на всіх міжфазних границях реалізуються умови локальної термодинамічної рівноваги:
- контактуючі фази в шарі є сусідами один з одним на діаграмі стану метал – насичуючий елемент, тобто в зоні взаємної дифузії не допускається відсутність хоча б однієї з фаз, що є на діаграмі;
- вміст елементів на міжфазних границях постійний і відповідає рівноважним значенням.

Таким чином, в «атомній» теорії кінетика фазових перетворень в дифузійному шарі не враховується.

Проте, в реальних умовах хіміко-термічної обробки, наведені допущення виконуються не завжди, а структура дифузійного шару відрізняється від рівноважної, яка повинна формуватися відповідно до «атомної» теорії формування дифузійного шару. Наприклад, при силіціюванні тугоплавких металів часто на поверхні виробу формується дифузійний шар, що складається тільки з дисиліциду металу, без утворення будь-яких проміжних фаз. У цьому випадку механізм формування дифузійного шару описується «реакційною» теорією.

«Реакційна» теорія формування дифузійного шару була запропонована В.З. Бугаковим [151, 249]. Відповідно до цієї теорії при контакті двох різнорідних металів (або реакційного середовища та металу) на їх розділі в результаті гетерогенних флуктуацій утворюються зародки нової фази, наприклад інтерметалідного з'єднання. Виникаюча фаза може займати проміжне положення на діаграмі стану. При збільшенні тривалості процесу насичення або при тривалому відпалі відбувається потовщення зони сполук, що утворилися, а інші фази і фазовий склад зони взаємної дифузії (дифузійного шару) поступово приходить у відповідність з діаграмою стану.

Таким чином, «реакційна» теорія припускає відсутність в дифузійному шарі однієї або кількох фаз, наявних на діаграмі стану, але вона, нажаль, не дає відповіді на питання, яка з фаз, присутніх на діаграмі, повинна утворитися першою.

Аналіз результатів досліджень, виконаних на кафедрі «Металознавство і термічна обробка металів» Білоруського політехнічного інституту [151], показує, що при прогнозуванні фазового складу і послідовності утворення фаз в дифузійному шарі слід враховувати не тільки особливості дифузійного масоперенесення в металі (швидкість масоперенесення в об’ємі кожної фази), але і кінетику, і механізм фазових перетворень, а саме: швидкість перерозподілу атомів на міжфазних границях, перебудови кристалічних ґраток та утворення зародків нової фази. Співвідношення швидкостей зазначених процесів визначає як швидкість росту дифузійного шару, так і його фазовий склад.

Згідно з «реакційною» теорією розроблена математична модель, що дозволяє розрахувати кінетику формування дифузійного шару і його фазовий склад, знаючи швидкість усіх елементарних процесів. Показано, що фазовий склад дифузійного шару визначається співвідношенням швидкості виникнення зародків нової фази та швидкості перебудови кристалічної решітки однієї фази (вихідної) до іншої. При великих значеннях швидкостей фазових перетворень і утворення зародків має місце «атомна» дифузія і фазовий склад дифузійного шару відповідає ізотермічному перерізу (при температурі ХТО) діаграми стану. При малій швидкості зародкоутворення нових фаз у порівнянні зі швидкістю росту раніше утвореного інтерметаліду за рахунок вихідної фази реалізується реакційна дифузія і деякі фази, що є на діаграмі стану, в дифузійному шарі відсутні.

Знання кінетики і механізму утворення фаз в дифузійному шарі дозволяє цілеспрямовано керувати процесом його формування та отримувати покриття з наперед заданим фазовим складом, а отже, і властивостями, що дуже важливо при вирішенні ряду конкретних практичних задач.

1.2 Технології отримання захисних покриттів

1.2.1 Класифікація методів та способів хіміко-термічної обробки

Методи хіміко-термічної обробки у відповідності до агрегатного стану насичуючого середовища та властивостей речовин-компонентів у відповідності до класифікації наведених в роботах [151, 171, 211, 212] можна поділити на наступні: насичення з твердої, парової, газової, рідкої фази. Кожен із методів має певні особливості та забезпечує певні властивості (щільність, будову, міцність, адгезію).

Хіміко-термічну в твердому та рідкому середовищі можна проводити в повітряній контрольованої атмосфері або в вакуумі. При цьому контрольовані атмосфери, які поділяють на нейтральні, захисні та спеціальні.

Нейтральні атмосфери отримають на основі нейтральних газів або чистого азоту, при цьому вони не взаємодіють а ні зі сплавом що насичується, а ні з компонентами насичуючого середовища. Метою застосування захисних атмосфер є запобігання окислювання і зневуглецювання сплаву, який піддають насичуванню. Спеціальні атмосфери бувають зневуглецьовувальними або насичуючими, які застосовують при цементації, нітроцементації та інших процесах ХТО.

У відповідності до даних роботи [212] насичення з твердої фази можливо лише у тому випадку, коли пружність парів насичуючого елементу нижче, ніж пари металу, що насичують. При цьому насичення здійснюється контактним порошковим методом: тверді частинки порошку, що застосовується в якості насичуючого елементу (наприклад, алюміній, хром, титан тощо) знаходяться в безпосередньому контакті з поверхнею матеріалу, яку піддають насиченню (наприклад, сталь, твердий сплав, нікель тощо). В результаті спостерігається пряме перенесення речовини в місцях контакту частинок порошку насичуючого елемента з поверхнею матеріалу, що насичують при значному вкладі парової фази. Температура насичення зазвичай становить 1000-1400°С. Метод насичення з твердої фази досить простий з технологічної точки зору. Недоліком даного способу насичення є налипання частинок насичуючого елементу до поверхні, що насичують.

Насичення з парової фази [211] характеризується тим, що формування покриттів відбувається шляхом випаровування насичуючого елементу, утворенням парової фази в контейнері для насичення та конденсація парів, що утворилися і її конденсація на поверхні виробів. Пари насичуючого елементу адсорбуються на поверхні виробів, що піддають насиченню і при температурах насичення утворюють хімічні сполуки. Даний метод реалізується двома способами: контактним та безконтактним. При контактному способі випаровування металу відбувається в реакційному просторі при безпосередньому контакті оброблюваній поверхні з речовиною, якою насичують. При використанні безконтактного способу насичення випаровування металу відбувається в реакційному просторі при відсутності контакту оброблюваній поверхні з речовиною, якою насичують. Цей метод застосовують при насиченні металів та сплавів речовинами, що мають високу або низьку пружність парів насичуючих елементів. При низькій пружності парів насичення проводять за умови глибокого вакууму чи роздільного нагріву оброблюваного та насичуючого металу. Насичуючий метал при цьому нагрівають до більш високої температури, ніж матеріал, що оброблюють. Температура парофазового методу насичення зазвичай становить 1000-1450°С. Отриманні покриття мають високу якість поверхні. До недоліків даного способу нанесення слід віднести технологічну складність, пов’язану з необхідністю використання вакууму, високі температури насичення, втрату насичуючого елементу при випаровуванні.

Останнім часом набувають актуальності методи, які засновані на фізичному випаровуванні речовини в вакуумних просторах при одночасній подачі газу, який є реагентом, а саме N_2, O_2, CH_2 і ін., шари отримають шляхом фізичного осадження покриттів (Phisical vapor deposition - PVD) [2,21, 25, 45, 51, 87, 161, 211]. В результаті здійснення певних реакцій тугоплавке поєднання синтезується (типу TiC, TiN, TiCN і т.п.), яке при цьому конденсується на робочій поверхні виробів. При цьому, особливістю фізичного осадження полягає в певних принципах випару речовини, які мають різний ступень іонізації пароіонного потоку й конструктивних особливостей установок. В роботі [125] показана можливість підвищення продуктивності твердосплавних пластин за рахунок використання твердофазних інтенсифікаторів охолодження (ТІО) з міді на ТН20, ВК8, Т15К6 методом КІБ. Даний спосіб реалізується в установках “Булат-3Т”, “Пуск 79-1”, ННВ-6,6-И1 та ін. В результаті проведення процесу на протязі 25-30 хвилин при температурі 1220-1270 К насичення міді відбувається на глибину до 80 мкм. При цьому структура однорідна й дрібнозерниста. Мідь проникає в пори, тріщини й інші дефекти пластин. В процесі роботи (при температурі 1100-1300 К) мідь дифундуючи вглиб пластин формує новий шар. Відбувається масоперенос титану й вуглецю через метал з утворенням титаномідниграфітової плівки, що знижує адгезію з оброблюваним матеріалом та сприяє підвищенню стехіометрії і мікротвердості карбіду титану, підвищення зносостійкості пластин ВК8 в 1,5-2,0 рази, підвищення продуктивності на 10-25 %. Позитивні результати досліджень можна пояснити зниженням коефіцієнта тертя, зниженням теплових і силових навантажень за рахунок високої теплопровідності й антифрикційних властивостей ТІО. Розроблені в останні роки PVD методи [14, 143, 157, 195, 265] дозволяють дозволяють отримати однокомпонентні та і багатошарові покриття різної товщини. Недоліком даного способу насичення є недостатньо високу продуктивність процесу, невисоку ступень адгезії між покриттям і основою, нерівномірність покриттів по товщині, особливо для складнопрофільних поверхонь [161]. Окрім того, пристрої, які використовують для нанесення покриттів даного типу мають низьку продуктивність, висуваються досить високи вимого до кваліфікації обслуговуючого персоналу, та не завжди забезпечують стабільність за якістю покриттів. Тому подальше розповсюдження методу КІБ в нашій країні залежить від створення більш сучасних промислових устаткувань.

Насичення з рідкої фази здійснюється шляхом занурення виробів, що оброблюють в розчин насичуючого елементу [151, 211, 212, 93]. При цьому розчин може складатись із насичуючого елементу у рідкому стані або в виді хімічних сполук. У випадку коли насичуючий елемент знаходиться у зв’язаному стані у вигляді сполук, атомарний стан він набуває за рахунок протікання реакцій обмінного типу, що відбуваються на межі поділу виріб – насичуюче середовище. Наприклад, при ХТО за даним способом (Тойота-процес) використовують в розплавленому стані буру з додатками карбідоутворюючих елементів (Ti, V, Nb) [60]. Формування карбідних покриттів відбувається за рахунок взаємодії адсорбованими поверхнею перехідними металами з вуглецем основи. Температура процесу становить 800-1250ºС. Це дозволяє реалізувати безпосередньо після ХТО гартування від температури насичення широкої номенклатури інструментальних сталей. Температура насичення з рідкої фази становить 200-1250ºС. Висока якість отриманих покриттів, досить малий час насичення (1 -7 годин), можливість проведення термічної обробки безпосередньо із розчинів вказують на перспективність використання даного способу нанесення покриттів. До недоліків даного способу нанесення слід віднести нерівномірність товщини покриття, низька стійкість ванн, великій розхід метала (солей метала).

Метод насичення з газової фази засновано на отриманні насичуючого елементу в атомарному стані з хімічної сполуки при його взаємодії з нагрітою поверхнею матеріалу, що оброблюється. При цьому насичуючий елемент транспортується до поверхні, яку насичуємо у вигляді газу, а його осадження супроводжується протіканням хімічних реакцій на межі поділу газова фаза – поверхня оброблюваного матеріалу, а також в об’ємі газової фази [171, 193, 211, 212,310]. Найчастіше у якості сполук, які транспортують насичуючий елемент до поверхні є галогеніди. Температура насичення з рідкої фази становить 900-1600°С. Утворення покриттів відбувається за рахунок протікання наступних реакцій [151, 211]:

- дисоціації

$E\Gamma_m \leftrightarrow E+m/n\Gamma_n$; (1.1)

- диспропорціонування

$1/n\ E\Gamma_n \leftrightarrow m — n/mn\ E + 1/m\ E\Gamma_m$; (1.2)

- відновлення

$E\Gamma_П + n/2H_2 \leftrightarrow nH\Gamma + E$, (1.3)

- взаємодії з матеріалом, що оброблюється шляхом обміну

$E\Gamma_m + Me \leftrightarrow E + Me\Gamma_n$; (1.4)

- утворенням хімічних сполук з елементами матеріалу, що насичується або елементами газової фази (наприклад, вуглецем).

- $E\Gamma_m + Me + C \leftrightarrow EC + Me\Gamma_n$; (1.5)

де Г — галоїди*: (F, C1, Br, I); E* — насичуючий елемент*; m, n* — цілі числа.

Насичення газової фази також може бути реалізовано контактним та безконтактним способом. При контактному способі насичення вироби, що насичують, завантажують в контейнер з насичуючою сумішшю, яка складається з порошків насичуючих металів чи їх сполук, активатору та інертної добавки. Даний спосіб нанесення покриттів технологічно простий, не потребує багатовартового обладнання, забезпечує високу якість отриманих покриттів, може бути реалізовано на будь-якому підприємстві, де є термічний цех. До недоліків даного способу нанесення слід віднести високу енергоемкість та тривалість процесу насичення, незадовільна чистота поверхні виробів, обумовлена налипанням насичуючої суміші, великі витрати насичуючих компонентів. При безконтактному способі насичення вироби, що насичують знаходяться в оточенні газової фази, що містять галогеніди насичуючого елементу. При даному способі насичення процес здійснюється в спеціальних контейнерах під постійною дією газової суміші, що складається з галогені дів насичуючих металів (наприклад, $TiCl_2$, $TiC1_3$,

$CrC1_2$, $CrC1_3$, $CrC1_4$, $A1Cl_2$, A1C13 тощо), газа- відновлювача (зазвичай водню) та газу – носія (водню, азоту, окису вуглецю [151, 211, 255, 256, 258, 309]. Проте, незважаючи на високу активність насичуючого середовища, достатню продуктивність, можливість обробляти вироби складної форми даний спосіб має ряд недоліків. До недоліків даного способу нанесення слід віднести вибухонебезпечність насичуючого середовища, в склад якого входить водень, великі витрати вихідних компонентів, забруднення оточуючого середовища продуктами реакцій.

Представляє інтерес метод хімічного осадження покриттів з парогазової фази (Chemical vapor deposition, CVD) запропонований Ван - Аркелем і де Буром [2, 82, 143, 161, 178, 197, 211, 276, 309, 368]. Нанесення покриттів при цьому методі нанесення пролягає в контактному осадженні насичуючих елементів (титану, хрому, цирконію тощо) або хімічних сполук (нітридів, карбідів, карбонітридів, оксидів, боридів й ін.) з газової фази протікання гетерогенних хімічних реакцій в об'ємі цієї фази чи безпосередньо на поверхні матеріалу, що обробляється. Перевага даного методу насичення поляга в тому, що зазвичай процес осадження суміщається з процесом дифузії насичуючого елементу в основу, що сприяє кращій адгезії покриття. Зазвичай осадження CVD покриттів здійснюється у проточній суміші галогенідів, вуглеводів та газа-носія, у якості якого використовують водень чи аргон [211, 255- 258] при цьому газ-носій пропускають в реактор через галогенідну сполуку (наприклад, $CrCl_4$, $TiCl_4$, $NbCl_5$). Наприклад, утворення карбідних покриттів відбувається шляхом взаємодії атомів вуглецю та металу, які виділились при піролізі вуглецю та диспропорціювання нижчих галагенідів. Галогеніди нижчої валентності утворюються за рахунок протікання реакцій між галагенідами вищої валентності та основою або шляхом відновлення заздалегідь внесеного в реактор метала [211, 177, 203]. Процес здійснюють в інтервалі температур 950-1050°C впродовж 3-6 годин. При зміні кількості галогеніду й вуглеводню в складі газовій суміші, а також швидкості як подачі реагентів, так і температури насичення, тиску у реторті можна змінювати склад, структуру, а значить і властивості покриттів [211, 177, 203]. Значний вплив на структуру й властивості отриманих покриттів мають азоту й кисню, які присутні у газовій суміші. Наявність останніх може призводити до окрихчення покриттів та погіршення їх адгезії з основою. До недоліків даного способу нанесення слід віднести вибухонебезпечність, велику витрату вихідних реагенті, необхідністю точного регулювання кількості складової газової суміші в процесі насичення, забруднення навколишнього середовища продуктами реакцій. У зв'язку із цим в Україні і за її межами були проведені роботи, які дали можливість підтвердили здійснення процесу без додавання в реактор водню.

Одними з найперспективніших способів насичення з газової фази є способи, що розроблені в "КПІ ім.Ігоря Сікорського» [130, 139, 213-217, 241, 283, 324, 328]. Ці способи є універсальними, простими з технологічної точки зору, дозволяють отримати дифузійні покриття практично на будь-яких матеріалах, незалежно від вихідного складу вуглецю в них, уникнути утворення під шаром карбідів зневуглецьованих зон, керувати складом, структурою та властивостями дифузійних шарів. Розроблені способи дозволяють проводити в єдиному циклі в замкненому реакційному просторі два процеси: неізотермічну цементацію при введенні в склад вихідних реагентів твердих вуглецьмістких речовин та наступну дифузійну металізацію за рахунок наявних в вихідній насичуючий суміші порошків карбідоутворюючих елементів – титану, цирконію, ванадію, ніобію, хрому, чи їх суміші та активатору, в якості якого використовували чотирихлористий вуглець CCl_4 або AIF_3 .

При використанні способу [214] насичення знежирені зразки, порошок насичуючого елементу (титану, ванадію, ніобію, цирконію, хрому тощо) та вуглецьмістку речовину, завантажують в контейнери, при відсутності контакту між ними, та розміщують в реакційну камеру, яка виготовлена з нержавіючої жаростійкої сталі аустенітного класу 12Х18Н9Т.

При цьому камеру закривають кришкою, що була приварена до вставки. При досягненні герметизації створюють в реакційній камері вакуум, який сягає 10^{-1}Па, що здійснюється з використанням форвакуумного насосу. Коли в реакційній камері досягають необхідного тиску форвакуумний насос відключають та нагрівають камеру до температури хіміко-термічної обробки в електропечі. Після цього в реакційній камері знову створюють вакуумне середовище вказаного вище тиску, та в реакційний пристрій вводять необхідну кількість активатору -чотирихлористого вуглецю, що здійснюється через кран.

Охолодження реакційної камери, яка містить зразки з нанесеними покриттями проводять зовні, на повітрі.

Відповідно до отриманих даних, фазовий, хімічний склади та властивості покриттів, зокрема товщина, мікротвердість, мікрокрихкість, мікропористість і т.д.) залежать від складу насичуючої суміші, , температурно – часових умов ведення процесу хіміко- термічної обробки.

1.3 Хіміко-термічна обробка металів та сплавів

У відповідності до класифікації наведеній в роботі [151] за кількістю елементів, що використовують при насиченні всі процеси дифузійного насичення можна поділити на дві великі групи: процеси однокомпонентного та багатокомпонентного насичення.

При цьому, однокомпонентне насичення ділять на процеси насичення неметалами (цементація, азотування, борування, силіціювання, сульфідування, фосфатування) та металами (цинкування, алітування, хромування, титанування, ванадіювання, вольфрамування, молібдування, берилізація та ін. [151].

Процеси багатокомпонентного насичення ділять на процеси насичення двома і більше неметалами, двома і більше металами і одночасне насичення металами і неметалами.

Матеріали, які можна піддавати хіміко-термічній обробці, відрізняться за хімічним складом і структурою: метали, сплави, композиційні металеві матеріали, неметали.

Більшість матеріалів, що піддаються ХТО, це сплави конструкційні, використовувані для виробництва деталей машинобудування, та інструментальні – для виробництва інструменту. Порівняно невелику групу представляють спеціальні сплави (наприклад, кислотостійкі).

Серед сплавів, що піддаються ХТО, найбільш значна група – сплави на основі заліза: вуглецеві і леговані сталі, чавуни.

Сплави на не залізній основі рідше піддаються хіміко-термічній обробці.

Застосування багатьох сплавів на основі нікелю обмежено через їх низьку жаро-, кислото- і ерозійну стійкості. Для поліпшення цих характеристик нікелеві сплави піддають хромуванню [151]. Алітування підвищує жаростійкість нікелю при 1200 ° С в 2,5-3,0 рази, сплавів нікелю з титаном – у 10 – 30 разів при таких самих умовах [151].

Зносо- та жаростійкість міді підвищується в результаті алітування, титанування та берилізації [151]. В результаті берилізації, гартування і старіння підвищуються стійкість міді і латуні до зносу і мікротвердість (до Hv 250...300).

В роботах науковців В. М. Федірка, І. М. Погрелюк, О. І. Яськіва, А. Т. Пигучина наведені методи хіміко-термічної обробки титану та сплавів на його основі: карбонітрування, карбооксидування, нітридооксидування [254, 272, 371]. Недоліком цих методів є те, що для отримання зносостійких поверхневих шарів достатньої товщини необхідно проводити насичення при високих температурах за умов тривалих витримок, що зумовлює ріст зерна титану і, як наслідок, погіршення його механічних властивостей [133, 202].

В роботі [252] для покращення фізико-хімічних властивостей титанового сплаву ВТ1 запропоновано дифузійне залізнення з термоциклічною обробкою при температурі, близькій до поліморфного перетворення титану (882 °С). Данні, щодо дифузійної металізація титанових сплавів досить обмежані та носять уривчастий характер [288,296, 302].

Таким чином, технології хіміко-термічної обробки різних матеріалів, навіть при насиченні одними і тими ж елементами, можуть мати різні агрегатний стан насичуючого середовища, фізико-хімічний стан насичуючого елемента, температуру нагріву та тривалість насичення, швидкість охолодження і т.д. Це зауваження справедливе і при насиченні одного і того ж матеріалу різними елементами.

1.3.1 Однокомпонентне насичення металів та сплавів

1.3.1.1 Алітування металів та сплавів

Відповідно до даних наукових робіт [3, 16, 46, 52, 70, 97, 100, 101, 103, 105, 151, 158, 183, 254, 296] алітування проводять з метою збільшення жаростійкості, корозійної стійкості за умов атмосферної корозії та деяких агресивних середовищах.

Найбільше розповсюдження знайшли наступні способи алітування: алітування в порошкових сумішах, рідинне та газове алітування.

При алітуванні в порошкових сумішах використовують суміші з порошків алюмінію (фероалюмінію), інертних засипок та галогеновмістких активаторів. Насичення проводять за температур 800…1100 ºС протягом 4…6 год, при цьому товщина дифузійного шару складає 100…400 мкм. Дифузійний шар на залізовуглецевих сплавах складається з зони впорядкованих твердих розчинів ($FeAl$, Fe_3Al) та зони α-фази, який представляє собою твердий розчин алюмінію в залізі.

При рідинному алітуванні застосовують повне занурення виробів в розплав алюмінію (чи сплаву на його основі) та наступній витримці в результаті чого формується дифузійний шар, який складається переважно з алюмініду Fe_2Al_5. Насичення проводять за температур 700…800 ºС протягом 1…60 хв. Недоліком цього методу насичення є налипання розплаву на поверхню виробів.

Газове алітування у відповідності до даних роботи [151] проводять в металічній реторті, на одному кінці якої розташовують суміш складу (мас. %):

$$45\ \%\ Al + 45\ \%\ Al_2O_3 + 10\ \%\ NH_4Cl.$$

Суміш нагрівають до температури утворення хлоридів алюмінію (~600 ºС). На іншому кінці реторти розташовують оброблювальні деталі, які нагрівають до 900…1100 ºС. Крізь реторту неперервна продувають водень. Швидкість насичення при неконтактному газовому методі насичення значно нижче, ніж при контактному. Так, на вуглецевих сталях при температурі 900 ºС протягом 20 год формується алітований шар товщиною 150…200 мкм.

Фазовий склад отриманих алітованих шарів залежить як від способу алітування, так і від складу насичуваного середовища, режиму насичення і, в визначеній степені, від хімічного складу сталі. Тому данні по фазовому складу алітованого шару досить суперечні.

Відповідно з діаграмою стану Fe – Al [170] в дифузійному шарі можливе утворення наступних фаз: $FeAl_3$, Fe_2Al_7, Fe_2Al_5, $FeAl_2$, FeAl і Fe_3Al. Проте, в покриттях, отримати повний набір вказаних фаз ніколи не вдається[151].

В теперішній час прийнято вважати, що при всіх методах алітування, крім рідинного, при загальноприйнятих режимах насичення алітований шар складається з наступних однофазних зон (від поверхні до серцевини): зона FeAl, зона Fe_3Al, зона α-фази [151].

При насиченні в дуже активних середовищах в фазі FeAl можна спостерігати включення інтерметалідів і навіть утворення суцільної зони інтерметалідів. При алітуванні в малоактивних середовищах фаза FeAl в дифузійному шарі може бути відсутня. В випадку алітування середньо - та високовуглецевих сталей в дифузійному шарі спостерігається голчасті виділення, склад яких описується формулою Fe_3AlC_x. При алітуванні з розплаву алюмінію дифузійний шар складається переважно з алюмініду Fe_2Al_5 та має голчату будову. Голки алюмінідів обрамлені прошарком α-фази. Межа розділу дифузійного шару з основним металом – зубчаста, вона в визначеній степені схожа на межу розділу боридного шару з основою.

Поверхнева мікротвердість дифузійного шару в залежності від умов алітування змінюється від 4500 до 7500 МПа.

Насичення алюмінієм призводить до збільшення межі втомної міцності на 10 %, межі плинності - на 30 %, при цьому відносне подовження, відносне звуження зменшується у 2 рази, ударна в’язкість на 40 %. За умов алітування рідинним способом негативного впливу на втомну міцність сталі не спостерігається.

Алітування знижує межу витривалості: при товщині дифузійного шару 50 мкм – незначно, а при товщині шару 0,2 мкм – на 35…40 %. Умовна межа корозійної витривалості при товщині дифузійного шару 50 мкм збільшується більше ніж в 2 рази. В зразках з концентраторами напружень алітування збільшує умовну межу корозійної витривалості більше ніж в 2-4 рази.

Алітовані сталі добре деформується в гарячому та холодному стані. Міцність зв’язку шару з основою біля 330 МПа.

Основною властивістю алітованих сталей є висока жаростійкість. Алітування при 1000 °С протягом 8 год сталей Э12, 45 і У8 збільшує їх жаростійкість при 1000 °С порівняно з вихідним станом відповідно в 145, 140 і 65 раз. Жаростійкість сплавів 08Х27Ю5А, 08Х23Ю5А, Х13Ю4, ХН60Ю і сталі 10Х14Г14Н4Т при 800 °С, в залежності від режиму алітування, збільшується в 1,3 – 3,0 рази. Алітування збільшує жаростійкість нікелю при 1200 °С в 2,5 – 3,0 рази, титану при 900 °С в 10 раз, сплавів ніобію з 5…50 % титану в 10 раз, міді в 5 раз.

Алітовані сталі володіють гарною корозійною стійкістю в 50 % -ому водному розчині HNO_3, в парах солоної води та насиченому водному розчині пікринової кислоти (але не стійкі в розчинах H_2SO_4 і HCl). Алітування в 2,0…2,5 рази збільшує корозійну стійкість лопаток газових турбін з сталей ХН35ВТ, ХН10К, 20Х23Н18 і Х16Н25М6.

Алітування знайшло досить широкого використання в хімічній та нафтопереробній промисловості, в моторобудуванні і енергетичному машинобудуванні. Алітування в порошкових сумішах застосовують для збільшення (в 3 – 9 раз) довговічності металевих деталей термічних печей, вентиляційних труб, ящиків для цементації, чавунних колосників і решіток котлів, деталей газогенераторів тракторів і автомобілів.

Алітування в розплавленому алюмінію застосовують для збільшення жаростійкості чохлів термопар, ливарних інструментів і клапанів автомобільних двигунів, а також для збільшення корозійної стійкості сталевого листа, стрічки, проволоки, сітки.

Алітування титану та сплавів на його основі зазвичай проводять в порошкових сумішах, рідинне (в розплавленому алюмінії) та газове алітування [151]. В лабораторних умовах алітування самопоширюваним високотемпературним синтезом (СВС) [284]. В результаті алітування, не залежно від способу обробки, утворюється дифузійні шари за участю алюмініду титану Al_3Ti, який, завдяки підвищеному вмісту алюмінію, сприяє утворенню захисної плівки Al_2O_3 і, як наслідок, є стійким до високотемпературного атмосферного окислення. Однак, Al_3Ti має суттєвий недолік, а саме – підвищену крихкість, що може призвести до легкого розтріскування та подальшого відшаровування покриття [10, 27, 43, 55- 59, 66, 67, 74 - 76, 79, 86, 91, 92, 94, 102, 104, 106-111]. Для зменшення крихкості фази Al_3Ti та підвищення її властивостей, її додатково легують Cr, Nb, Si і W [10, 47, 55-59, 74, 76, 81, 91, 92, 94,108, 109, 111]. При цьому хром сприяє підвищенню пластичність фази Al_3Ti, знімаючи внутрішні термічні напруження в дифузійному шарі [10, 47, 92, 94, 111]. Тому одночасне насичення титанових сплавів двома елементами передбачає утворення більш довговічних покриттів у порівнянні з однокомпонентними, а також утворення складних шпінелей може додатково покращити жаростійкість та ерозійну стійкість металів [74, 76, 81, 109, 152].

1.3.1.2 Хромування металів та сплавів

Відповідно до даних наукових робіт хромуванню піддають вироби, які працюють в умовах зносу (в тому числі кавітаційного), ерозії при низьких і високих температурах, під напругою, при високих і кріогенних температурах, в середовищах, які визивають хімічну та електрохімічну корозію в умовах дії магнітних і електричних полів [140, 151, 152, 160, 171, 201, 208, 211, 212, 254, 264, 273, 276, 291, 327, 343, 362].

При хромуванні в порошкових середовищах насичуюче середовище складається з порошка-постачальника хрому (хром, ферохром, сплави, наприклад сормайт та оксид хрому), інертних добавок, які запобігають спіканню хромомістких часток та прилипання їх до поверхні виробів (оксид алюмінію, оксид магнію, пісок, вогнетривка глина). Газова фаза генерується в результаті взаємодії порошку хрому або ферохрому з активатором, в якості якого використовують галогеноводні (HCl, HF, HI, HBr) [151, 171, 211, 212]. Насичення проводять за температур 1000…1100 ºC протягом 4…6 год, товщина хромованого шару складає 100 мм (на армко-залізі) чи 25…30 мкм (на сталі, яка містить 0,8 мас. % C).

Для об’єктивної оцінки результатів хромування прийнято товщину дифузійного шару, яку визначають як товщину зони твердого розчину (на безвуглецевих сплавах заліза) чи товщину карбідної зони (на сталях і чавунах), так як їх товщина найбільш точно визначається металографічно.

Дякуючи високій якості виробів після хромування, відсутності технічних перешкод при проведенні процесу, економічності та можливості використання стандартного пічного обладнання описаний спосіб хромування отримав найбільш широке розповсюдження в промисловості.

Застосування металотермічного способу порошкового хромування проводять використовуючи порошкові суміші на основі оксиду хрому Cr_2O_3 з введенням в них, окрім баластної добавки (наприклад, MgO) та активатору (NH_4Cl, AlF_3, NaF та ін.), порошку-відновнику (алюміній, кремній, силікокальцій та ін.). Насичення проводять за температур 1000…1100 ºС протягом 4…8год, товщина хромованого шару на армко-залізі складає 50…100 мкм, а на евтектоїдній сталі – 15…20 мкм.

Хромування з порошків в захисних середовищах можна привести проводити за технологію ONERA-процесу. Активуючою добавкою в цьому випадку є фтори амонію NH_4F. На дно контейнера поміщають зволожений NH_4F (нейтральний чи кислий) та порошкоподібний хром, потім вироби засипають сумішшю з зерен гранульованого хрому та каоліну. Процес здійснюється в потоці водню, аміаку чи нейтральних газів при 1050…1100 ºС. При 1050 ºС на низьковуглецевій сталі за 3 год утворюється дифузійний шар товщиною 100 мкм, за 6 год при 1100 ºС – товщиною 250 мкм. Вміст хрому на поверхні перевищує 50 мас. %, а твердість хромованого шару рівна 2000 МПа.

Хромування з порошків в вакуумі можна проводити й без введення в суміші активуючих добавок. В цьому випадку використовується явище сублімації; хром випаровується при 917 ºС. Хромування в порошкових сумішах без активаторів (парофазне насичення) проводять при 1200…1400 ºС, так як при цих температурах швидкість випаровування хрому значно вище, ніж заліза. Із-за малої пружності парів хрому процес хромування в паровій фазі протікає повільно. Тому вакуумний спосіб реалізації процесу є переважним. При проведенні хромування в вакуумі швидкість його збільшується. Вакуум не тільки запобігає окисленню виробів, але й сприяє зниженню температури випаровування хрому, що інтенсифікує процес хромування. Проте, при вакуумному варіанті хромування економічна ефективність нижче, так як необхідне спеціальне дороге обладнання, крім того ще ряд недоліків обмежують вакуумне застосування: висока температура процесу, низька продуктивність, важкість обробки крупногабаритних та порожнистих деталей, нерівномірність прогріву.

Останнім часом запропонований ряд нових технологій хромування, основна мета яких – інтенсифікація процесу, підвищення його технологічності та економічної рентабельності. Вони засновуються на розробці більш активних рідких та газоподібних середовищ для хромування, вдосконаленні установок для їх реалізації, застосуванні нагріву СВЧ та ТПЧ, тліючого розряду і т.д.

Хромування в газових середовищах засновано на використанні галогенідів хрому, які в присутності водню та заліза відновлюються до елементарного хрому.

Найчастіше для цих цілей використовують дихлорид $CrCl_2$, який отримують пропусканням над нагрітим до визначеної температури хромом (ферохромом) хлору чи хлористого водню або відновленням трихлориду $CrCl_3$ воднем.

Для регулювання насичуючої здатності газового середовища до $CrCl_2$ додають інертні (аргон, азот) чи відновні гази (водень). Газове середовище можна отримати безпосередньо в робочому просторі чи в спеціальних реакторах. Можна також використовувати галогеніди хрому в готовому вигляді. Температура насичення складає 1000… 1100 ºC, час 6-8 год, товщина хромованого шару на залізі та середньовуглецевій сталі складає відповідно 100 і 30…50 мкм. Газовий метод хромування більш продуктивний, ніж інші. Тому, не дивлячись на те, що потрібно застосування спеціальної апаратури, він доволі економічний. Недоліками цього методу є: важкість обробки деталей з великим співвідношенням довжини до діаметра (товщина шару по довжині виробу виходить нерівномірною), токсичність, вибухонебезпечність та хімічна агресивність застосовуваних атмосфер.

Формування дифузійного шару при хромуванні відбувається в наслідок двох одночасно протікаючих процесів: дифузії хрому вглиб насичуваного металу та дифузії вуглецю з середини на поверхню.

При хромуванні армко-заліза чи безвуглецевих сплавів на основі заліза, дифузійний шар складається з однієї зони твердого розчину хрому в залізі або двох зон: поверхневої зони σ-фази (містить біля 50 мас. % Cr) та зони твердого розчину (α-фази). Фаза σ являє собою надструктуру FeCr (впорядкований твердий розчин) з складною тетрагональною кристалічною граткою типу β – U (а = 0,881 нм, с = 0,458 нм). На вуглецевих сталях і чавунах з поверхні формується карбідна зона, яка складається з карбідів $Cr_{23}C_6$ і Cr_7C_3. Під нею розташована проміжна зона, товщина та фазовий склад якої залежать від вмісту вуглецю в сталі.

На сталях з вмістом 0,15…0,20 мас. % вуглецю отримати суцільну карбідну зону практично не вдається. При наявності карбідної зони швидкість її росту визначається дифузією атомів хрому та зустрічною дифузією вуглецю.

Під хромованим дифузійним шаром спостерігається більш менш яскраво виражена перехідна зневуглецьована зона. Зі збільшенням вмісту вуглецю в сталі товщина проміжної та зневуглецьованої зон зменшується, при хромуванні чавунів ці зони практично відсутні.

При хромуванні заліза та сталі в середовищі, яке містить хлорид (йодид, фторид) амонію, внаслідок наявності в газовій фазі азоту та його дифузії на поверхні заліза виникає нітридна фаза складу Cr_2N, а при хромуванні сталі – карбонітридна фаза складу $Cr_2(N, C)$.

Хромувати можна вироби з любих марок сталі. Основним критерієм для попередньої оцінки структури та властивостей дифузійного шару на легованій сталі після хромування є вміст в ній вуглецю. Від цього критерію залежить структурний тип хромованого шару:

1) на поверхні низьковуглецевої легованої сталі, як правило, утворюється σ-фаза, яка надає дифузійному шару підвищену крихкість;

2) на поверхні легованої сталі з середнім та високим вмістом вуглецю (від 0,3 до 1 мас. %) утворюється суцільна зона карбідів.

Зі збільшенням вмісту вуглецю в сталі товщина карбідної зони та її мікротвердість збільшуються.

Легуючі елементи також суттєво впливають на результати хромування. Легуючі елементи, які здатні стабілізувати α-фазу, сприятливо впливають на хромованість сплаву. Елементи, які здатні стабілізувати γ-фазу, гальмують дифузію хрому та погіршують хромованість сплаву. Таким чином, ванадій, ніобій, молібден, вольфрам та хром покращують хромованість заліза й тим сильніше, ніж менше розчинність елементу в γ-фазі. Марганець та нікель, навпаки, погіршують хромованість заліза й тим значніше, чим більше їх розчинено в γ-фазі.

Вплив легуючих елементів позначається на структурі, товщині шару та перехідній зоні. На сталі з низьким та середнім вмістом вуглецю, легованою Al, Si, Mn, Nb, Cu, Mo, W, Ti і Cr, товщина проміжної зони зменшується по мірі збільшення вмісту цих елементів в сталі.

Мікротвердість поверхні армко-заліза після хромування складає 1600…2000 МПа (дифузійний шар на основі α-фази). В випадку утворення поверхневої зони σ-фази її мікротвердість підвищується до 9000 МПа.

Мікротвердість карбідної зони на сталях та чавунах складає 13000…20000 МПа (в залежності від вмісту вуглецю в сталі).

Висока поверхнева твердість хромованої сталі зумовлює її високу зносостійкість. Зносостійкість хромованої евтектоїдної сталі в умовах сухого тертя ковзання в 10 раз перевищує зносостійкість цементованої та загартованої сталі 20Х і в 1,5 рази – азотованої сталі 38Х2МЮА.

Хромована сталь відрізняється також надзвичайно високою ерозійною стійкістю та опором кавітаційному зносу. Так, ерозійна стійкість нержавіючих сталей в результаті хромування збільшується в 20 – 25 раз. Хромування значно підвищує жаростійкість як вуглецевих, так і нержавіючих сталей і сплавів. Високий вміст хрому на поверхні хромованих сталей та сплавів надає їм високий опір корозії в умовах сухої та вологої атмосфери, в морській воді, промислових водах і атмосферах, водних розчинах кислот, солей і т.д.

Дифузійні шари, що отримані при насиченні титанових сплавів хромом крихкі та мають велику кількість тріщин [171, 254, 291, 296].

Хромуванню піддають вироби, а також напівфабрикати з заліза, вуглецевих та спеціальних сталей та сплавів. Дякуючи високим властивостям, які набувають хромовані сплави, в деяких випадках можна виготовляти відповідальні деталі не з дорогих високолегованих спеціальних сплавів, а з вуглецевих сталей, піддаючи їх хромуванню. Хромування успішно застосовують, наприклад, для підвищення стійкості прес-форм лиття під тиском кольорових сплавів та полімерних матеріалів, штампів холодної та гарячої обробки тиском [171, 254, 291, 296].

1.3.1.3. Титанування металів та сплавів

Титанування [135, 140, 141, 151, 180, 181, 182, 201, 204, 211, 212, 218, 219, 221, 251, 254, 264, 324, 327, 343, 359, 362, 363] досить поширений метод поверхневого зміцнення металів та сплавів, який проводять для підвищення твердості, абразивної та корозійної стійкості металів та сплавів. Найчастіше процес титанування здійснюють з використанням порошкових сумішей, в газовій фазі, а також в розплавах солей та з використанням СВЧ в пастах.

При титануванні в порошкових сумішах насичуюче середовище складається з порошка-постачальника титану (титан, феротитан), інертних добавок (оксид алюмінію, оксид магнію, пісок, вогнетривка глина) та активаторів, в якості яких використовують галогеніди. Температура процесу складає 1000-1200 °С, час 6-10 годин.

При титануванні з нагрівом СВЧ найчастіше використовується паста, що містить в своєму складі 70 % феротитану та 30 % Na_3AlF_6. Рекомендована швидкість нагріву складає 50 град/с, температура - 1150—

1250 °C, час - 5—7 хв. При цьому глибина титанованого шару на армко-залізі складає ~70 мкм.

При титануванні з парової фази в вакуумі насичення проводять в контейнерах з полками, на які укладають титан, а між ними – вироби. Вироби слід розташовувати в безпосередній близькості від титану. Потім контейнер закривають кришкою та розміщують в муфель з зовнішнім обігрівом. При досягненні вакууму порядку $10^{-2}...10^{-3}$ Па муфель нагрівають до 950…1000 ºС та дають витримку для отримання необхідної товщини дифузійного шару.

Газове титанування проводять в газових сумішах галогенідів титану ($TiCl_4$, TiI_4, TiB_4) з воднем. Промислова технологія заснована на взаємодії титанової губки чи титанового порошку з парами чотирьоххлористого вуглецю CCl_4 при 1000 ºС та тиску ~10^{-1} Па. В результаті утворюються хлориди титану ($TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$), в яких і відбувається процес титанування. Атомарний титан утворюється за рахунок реакцій диспропорціонування хлоридів.

Структура, фазовий та хімічний склад титанованого шару залежить головним чином від хімічного складу сталі, вмісту в ній вуглецю та режиму насичення.

На поверхні заліза та низьковуглецевих сталей утворюється інтерметалідна зона $TiFe_2$ (30 мас. % Ti) та/чи TiFe (46,1 мас. % Ti), нижче якої розташовується зона твердого розчину титану в α-залізі (α-фаза). При вакуумному титануванні (при високій активності насичуваного середовища) на поверхні заліза вміст титану збільшується до 70…75 мас. % та формується зона α-титану з рідкими включеннями TiFe, далі йде інтерметалідна зона та зона α-фази.

На сталях з вмістом вуглецю вище 0,1 мас. % завжди утворюється зона карбіду TiC . На сірому чавуні при титануванні в вакуумі також утворюється карбідна зона, вміст титану в якій досягає 80…87 мас. %. Наступна за нею темна перлітна зона являє собою легований перліт з округлими включеннями графіту, потім іде зневуглецьована зона α-фази, яка межує з основою.

При титануванні як сталей, так і чавунів, дякуючи дифузії вуглецю з серцевини в карбідну зону, під титанованим шаром виникає зона часткового зневуглецювання.

Титнованні низьковуглецеві сталі мають високу корозійну стійкість в морській воді, холодній та киплячій азотній кислоті, в промислових водах та ін.

Титанування при 900…1050 ºС протягом 3…5 год різко підвищує гідроерозійну та кавітаційну стійкість сталей.

Зона карбіду титану, окрім високої корозійної стійкості, має високу твердість та зносостійкість. Мікротвердість зони карбіду TiC складає 30000…38000 МПа, а іноді досягає 40000…45000 МПа.

Титанування використовують для підвищення стійкості пуансонів і матриць згортки ролику з сталі Х12М (після ХТО стійкість на 30 % вище серійних з твердого сплаву ВК8), сухарів клапану автомобільного двигуна (підвищення стійкості в 6-10 раз). Перспективно застосування титанування для підвищення стійкості деталей в суднобудуванні та деталей, працюючих в агресивних середовищах (робочі колеса насосів), зміцнення інструменту для холодного деформування та інструменту з твердих сплавів (філь'єри, ріжучі пластини, волоки і т. д.).

1.3.1.4. Азотування металів та сплавів

Азотування це досить поширений технологічний процес в різних галузях промисловості і досить детально розглянуто в багатьох роботах [9, 13, 32, 34, 50, 127, 128, 155, 156, 191, 200, 207, 274, 312, 319, 367].

Газове азотування зазвичай проводять в атмосфері газу - аміаку при температурі процесу 495 – 565 ^{0}С. Аміак дисоціює на поверхні сталі та твердого сплаву та в результаті протікання хімічних реакцій атоми азоту адсорбуються на поверхні та дифундують вглиб насичуваного матеріалу. Проте, внаслідок того, що температури азотування досить низькі час азотування доволі тривалий і складає 10 - 130 годин в залежності від марки сталі та твердого сплаву. Глибина нітридного шару відносно мала і зазвичай менша 0,5 мм та знаходиться в межах 0,1 мм.

В роботах [319-320] розглянути питання впливу ступеня дисоціації аміаку при азотуванні на структуру і властивості нержавіючих сталей. Встановлено, що при температурі 540 ^{0}C його ступень дисоціації складає 25-35 %, що забезпечує максимальну швидкість отримання азотованого шару, якому притаманна висока твердість, зносостійкість, корозійна стійкість.

В роботі [50] наведені результати плазмового та іонного азотування. Перевагою такого різновиду азотування є більш сприятлива дифузія молекул та іонів азоту вглиб поверхні сталі та твердого сплаву під дією електричного поля. Глибина проникнення атомів азоту в матеріал контролюється дифузією та формуванням нітридів.

В роботі [9] було проведено азотування твердих сплавів в атмосфері азоту та аміаку або азоту та водню. Процес здійснювали при температурах 500- 1200^{o}C. В наслідок даного способу азотування на поверхні формується покриття, що складається з нітриду та карбонітриду титана.

Азотування сплавів на основі титану здійснювали за умов лазерного нагріву у плазмі, в соляних ваннах та з використанням газового середовища. Отримане покриття складається з двох шарів: α-твердий розчин титану, пересичений азотом та легуючими елементами та шаром на основі нітридів титану TiN, Ti_2N. В деяких випадках також було зафіксовано присутність оксидів титану [92]. Визначено [94], що кількісний вміст нітриду титану TiN зростає при збільшенні тривалості процесу азотування. Значну роль на структуру отриманих шарів також відіграє температура процесу азотування. Визначено, що за температур азотування 950 ^{0}C отримані покриття однорідні, гомогенні, за температур 1050 ^{0}C – структура неоднорідна, нерівномірна.

Встановлено [94], що азотування призводить, насамперед, до підвищення поверхневої твердості сталей по відношенню до загартованої та відпущеної сталі. Шар нітриду, що утворився є стійким за температур, що виникають в процесі тертя (вищих за 500 ^{0}C). Це обумовлює високу зносостійкість азотованих деталей, їх стійкість проти схоплення при контакті з іншими матеріалами в процесі тертя.

Процес азотування металів та сплавів, його вплив на структуру, властивості досліджено великою кількістю експериментів та наведено в роботах [9, 13, 32, 34, 50, 127, 128, 155, 156, 191, 200, 207, 274, 312, 319, 367]. Визначено, що в певних сталях азот підвищує характеристики міцності, при цьому показники пластичності дещо знижуються, або, навіть, зберігаються.

За даними робот [156, 191] вироби, що виготовлені зі сталей після азотування мають унікальні властивості: високу зносостійкість, здатність чинити опір схоплюванню, підвищену корозійну стійкість, високий опір втомі та теплостійкість. Найважливіші позитивні ознаки, що відрізняють азотування – це мала деформація і коробленя деталей. При низькотемпературній обробці сталь не зазнає фазових переходів, як це відбувається при цементації та нітроцементації. Крім того, зміцнення, що досягається при азотуванні, не пов'язане з отриманням в поверхневому шарі мартенситної структури. Тому локальне підвищення температури до ~ 600 ^{0}C в місцях контакту сполучень при терті ще не викликає місцевого знеміцнення дифузійного шару, тоді як мартенсит цементованих і нітроцементованних шарів при такому нагріві (навіть короткочасному) розпадається, і досягнуте раніше зміцнення зникає [156].

Слід зазначити, що використання процесу азотування, як одного з етапів при створенні багатошарових покриттів досить перспективний напрям хіміко-термічної обробки металів і сплавів .

1.3.2 Багатокомпонентне насичення металів та сплавів

Найбільш вагомі дослідження процесів багатокомпонентного насичення представлені в [135, 149-151, 179, 198, 208, 249, 254, 273].

Більшість досліджень виконано за результатами, отриманими експериментальним шляхом.

1.3.2.1 Хромоалітування металів та сплавів

Хромоалітування (алітохромування, алюмохромівання) проводять переважно з метою підвищення жаростійкості та ерозійної стійкості металів і сплавів [18, 28, 44, 74, 135, 151, 179, 194, 253, 263, 273, 276, 296]. Процес реалізується шляхом послідовного насичення (спочатку одним з вказаних елементів, потім іншим) або шляхом одночасного насичення двома елементами. Хромоалітування можна реалізувати всіма відомими методами та способами. Найбільше розповсюдження отримав порошковий метод хромоалітування.

Відповідно до даних роботи [151] найбільш перспективним є одночасне насичення хромом та алюмінієм в порошкових сумішах без активатору наступного складу (мас. %):

90 % хрому + 10 % алюмінію,

44 % хрому + 6 % алюмінію + 50 % інертної речовиниAl_2O_3,

67,90 % хрому + 20,40 % алюмінію + 0,06 % вуглецю + 1,64 % спеціальна лігатура.

Дві перші суміші використовують при контактному насичені, а суміш зі спеціальною лігатурою – при неконтактному способі насичення.

При насичені в порошкових сумішах з використанням активаторів використовують насичуючі суміші наступного складу (мас. %)[151]:

98,5 % (70 % Cr + 30 % Al) + 1,5 % NH_4Cl,

Рекомендований вміст алюмінію в порошкових насичуючих сумішах повинен складати від 5 до 15 мас. % алюмінію. При вмісті алюмінію менше 5 мас. процес комплексного насичення маловірогідний, практично йде тільки процес хромування, а при вмісті алюмінію більше 15 мас. % - процес алітування. Температура насичення складає 950…1100 ºС, час насичення залежить від необхідної товщини дифузійного шару [171]. На армко-залізі та низьковуглецевих сталях дифузійний шар складається ї твердого розчину хрому та алюмінію в α-залізі. Твердість такого шару невелика – 2000…3000 МПа. На середньо - та високовуглецевих сталях дифузійний шар складається з двох зон: карбідної ($(Cr,Fe)_{23}C_6$ та $(Cr,Fe)_7C_3$) та зони α-твердого розчину хрому та алюмінію в залізі. Вміст хрому на поверхні складає – 30 мас. %, алюмінію – 10 мас. %, мікротвердість – 14500…16500 МПа. Зміна фазового та хімічного складу призводить до підвищення властивостей виробів після комплексного хромоалітування. Так, зносостійкість сталі У8 після хромоалітування та стандартної термообробки (гартування та низький відпуск) за умов випробувань на зносостійкість в умовах сухого тертя - ковзання збільшується в 1,5 – 2,0 рази. Корозійна стійкість хромоалітованних вуглецевих сталей в водних розчинах неорганічних (H_2SO_4, HNO_3, HCl, H_3PO_4) та органічних (CH_3COOH) кислот збільшується порівняно з вихідною в 5 – 10 разів та більше[151]. Окрім того, хромоалітування значно підвищує жаростійкість вуглецевих та легованих сталей в інтервалі температур 800..1000 ºС.

Хромоалітування нікелевих сплавів у вакуумі виробляється в сумішах з 3—9 % А1, 41—47 % Сr і інше $A1_20_3$. При таких концентраціях алюміній з хромом утворює тверді розчини при всіх температурах. Приготуванню суміші передує випалення оксиду алюмінію при 900—1000 °С протягом 2 год. У контейнер укладаються деталі, які засипаються сумішшю, що складається з 65—80 % раніше працюючої суміші і 35—15 % свіжіше. Залежно від марки сплаву хромоалітування ведуть у вакуумних печах при температурах 1050 °С, або 1200 °С, суміщаючи його з нагрівом під гартування. Ізотермічну витримку, залежно від необхідної товщини покриття, встановлюють від 2 до 5 год. Тиск в реакційному просторі - 6,55—13,33 Па. Характерний для сплавів лопаток розподіл хрому і алюмінію по товщині покриття після вакуумного хромоалітування в суміші з 4 % А1, 46 %

Cr і інше $A1_2O_3$ приведене на рис. 1.11. Покриття завтовшки 100—120 мкм одержували на сплаві ЖС6К при 1200 °С за 4 год в суміші з 6 % А1. У зовнішній зоні покриття, основою якої є суміш фаз NiAl і Ni_3Al, були знайдені оксиди $A1_2O_3$ і включення твердого розчину на основі хрому. У внутрішній зоні знаходилися карбіди хрому і титана, а також тверді розчини на основі металів з ОЦК-граткою — μ-фаза. Фаза μ може бути на основі Co_7Mo_6 або $(Ni, Cr)_7$ $(W, Mo)_6$. Втрата захисних властивостей хромоалітованих сплавів в процесі експлуатації, найчастіше пов'язано із зменшенням концентрації алюмінію (внаслідок його окислення), а також внаслідок дифузії нікелю з основи в покриття, алюмінію з покриття в основу сплаву. Знаходячись в покритті, хром перешкоджає дифузії алюмінію. Встановлено, що після алюмохромування на нікелевих сплавах виходять більш пластичні і довговічні покриття, ніж після алітування.

Для хромоалітування корозійностійкої сталі 12Х18Н9Т застосовували газовий метод насичення [44]. Насичуюча суміш складалась з порошків феросплавів алюмінію та хрому при її вмісті 95%(50%FeA/50%FeCr) та 5%активатору, в якості якого використовували NH_4Cl. Температура процесу складала 1025 °С, час насичення - 10 годин. Отримане покриття складалося з твердого розчину хрому і алюмінію в α-залізі, з вмістом хрому і алюмінію 33,0 % і 12,0 % по масі відповідно. Загальна товщина отриманого покриття складала 280,0 мкм, мікротвердість 3,0 ГПа.

При алюмохромування титанових сплавів [179] ВТ1 і ВТЗ—1 алюмотермічним методом з суміші: [30 % $A1_20_3$ + 70 % (60 % А1 + 40 % Cr_20_8)] + 5 % $A1F_3$ одержували дифузійні покриття високої якості. Так, наприклад, на титановому сплаві ВТ1 за температур насичення 900 °С протягом 4 год одержували алюмохромовані покриття завтовшки 100—120 мкм, що містить на поверхні 20 % А1 і 5 % Cr. Отримане покриття складалось з зони сполук за участю інтерметалідів: $TiCr_2$, $TiAl_3$, TiAl та зони твердого розчину алюмінію і хрому в титані. В роботах [296, 225, 226, 294 - 295, 298] проведені дослідження сплаву ВТ6 після комплексного хромоалітування. Встановлено, що в залежності від складу насичуючої суміші, типу активатору та температурно-часових умов ведення процесу отримані покриття складаються з інтерметалідів титану, хрому та алюмінію. Так, при використанні в якості активатору NH_4Cl на поверхні сплаву ВТ6 формується дифузійне покриття наступного фазового складу: $Al_3(Ti,Cr)$, Al_3Ti, Al_2Ti AlTi, $AlTi_3$, загальною товщиною 26,5-30,0 мкм. При додаванні до насичуючої суміші комплексу активаторів $NH_4Cl+NiCl_2$,, покриття складається з $Al_8(Cr,Ti)_5$, Al_3Ti, Cr_2Ti, AlTi, фаз Лавеса $Ti(Al,Cr)_2$, $Al_3(Ti,V)$, $AlTi_3$, α-Ti(Al), загальна товщина якого складає 50,2-56,8 мкм. Збільшення кількості хрому у складі насичуючої суміші призводить до формування покриттів наступного фазового складу: AlTi, $(Ti,Cr,V)_3Al$, $AlTi_3$.Визначено, що отримані покриття сприяють підвищенню зносостійкості і жаростійкості титанового сплаву ВТ6.

Дослідження, щодо вплив хрому на будову та деякі властивості покриттів отриманих алітуванням наведені в роботі [59]. Покриття наносили на сплав TiAl-CrX, що містить хром і на сплав TiAl без вмісту останнього. Кількість хрому підвищували від 1%мас до 6% мас. Було визначено, що при алітування як сплавів TiAl-CrX незалежно від вмісту хрому в основі, так і в TiAl сплавах, отримане покриття складалось з фази Al_3Ti. Проте, в алітованих покриттях, нанесених на хроммісткі сплави відбулось подрібнення зерна, що призводило до підвищення пластичності отриманих покритті. Традиційні алітовані покриття починали вже руйнуватись при навантажені 50 г, тоді які покриття на хроммісткіх сплавах витримували навантаження до 150г [59, 47, 106]. Мікротвердість алітованих поверхневих шарів на хроммістких сплавах була нижчою, ніж на звичайних TiAl, і вплив хрому на її зменшення посилювався із збільшенням його кількості в сплаві. Жаростійкість, напроти, підвищувалась по мірі збільшення кількості хрому в основі сплаву.

Таким чином, хромоалітування рекомендують застосовувати для підвищення довговічності лопаток газових турбін, як стаціонарних, так і авіаційних.

1.3.2.2 Титаноалітування металів та сплавів

Насичення поверхневих шарів сталей одночасно титаном та алюмінієм [11, 71, 179, 185, 186, 249, 365] сприяє підвищенню їх жаростійкості, корозійної стійкості в різних агресивних середовищах.

Для титаноалітування використовують зазвичай порошки титану і алюмінію або їх феросплави Досліджене титаноалітування в пасті на основі феротитану і фероалюмінію [179]. Запропоновані металеві розплави для титаноалітування, до складу яких, окрім алюмінію і кремнію, входять кальцій, барій і стронцій (або один з цих металів) .

У порошкових сумішах елементів-дифузантів без добавок і з добавками активатора спостерігається зменшення глибини шарів із зростанням концентрації титану в суміші, що пов'язане із зниженням вмісту в суміші швидко дифундуючого елементу — алюмінію. Поступова заміна одного дифузанта іншим, приводить до зміни складу шарів стабільного фериту (у сумішах без хлористого амонію). За наявності в суміші активатора разом з α-твердим розчином титану і алюмінію в залізі утворюються також алюмідні шари. Питання про існування з'єднань в суміші (наприклад, алюмінідів титану) вимагає додаткового вивчення. Проте навіть якщо ці з'єднання і утворюються в порошковій суміші, то не значно змінюють активність суміші.

Титаноалітовані шари на різних металах і сплавах можуть бути отримані при використанні порошкових сумішей алюмінію і окисли титану, в яких вміст алюмінію більше необхідного для повного відновлення TiO_2.

При вмісті алюмінію в суміші до 30% на поверхні заліза і сталей формуються титановані шари. Дифузійний шар на армко-залізі складається з двох зон — титаніду Fe_2Ti і α - твердого розчину титану в залізі стовпчастої будови. На вуглецевих сталях формується шар карбіду титану TiC. З підвищенням концентрації алюмінію в суміші до 30 % глибина титанованих шарів на залізі неперервно збільшується, на сталі У8 практично не змінюється.

При вмісті алюмінію в суміші 30—50 % на залізі і сталях утворюються двокомпонентні титаноалітовані шари, глибина яких на вуглецевих сталях збільшується з підвищенням змісту алюмінію в суміші.

На поверхні армко-заліза, сталей 45 і У8 дифузійний шар складається із зони алюмініду Fe_2Al_5, легованого титаном, з дрібнодисперсними включеннями алюмініду TiAl, під якою розташовуються зони, впорядкованих твердих розчинів FeAl і Fe_3Al, легованих титаном, з дрібнодисперсними включеннями Ti_3Al, і α - твердого розчину титану і алюмінію в залізі. Концентрація титану і алюмінію на поверхні титаноалітованої сталі 45 складала 28,9 і 37,3% відповідно. Наявність шару, на основі α - твердого розчину значно погіршує властивості отриманих покриттів в умовах тертя – ковзання, що обумовлено продавлюванням і руйнування поверхневих шарів покриття.

Результати випробувань титаноалітованих шарів на жаростійкість свідчать про те, що одночасне насичення заліза і вуглецевих сталей титаном і алюмінієм з метою підвищення їх стійкості проти окислення при високих температурах не має переваги перед чистим алітуванням. Титаноалітовані шари мали меншу глибину і окислювалися з декілька більшою швидкістю, чим алітовані.

В той же час слідує відзначити, що титаноалітовані шари па всіх досліджених сталях мали глибину в 1,5—2 рази більшу, ніж алітовані. Тому можна чекати, що при триваліших випробуваннях покриття Ti – Al матимуть кращу жаростійкість в порівнянні з алітованими.

Титаноалітовані шари, отримані на сталі У8 в алюмінотермічних сумішах, мають зносостійкість при сухому терті ковзанні в два рази вище, ніж сталь У8 в загартованому і низко відпущеному стані. Крім того, вони володіють підвищеною стійкістю в розчинах NaCl, HNO_3 і CH_3COOH.

Г. В. Земськов із співробітниками [179, 365] досліджували титаноалітування нікелевого сплаву ЖС6К в порошкових сумішах елементів. Насичення проводили в контейнерах з плавкими затворами при 850—1100 °С. Як активатор застосовували хлористий амоній. Сумісне насичення сплаву ЖС6К титаном і алюмінієм відбувається в сумішах із змістом титану 35—95%. При вмісті титану в суміші менше 35% відбувається переважно алітування, при вмісті титану більше 95% — насичення титаном. Глибина дифузійних шарів плавно зменшується при підвищенні вмісту титану в суміші. Автори рекомендують проводити титаноалітування при 900 °С протягом 10—15 годин в порошковій суміші, що містить 60—80% Ті. У поверхневих шарах сплаву ЖС6К виявлені фази на основі з'єднань. $TiA1_3$ і Ni_3A1.

Для насичення жароміцних сплавів на нікелевій основі запропонована порошкоподібна суміш, що складається з 50—70% Ті, 20—48%.А1 і 0,5—9% зв'язаного вуглецю. При короткочасних випробуваннях титаноалітовані шари на сплаві ЖС6К (насичення в алюмінотермічних сумішах) перевершують алітовані, при тривалих випробуваннях (150 годин) поступаються їм по жаростійкості. Обробка никельхромових сплавів в порошковій суміші, що містить 15% Ті і 6% А1, в середовищі інертного газу затрудняє розвиток міжкристалічної корозії і покращує опір термічному удару.

Приведені вище дані свідчать про недостатнє вивчення процесу титаноалітування металів і сплавів і властивостей дифузійних титаноалітованих шарів. Представляє інтерес здатність сталей після сумісного насичення титаном і алюмінієм протистояти окисленню при високих температурах і в різних агресивних середовищах при підвищеній зносостійкості. Можливо, титаноалітовані покриття на сталях знайдуть застосування при роботі в окислювальній атмосфері, в парах тертя [179].

Наразі, досить широко використовуються комплексні методи нанесення покриттів. Ці методи поєднують кілька способів поверхневої модифікації, наприклад, процес азотування з наступним титануванням, титаноалітуванням методами ХТО [12, 30]; методом фізичного осадження на поверхню шару TiN з наступним титануванням методом ХТО [198]. При цьому одночасне насичення сталей У8А, 9ХС титаном та алюмінієм призводить до формуванням дифузійних шарів, що складається з карбіду титану TiC та зони твердого розчину $Fe_{\alpha}(Al)$, який примикає до основи. Мікротвердість зони твердого розчину $Fe_{\alpha}(Al)$ на сталі У8А не перевищує 1,9 – 2,6 ГПа, зони карбіду титану TiC складає 30,0-35,0ГПа. Наявність шару на основі твердого розчину під покриттям значно погіршує властивості отриманих покриттів в умовах тертя ковзання – шар карбіду титану буде продавлюватись і руйнуватись. Жаростійкість отриманого покриття лише незначно перевищує жаростійкість покриття, отриманого при титануванні.

1.3.2.3 Хромотитаноалітування металів та сплавів

Також одним із способів підвищення жаростійкості і корозійної стійкості в різних агресивних середовищах, є спільне насичення металів і сплавів хромом, титаном і алюмінієм [24 - 26].

Достатньо вивчений алюмотермічний метод хромотитаноалітування. Постачальником активних атомів хрому і титану в даних сумішах служать їх оксиди, активних атомів алюмінію - чистий алюміній. Останній додається насичуючу суміш у великих кількостях - це необхідно для повного відновлення оксидів хрому та титану Cr_2O_3 і TiO_2 [249]. Можливо також, що насичення можна проводити з порошків чистих металів. Визначено, що з підвищенням вмісту оксиду титану і зниженням вмісту оксиду хрому глибина покриття збільшується і при 30 – 40 % TiO_2 максимум. Подальше підвищення вмісту оксиду титану TiO_2 призводить до зменшення як на технічному залізі, так і на вуглецевій сталі У8. Останнє, вірогідніше за все, пов'язано з утворенням в суміші і частково в шарі хімічної сполуки Cr_2Ti. Для практичного застосування запропонована суміш наступного складу: 95% {40% Al_2O_3 + 60% [45% Al + 55% (70% Cr_2O_3 + 30% TiO_2)]}+5% AlF_3.

Фазовий склад дифузійних покриттів на залізі і вуглецевих сталях після хромотитаноалітування алюмінотермічним методом однаковий (наявні відмінності носять суто кількісний характер). На поверхні зразків утворюється алюмінід Fe_2Al_5, який легований хромом і титаном, в якому спостерігаються виділення хімічної сполуки Cr_2Ti. Твердість поверхневих шарів збільшується з підвищенням вмісту вуглецю від 680МПа на технічному залізі до 735 МПа на сталі У8. За глибиною вказаної фази вона плавно зменшується до 635 МПа. Під алюмінідом Fe_2Al_5 розміщена зона надструктур FeAl і Fe_3Al, легованих хромом і титаном, з дрібнодисперсними виділеннями Cr_2Ti. На межі з основним металом розташований твердий розчин насичуючих елементів (хрому, титану, алюмінію) в α-залізі. Зона, на основі твердого розчину має змінну мікротвердість, яка плавно знижується по направленню до серцевини з 555 до 190 МПа.

Механічні властивості хромотитаноалітованих середньо вуглецевих сталей в стані нормалізації з послідуючим покращенням трохи нижче, ніж тої самої сталі, яка не піддавалася хіміко-термічній обробці. Міцнісні характеристики сталі 45 стані покращення в результаті хромотитноалітування знижуються на 8-10%. Корозійну стійкість в більшості досліджуваних реагентів, виключаючи 10%-ву нітратну кислоту, хромотитаноалітований шар не підвищує. Проте, хромотитаноалітований шар на вуглецевих сталях значно підвищує жаростійкість при 1000°С.

1 .4. Загальні уявлення про бар’єрні покриття

Важливою характеристикою захисних покриттів є їх термічна стабільність – здатність зберігати свій хімічний склад та фізико-механічні властивості на протязі тривалого часу за умов підвищених температур[370].

Відповідно, до даних робот [137, 278, 281, 370] запобігти розчиненню покриттів при високих температурах експлуатації або звести цей процес до мінімуму можна шляхом створення бар'єру для дифузії, якщо не для всіх, то хоча б для тих компонентів, дифузії яких в даному випадку небажана. Практичне розв'язання цього завдання полягає у формуванні між покриттям і основою проміжного шару за рахунок нанесення додаткового шару ззовні.

При виборі матеріалу бар'єрного шару необхідно враховувати фізичні і фізико-хімічні властивості покриття, основи і проміжного шару, від яких залежить ефективність бар'єрної захисту, такі як співвідношення коефіцієнтів термічного розширення, кристалографічної відповідність решіток покриття - проміжний шар і покриття - основа, характер хімічного зв'язку на міжфазних межах та реакційну здатність контактуючих речовин [137]. Реакційну здатність речовин багато авторів пов'язують з розмірами атомних радіусів, валентністю, іонізаційним потенціалом, донорно-акцепторними властивостями і т.д. Однак всі перераховані властивості є наслідком певної електронної будови, тому аналіз реакційної здатності речовин доцільно проводити в першу чергу з урахуванням саме цієї обставини.

У ряді робіт [139, 173, 278, 281, 306] розглянуті закономірності реакційної дифузії твердофазових взаємодії в тугоплавких матеріалах, виходячи з моделі конфігураційної локалізації валентних електронів. У цих роботах показано, що процеси фізико-хімічної взаємодії спрямовані на утворення енергетично стійких (стабільних) електронних конфігурацій між атомами речовин контактуючої пари і що з ростом ймовірності утворення таких стабільних електронних конфігурацій взаємодії між речовин полегшується, зростають коефіцієнти дифузії і зменшується енергія активації. З іншого боку, в разі контакту двох речовин з високою статистичною вагою стабільних в енергетичному відношенні електронних конфігурацій взаємодія істотно послаблюється, а в ряді випадків відсутня зовсім. З урахуванням цієї обставини можна підійти до вирішення проблеми створення дифузійної бар'єрної захисту.

В роботі [162] наведено, що підвищення зносостійкості деталей може бути досягнуто в результаті дії наступних факторів : на поверхні формується бар'єрний шар, який перешкоджає дифузійному перерозподілу як елементів в покритті, так і при взаємодії покриття з контактуючим матеріалом. Останнє призводить до зменшення налипання в умовах тертя; збільшується поверхнева мікротвердість, що призводить до підвищення абразивної зносостійкості. Окрім того, наявність бар'єрних шарів, повинно гальмувати небажаний дифузійний перерозподіл елементів покриття при їх експлуатації. Також, сполуки, з яких складається бар'єрний шар можуть виконувати при експлуатації певні захисні функції [330].

В роботі [306] при дослідженні взаємодії карбідів цирконію і ніобію з тугоплавкими металами (ніобієм, танталом, молібденом і вольфрамом) було встановлено, що розчинення карбідних покриттів відбувається в результаті дифузії вуглецю з покриття в підкладку і утворення в ній нового карбідного шару на основі металу підкладки Для запобігання цього процесу можна створити на металі підкладки прошарок з ренію - металу, що має в ізольованому стані стійку конфігурацію зовнішньої електронної оболонки d^5s^2. Реній, як відомо, не утворює карбіди, однак, він може розчиняти 2,0 або 4.5 ат.% вуглецю при 2000 ° (дані різних авторів), однак, з огляду на те , що вуглець в карбіді знаходиться в зв'язаному стані, можна очікувати, що взаємодія карбідного покриття з підкладкою через ренієвий прошарок буде незначною.

В роботі [80] проведено підбір дифузійних бар'єрів, що сприяють більш ефективному використанню танталу і ніобію в окислювальних середовищах.

Вивчена взаємна дифузія танталу і ніобію з 17 тугоплавкими металами і показано, що вольфрам і реній є кращими бар'єрними матеріалами для танталу і ніобію.

Для запобігання взаємодії речовини покриття з основою можна спробувати наносити на основу проміжне покриття, що забезпечує максимальну стабільність електронних конфігурації основи і найменшу концентрацію електронів в проміжному шарі, що утворюється, зовнішня частина якого повинна зберігати здатність утримування шару покриття. Таку властивість має, наприклад, бор, який має в ізольованому стані конфігурацію електронів s^2p і прагне шляхом захоплення частини нелокалізованих валентних електронів металу до добудови до стійких sp_3 - конфігурацій, характерних для вуглецю. Тому попереднє борування підкладки може привести до різкого зниження дифузії вуглецю і запобігти розчинення карбідних покриттів. При нанесенні покриттів з тугоплавких сполук за наведеною технологією [137] в ряді випадків доводилося застосовувати бар'єрні шари. Без застосування бар'єрного шару не вдавалося, наприклад, отримати боридні покриття, так як одночасно з бором в метал дифундує вуглець підкладки, утворюючи при цьому карбід. При попередньому боруванні графіту, утворювався тонкий шар карбіду бору, практично виключало подальшу взаємодію боридних покриттів з графітом як в процесі нанесення, так і в процесі експлуатації.

Боридні покриття є активним бар'єрним захистом для тугоплавких металів від взаємодії з вуглецевмісними середовищами. Так, наприклад, вищі бориди танталу і ніобію не взаємодіють з графітом до появи евтектик - температури 2400 ° і 2300 ° для танталу і ніобію відповідно. Однак, застосування боридних шарів TaB_2 і NbB_2 як бар'єрних обмежується температурами початку їх взаємодії з металевою підкладкою (приблизно 1800°), оскільки в результаті такої взаємодії утворюються нижчі бориди TaB і NbB, нестійкі в вуглецевмісних середовищах.

В роботі [214] боровані та боросиліційовані шари в якості бар’єрного шару були запропоновані для гальмування процесу дифузійного розчинення покриттів на основі дисиліцидів W, Mo, Nb. Серед безкисневих тугоплавких з’єднань саме бориди на основі тугоплавких металів найбільш близькі за структурою і властивостями до силіцидів. Крім того, вони найменш реакційно здатні по відношенню до тугоплавких металів. Застосування боридного бар’єрного шару може суттєво збільшити термін придатності дисиліцидних жаростійких покриттів на W, Mo, Nb за рахунок уповільнення процесу їх розчинення в металевій основі.

Поряд з проблемою дифузійного бар'єрного захисту проміжні шари мають важливе значення і з точки зору підвищення міцності зчеплення покриття з підкладкою.

Таким чином, при розробці технології нанесення покриттів і при виборі температурного режиму експлуатації необхідно брати до уваги температуру початку реакцій між речовиною покриття і підкладкою, яку можна розрахувати на основі термодинамічних даних або визначити експериментально.

Перспективними для нанесення покриттів є комбіновані методи, наприклад металізація з рідкої фази з наступним дифузійним насиченням, так як при цьому утворюються сприятливі умови для виконання основних вимог, що пред'являються до покриттів: висока міцність зчеплення і сумісність з підкладкою[137].

Відповідно до даних [31, 99, 281] використання дифузійних бар'єрних шарів забезпечує уповільнення взаємодифузії між матеріалом покриття і захищається сплавом- підкладкою. Так, нанесення жаростійких алюмінідних покриттів на поверхню нікелевих жароміцних сталей необхідно гальмувати дифузію алюмінію з покриття та елементів основи сплаву (в першу чергу таких як Ta, W, Ti, Mo, Re, які знижують жаростійкість, корозійну стійкість і можуть утворювати окрихкуючі фази) [31, 99, 196]. В якості бар’єрних шарів використовують матеріали, що забезпечують: уповільнення дифузії алюмінію та інших елементів між покриттям і жароміцних сплавом; збереження відносної стабільності при високій температурі протягом тривалого часу; хорошу термомеханічну сумісність з жароміцних сплавом і покриттям; відносно невисоку вартість як самих матеріалів, так і технології їх нанесення. В якості бар’єрних шарів у вигляді бар'єрного шару на жаростійких сплавах отримали покриття з карбідів на основі Cr, Ti, Nb, а також шари, що містять тугоплавкі метали (W, Re, Ta) [147-149]. Для нанесення подібних бар'єрних шарів в даний час використовують фізичні і хімічні методи осадження покриття і при цьому операція нанесення жаростійкого покриття на бар'єрний шар є окремим технологічним процесом, що збільшує час і вартість процесу нанесення покриття [15, 31, 88, 99, 126, 196, 370]. Більш кращим варіантом є поєднання процесу нанесення бар'єрних шарів і багатошарового жаростійкого покриття в одному технологічному циклі [72, 370]. Випарники сучасних електронно-променевих установок дозволяють випаровувати і осаджувати різні комбінації органічних і неорганічних матеріалів в одному технологічному циклі, при цьому забезпечується можливість синтезу на поверхні підкладки бар'єрного шару заданого складу і структури [259, 369, 370].

В роботі [369] показана можливість отримання бар’єрних покриттів шляхом випаровування органічної сполуки антрацену $C_{14}H_{10}$ (температура плавлення 218°C). Цей вуглеводень повністю розкладається при нагріванні і випаровуванні, осідаючи на поверхню підкладки у вигляді тонкого шару вуглецю, який після осадження жаростійкого шару і подальшої термічної обробки взаємодіє з карбідоутворюючими елементами жароміцного сплаву, утворюючи дифузний бар'єрний шар (зону) з карбідів типу $Me_x C_y$. У роботі [138] досліджували структуру і властивості жаростійких покриттів NiAl і NiAl / ZrO_2 -8% Y_2O_3, бар’єрні шари на основі карбідів, отримані на поверхні жароміцного сплаву шляхом випаровування антрацену і хрому / антрацену в одному технологічному циклі нанесення покриття способом електроннопроменевого випаровування і конденсації в вакуумі (EB-PVD). Встановлено, що уповільнення взаємодифузії основних хімічних елементів в системі жароміцний сплав-покриття NiAl відбувається за рахунок формування прошарку товщиною близько 5 мкм із збільшеною кількістю переважно карбідів вольфраму (у разі осадження шару вуглецю) і карбідів хрому $Cr_{23}C_6$. Встановлено, що нанесення бар'єрних шарів з вуглецю на зразки з жароміцного сплаву CMSX-4 дозволяє: залишити вміст алюмінію в шарі NiAl товщиною 40 мкм на рівні 18,6 ... 19,0% після 300 ч відпалу на повітрі при 1080 ^{o} C, в той час як вміст алюмінію в шарі NiAl на зразку без бар'єрних шарів зменшується на 1,0 ... 1,2%. При цьому рівні вмісту W, Ta, Re в шарі NiAl в покритті з дифузійним бар'єрним шаром знижуються на 1,5 ... 2,0%; уповільнити швидкість росту розміру зерен алюмінідами нікелю у зовнішній дифузійної зоні в процесі високотемпературної витримки в 2,5 -3 рази; підвищити довговічність конденсаційних термобар'єрних покриттів NiAl / ZrO_2 - 8% Y_2O_3 на 25%. Нанесення бар'єрних шарів не призводить до погіршення адгезії покриттів.

В роботі [5] зазначено позитивний вплив шару на основі нікелю в якості бар'єру. Останній сповільнює процес деградації алітованого шару на сталі 45 при високих температурах. Деградація та розчинення алітованого шару супроводжується зменшенням мікротвердості останнього, особливо інтенсивно в поверхневих шарах покриття. Більш висока стабільність покриттів отриманих шляхом алітування за умов наявності нікелевого бар'єрного шару, насамперед, пов'язано з утворенням в дифузійному шарі упорядкованих сполук, які гальмують дифузійні процеси.

Значна кількість робіт присвячена підвищенню жаростійкості лопаток та деталей газотурбін виготовлених із жароміцних нікелевих сплавів[136, 162, 187, 188, 261, 330]. В роботі [136, 162, 187, 188, 260, 261, 330] розглянуті процеси отримання бар'єрних шарів на основі ренію чи карбідів тугоплавких елементів жароміцного сплаву з використанням метода порошкового дифузійного насичення для наступного нанесення дифузійного алітованого покриття з метою захисту поверхні реній, реній-рутеній містких жароміцних сплавів. Встановлено, що бар'єрний шар перешкоджає утворенню при тривалій високотемпературній витримці вторинної реакційної зони під жаростійким покриттям, яка знеміцнює сплав. Зазначено, що для підвищення термічної стабільності жаростійких покриттів та збереження характеристик міцності безвуглецевих жаростійких сплавів необхідно розробка спеціальних бар'єрних шарів, які перешкоджають виникненню та розвитку вторинної реакційної зони. З метою отримання бар'єрного шару для алітованого жаростійкого покриття були запропоновані процеси дифузійного насичення поверхні безвуглецевих жароміцних сплавів ренієм, ренієм сумісно з вуглецем та ітрієм, а також вуглецем.

В роботі [262] для захисту титанового сплаву ВТ14 від окислення розглядались багатошарові покриття, що містять бар'єрний шар, який відокремлює сплав на основі титану від жаростійкого покриття системи Ni-Co-Cr-Al-Y. В якості бар'єрного шару використовувались покриття на основі оксиду та карбіду титану. Встановлено, що покриття TiO-жаростійке покриття має більшу термічну стабільність , так як бар'єрний шар на основі карбіду титану в покритті TiC-жаростійке покриття окислюється та перетворюється в TiO.

В роботі [145] наведені принципи створення багатофункціональних захисних покриттів для різального інструменту. Запропонована високоміцна композиційна кераміка з наноструктурованим покриттям, яка дозволяє підвищити стійкість різального інструменту з покриттями до 2-3 разів у порівнянні зі стійкістю інструмента без покриття. При розробці композиційних інструментальних матеріалів найбільш перспективною є концепція багатошарової архітектури покриття, яка дозволить вирішити сукупність суперечливих функцій композиційного матеріалу, пов'язаних з необхідністю забезпечення достатньої міцної адгезії на кордонах «покриття - інструментальний матеріалами» при одночасному забезпечення максимальної фізико-хімічної пасивності на межі поділу «покриття – матеріал, що обробляється». Відповідно до прийнятої концепції архітектуру багатошарових композиційних покриттів найдоцільніше базувати на основі трьохелементної системи, що включає адгезійний підшар, проміжний шар і зносостійкий шар. Адгезійний шар повинен мати максимальну кристалохімічною сумісність та забезпечувати міцну адгезію з матеріалом субстрату (адгезійні функції). Перехідний шар повинен блокувати теплові потоки від фрикційних джерел тепла в субстрат і інтердифузію між інструментальним і оброблюваних матеріалами (бар'єрні функції). Зносостійкий шар повинен мати мінімальну сумісність кристалохімічних властивостей з матеріалом субстрату, підвищену твердість щодо оброблюваного матеріалу, максимальну опірність макро- і мікро руйнування (зношування) при термомеханічних напружених, що виникають при різанні. Кожен з шарів багатошарових композиційних покриттів може мати багатошарову структуру, що підвищує його опірність крихкому руйнуванню. Для формування багатошарових композиційних покриттів використовували установку ВІТ-2 розробки МГТУ «СТАНКИН» - НПК «ЕКОТЕК», яка дозволяє реалізовувати інноваційні процеси вакуумно-дугового осадження (ФВДО) [144-147]. В якості бар’єрних шарів було запропоновано використання наступних сполук: [145-147]: β-C> MoS_2> $(Mo,Ti)S_x$> $Mex(JO_3)y$> AlN>Al_2O_3 (Ti,Al)N> AlN-CrN.

В роботі [172] сформульовані принципи прогнозованого формування структури та фазового складу покриттів на поверхні корозійностійких сталей, шляхом скерування потоків сегрегованих до поверхні сталі елементів (Ti, Cr) і елементів (V, Mo, Nb, Cr, Zr, Si, B, N), транспортованих у зону реакційної дифузії або через розплав Li17Pb83, або модифікованих у поверхню, попередньо оплавлену висококонцентрованими потоками енергії. Встановлено оптимальні режими обраних методів інженерії поверхні (лазерне, плазмове оброблення) для створення на корозійностійких сталях та сплавах системи ванадій - хром-титан бар’єрних шарів, які уповільнюють деградацію їх структури та властивостей у розплавах Pb і Li17Pb83. Розвинуто уявлення відносно ролі структуроутворення із рідиннометалевого стану на властивості поверхневих шарів. Визначено ознаки будови захисних бар’єрних шарів, а саме покриттів з високою корозійно-механічною стійкістю у розплавах Pb і Li17Pb83. Показано, що бар’єрний ефект забезпечує дисперговaна мікроструктура однорідних, гомогенних високолегованих твердих розчинів з комірковою дислокаційною будовою, які зміцнені включеннями вторинних фаз. Визначено, що бар’єрний ефект отриманих покриттів по-перше гальмує розвиток деструктивних процесів у поверхневих шарах досліджуваних матеріалів, по друге, зменшує шкідливий вплив технологічних домішок які містяться у розплаві - O, N, H.

1.5. Висновки до першого розділу:

Наразі на Україні та за кордоном проводяться інтенсивний пошук нових методів та технологій поверхневого зміцнення матеріалів, що відображено у великій кількості наукових робіт вчених, присвяченій цій тематиці: Борисова А.Л., Бурикіна А.Л., Будиновский С.А., Верещака А.С. , С. В. Гурин, Дюрягіна З.А., Калахан В.І, С.А.Мубояджан, Погрелюк І. М., Похмурський В.І., Середа Б.П., Чернега С.М., Хижяк В.Г, Федірко Н.В., Chen, C. Leyensa , J.-W. van Liereb, M. Petersa, W.A. Kayssera Lee J.K. Zhoua C. A Jung Hwan Gyo; Pe´rez F. J. та багато інших. Внесок в матеріалознавство вітчизняних та закордонних вчених значний, але напрацювання в цій галузі потребують продовження, доповнення, вдосконалення. Значна кількість робот стосується нанесення покриттів на сталі, жароміцні сплави та титанові сплави з метою підвищення їх жаростійкості, корозійної стійкості, зносостійкості. Певна кількість робот стосувалася отримання захисних покриттів з бар’єрним шаром.

Таким чином науковий напрямок, за яким ведуться дослідження можна вважати актуальним.

1. Змінюючи шляхом отримання дифузійних покриттів хімічний, фазовий склад, структуру поверхні матеріалів, можливо істотно покращити її важливі експлуатаційні властивості: твердість, міцність, зносостійкість, жаростійкість, корозійну стійкість та інше. Внаслідок такої обробки на виробах може формуватися градієнтна структура, яка буде поєднувати задані властивості поверхні з необхідними властивостями матеріалу підкладки. Вибір комплексу «матеріал підкладки – покриття» буде залежати як від необхідних умов експлуатації виробів так і від вимог до їх фізико-хімічних властивостей.

2.Визначено, що підвищенню жаростійкості сприяють формування на поверхні металів дифузійних шарів на основі алюмінію та хрому- металів які мають високу термодинамічну активність та утворюють поверхні захисні пасивуючі плівки оксидів Cr_2O_3, $A1_2O_3$. Високу зносостійкість твердість твердість забезпечують шари на основі карбідів, нітридів перехідних металів TiC, TiN, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$; стійкість до лунко утворення – шари TiC, TiN завдяки низькому коефіцієнту тертя цих сполук в парі зі сталлю, а також присутності при різанні оксиду TiO_2, який виконує роль сухого мастила.

3.Запобігти деградації покриттів при високих температурах експлуатації або звести цей процес до мінімуму можна шляхом створення бар'єрного шару для дифузії, якщо не для всіх, то хоча б для тих компонентів, дифузії яких в даному випадку небажана. Практичне розв'язання цього завдання полягає у формуванні між покриттям і основою бар'єрного шару.

4.Підвищення зносостійкості деталей також може бути досягнуто в результаті формування на поверхні бар’єрних шарів, які перешкоджають дифузійному перерозподілу як елементів в покритті, так і при взаємодії покриття з контактуючим матеріалом. Останнє призводить до зменшення налипання в умовах тертя; збільшується поверхнева мікротвердість, що призводить до підвищення абразивної зносостійкості.

Розділ 2

Матеріали і методика дослідження

При виконанні дисертаційної роботи автором були використані відомі методи сучасного матеріалознавства: мікроструктурний, дюрометричний, рентгеноструктурний, мікрорентгеноспектральний. Для оцінки фізико-хімічних умов ХТО, процесів окислення, процесів зношування матеріалів за умов високих температур будуть використані пакети прикладних програм «Астра» та HSC-Chemical, версія 6,0.

Окрім вищенаведених, в роботі були проведені випробування на зносостійкість зразків з покриттями та у вихідному стані (при терті в вільному і закріпленому абразиві, багатогранних неперетачуваних твердосплавних пластин в умовах різання). Жаростійстійкість та корозійну стійкість матеріалів оцінювали масометричним методом. Електрохімічні дослідження виконували вольтамперометричним методам.

2.1 Матеріали дослідження

Для вирішення задач, які були поставлені у даній дисертаційній роботі, в якості матеріалу підкладки було обрано широкий спектр інструментальних та конструкційних матеріалів. Покриття наносили на вуглецеві, леговані сталі та твердий сплав ВК8, титановий сплав ВТ6. Хімічний склад матеріалів основи наведено в таблицях 2.1 - 2.4 відповідно [163, 285, 302, 303, 313].

Таблиця 2.1 - Хімічний склад сталей (ГОСТ 19807 – 91) [163, 285, 302].

Матеріал основи	Вміст елементів, % (мас.)								
	C	Si	Mn	Cr	S	P	Cu	Ni	Ti	Fe
У8А	0,81	0,26	0,20	0,20	≤0,018	≤0,025	≤0,20	≤0,20		Решта
9ХС	~0,9	1,2	0,3	0,95	≤0,018	≤0,025	≤0,20	≤0,20	≤0,20	Решта

Таблиця 2.2 - Хімічний склад твердого сплаву ВК8 (ГОСТ 19807 – 91) [303].

Сплав	Вміст компонентів, % (мас.)				
	WC	TiC	Co	Ni	Mo
ВК8	92	-	8	-	-

Таблиця 2.3 – Хімічний склад титанового сплаву ВТ6 (ГОСТ 19807 – 91) [313].

Сплав	Вміст хімічних елементів, мас.%							
	Ti	Al	V	Fe	C	O	H	N
ВТ6	89,05	6,18	4,76	-	-	-	-	-

Зразки досліджуваних марок сталей, титанового сплаву отримували шляхом механічної обробки (фрезерування, шліфування, поліровка). Вихідні зразки твердого сплаву отримували методом порошкової металургії. Перед нанесенням покриттів зразки, що досліджували піддавали знежиренню в етиловому спирті або ацетоні.

Геометричні розміри зразків, що використовували при дослідженнях в даній дисертаційній роботі представлені в табл. 2.4.

При азотуванні в якості вихідних реагентів використовували аміак; при проведенні процесу дифузійній металізації використовували порошки насичуючих елементів, а саме: порошок титану крупність 100-300 мкм; порошок хрому крупністю 160-200мкм, порошок алюмінію крупністю 150-300мкм. Хімічна чистота вихідних реагентів порошків складала 95% і вище. В якості активатору використовували чотирихлористий вуглець (CCl_4) (ГОСТ 20288-74) [36] або NH_4Cl(ГОСТ 3773-72) [40] . Для запобігання спікання порошків при проведенні дифузійній металізації контактним порошковим методом використовували інертну засипку Al_2O_3 (ГОСТ 8136-

85) [37]. Для підвищення навуглецьовуючої здатності насичуючого середовища при металізації додавали деревне вугілля(ГОСТ 7657-84) [39].

Таблиця 2.4 – Вимоги, до розмірів досліджуваних зразків

Метод дослідження	Вид зразка	Розмір, мм
Мікроструктурний, дюрометричний аналізи	Шліф	5 × 10 × 15
Рентгенофазовий аналіз	Паралелепіпед	4 × 8 × 12
Корозійне випробування	Шайба, Пластинка	Ø 14, *l* = 5 20×20
Електрохімічне випробування	Пластинка	10 × 60
Зносостійкі випробування	Циліндричний	10х15

2.2. Методика нанесення покриттів

Азотували проводили в шахтній печі за температури 540 ^{0}C на протязі 20 годин в середовищі аміаку. При цьому ступень дисоціації аміаку складала 25-35%.

Нітриди TiN отримували методом фізичного осадження використовували установку ВУ1Б [15] з титановим катодом з наступними параметрами обробки: час осадження становив 20 хвилин; температура підкладки на початку процесу сягала 560°С, на при кінці – 200°С; тиск в реакційному просторі становив $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Па; опірна напруга – 150 В; струм дуги – 100 А.

Хромування проводили газовим методом за допомогою установки, яка була розроблена співробітниками кафедри металознавства та термічної обробки КПІ ім. Ігоря Сікорського [211], яка виготовлена на базі шахтної печі марки СШОЛ 1.1.6/12. Схема установки наведена на рис. 2.1.

На дно реакційної камери (2), яка виготовлена із жаростійкої сталі 12Х18Н9Т, насипали порошок хрому. Зразки (3) закріплювали за допомогою вставки (4) і завантажували до реакційної камери. Закривали реакційну камеру кришкою (15) за допомогою болтового з'єднання. Герметичність і необхідну ступеня розрідження між корпусом камери і кришкою забезпечувалась за допомогою герметизатора (17), в якості якого використовували силікон [230].

Для перешкоджання розгерметизації реакційної камери, внаслідок пошкодження вакуумного ущільнення за високих температур процесу, верхню частину реакційної камери безперервно охолоджували водою, що безпрерервно циркулювала у втулці (14), яка була приварена до верхній часті реакційній камери.

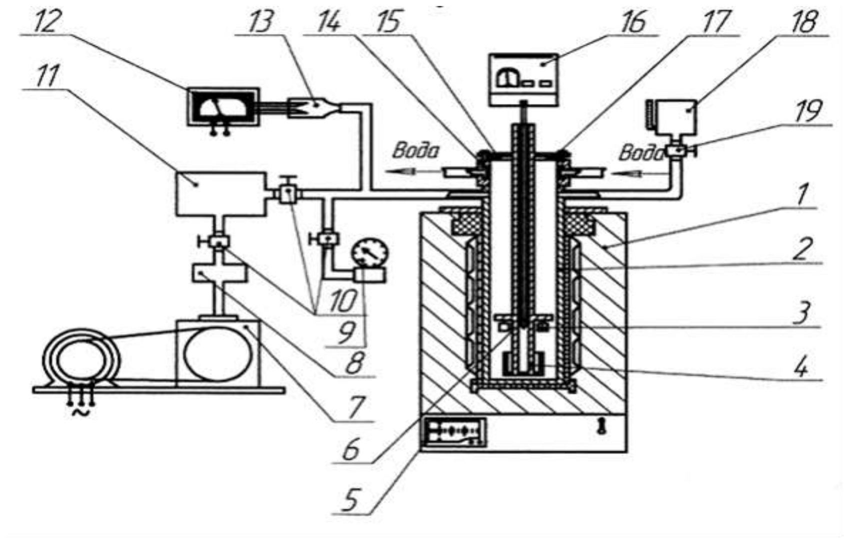
Після герметизації реакційну камеру за допомогою форвакуумного насоса марки ВН–2МГ (7) вакуумували до тиску 13,3 Па. При цьому тиск перевіряли за допомогою манометричної лампи ЛТ–2 (13) і вакуумметра марки ВИТ–1А ПС (12). При досягненні необхідного тиску, форвакуумний насос відключали. Для проводили нагрів реакційної камери до температури 1050ºС в електропечі (1).

Після досягнення температури 1050ºС реакційну камеру повторно вакуумували до зазначеного тиску - 13,3 Па, та відключали форвакуумний насос. З використанням голчатого крану (19) із ємності (18) у реакційну камеру вводили активатор, в якості якого використовували $CC1_4$. При введенні активатора тиск у реакційній камері контролювали манометром (9), який за необхідності відключали вакуумним краном (10).

Для перешкоджання забруднення масла у форвакуумному насосі продуктами хімічних реакцій, що мають місце у реакційному просторі, було встановлено фільтр (8), для підтримки необхідного розрідження – форбалон (11) і вакуумні крани (10).

Вимірювання та регулювання температури у процесі нагріву та витримки проводили за допомогою терморегулятора марки МР 64–2 (5). Окрім того, контролювання температури проводили за допомогою термопари

(6), яка розташовується всередині вставки (4) і приєднується до приладу марки ПП–63 (16).



1. електропіч
2. корпус камери
3. зразки-деталі
4. вставка
5. терморегулятор
6. контрольна термопара
7. форвакуумний насос
8. фільтр
9. манометр
10. вакуумний кран
11. форбалон
12. вакуумметр
13. манометрична лампа
14. водоохолоджувальна втулка
15. кришка камери
16. потенціометр
17. силікон
18. ємність з CCl_4
19. голчатий кран

Рисунок 2.1-Схема установки для проведення процесу хромування:

Комплексне титаноалітування, хромоалітування, хромотитаноалітування проводили порошковим контактним методом у металевому контейнері, який розміщували безпосередньо в реторті установки. Для герметизації контейнеру використовували плавкий затвор.

Раціональні склади вихідних реагентів та параметри ведення процесів насичення наведені в табл. 2.5

Таблиця 2.5 - Раціональний склад вихідних реагентів і параметри процесів дифузійної металізації інструментальних та конструкційних матеріалів

Процес	Насичуюча суміш	Активатор	Температура процесу, ^0C	Тривалість процесу, год
Хромування (вакуум)	50 г/м^2 Cr	$CC1_4$ 4 мл/м^2	1050	4
Азотування	25-35 % аміак	-	540	20
Титаноалітування (порошковий метод)	Ti (40,0% мас), A1(5,0%мас), Al_2O_3 (50,0 %мас)	NH_4Cl (5%мас).	1050	4
Титаноалітування (порошковий метод) сталі з шаром TiN	Ti (40,0% мас), A1(5,0%мас), Al_2O_3 (50,0 %мас)	NH_4Cl (5%мас).	1050	4
Титаноалітування (порошковий метод) попередньо азотованої сталі (твердого сплаву)	Ti (30,0% мас), A1(20,0%мас), Al_2O_3 (45,0 %мас)	NH_4Cl (5%мас).	1050	4
Титаноалітування (порошковий метод) попередньо хромованої сталі	Ti (40,0% мас), A1(10,0%мас), Al_2O_3 (47,0 %мас)	NH_4Cl (3%мас).	1050	4
Хромоалітування (порошковий метод) попередньо хромованої сталі	Cr (45,0% мас), A1(5,0%мас), Al_2O_3 (47,0 %мас)	NH_4Cl (3%мас).	1050	4
Хромотитаноалітування (порошковий метод) вихідної сталі та сталі з шаром TiN	Ti (15%мас), Al (15%мас), Cr (25% мас), Al_2O_3 (40%мас.)	NH_4Cl (5%мас),	1050	4
Хромоалітування (порошковий метод) титанового сплаву (спосіб 1)	A1(42 %мас.), Cr (28 %мас.), $A1_2O_3$ (25%мас.)	NH_4Cl (5%мас),	1050	4
Хромоалітування (порошковий метод) титанового сплаву (спосіб 2)	A1(42 %мас.), Cr (28 %мас.), $A1_2O_3$ (25%мас.)	NH_4Cl (8%мас),	1050	4

Способи комплексного титаноалітування сталей та твердих сплавів з шаром TiN захищено нами патентами України на корисну модель [119, 120, 316, 354].

2.3. Термодинамічне дослідження рівноважного складу реакційного середовища та потенціалу хімічних реакцій

Розробці способу комплексного титаноалітування, хромоалітування сплавів на основі заліза, титану, твердих сплавів передувало проведення аналізу фізико-хімічних умов нанесення та теоретичний аналіз рівноважного складу реакційного середовища системи, в залежності від співвідношення вихідних компонентів.

Для проведення аналізу фізико-хімічних умов протікання процесів дифузійного насичення металами було використано термодинамічний підхід, який направлений на теоретичне визначення рівноважного складу закритої ізольованої системи [286]. Проте, рівновага в закритій системі дещо відрізняється від реальної. Однак, аналіз літературних даних [151,287, 321, 322, 357, 364] показав доцільність і правильність запропонованого підходу. Вважали, що імовірний фазовий склад покриття буде визначатися складом конденсованого стану системи. Таким чином, використовуючи термодинамічне моделювання можна визначити параметри хіміко-термічної обробки.

Для розрахунків рівноважного складу реакційного середовища використали пакет прикладних програм “Астра”, який був розроблений в МДТУ ім. Н.Є. Баумана під керівництвом Б.Г. Трусова та програму «HSC Chemistry»(6 версія) з базою термодинамічних даних. Програми дозволяють здійснювати пошук рівноважного складу замкнутої системи з максимумом ентропії. Рівновагу оцінювали в інтервалі температур 200…1500°С для систем, що містять насичуючі елементи (хром чи титан, алюміній, в різній пропорції), елементи основи (в залежності від насичуючого матеріалу використовували залізо, титан, нікель, кобальт, вольфрам), компоненти, що входять до складу повітря (кисень, азот), а також компоненти активатору (хлор, азот). При цьому, при проведенні розрахунків, тиск в реакційній камері змінювали в межах від 10^2 до 10^5 Па, що було обумовлене можливістю вживання газового методу насичення. Гіпотетичний склад поверхневих шарів покриття на досліджених сплавах оцінювали по складу речовин, що конденсували за обраних температур насичення [211,212].

Результати термодинамічного аналізу багатокомпонентних закритих систем дозволять коректно підійти до вибору технологічних параметрів процесу, фазового складу поверхні сплавів після дифузійної металізації в середовищі хлору [211,212].

Основним параметр, що визначає рівновагу в системі та здатність хімічної реакції до її протікання при визначених умовах ведення процесу, є величина зміни термодинамічного потенціалу. Найбільш вірогідним є протікання реакцій, які мають більш негативний термодинамічний потенціал [211,212]..

При використання наближення Уліха [189, 190], розрахунок величини зміни термодинамічного потенціалу вірогідних реакцій проводили за формулою (2.1) [189]. Розрахунки проводили з використанням програми HSC CHEMISTRY з базою термодинамічних даних:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

(2.1)

де ΔH^o_T – зміна ентальпії;

ΔS^o_T – зміна ентропії досліджуваної системи в результаті протікання реакції.

Основною перевагою ентропійного методу є доступність значень ΔH^0_{298} і ΔS^0_{298}.

Згідно першого закону термодинаміки термодинамічний потенціал сумарних хімічних реакцій залежить від вихідного та кінцевого стану системи, та не залежить від шляху переходу від однієї реакції до другої. Проте, достовірної інформації про процеси, які відбуваються в реакційному просторі, та, насамперед, про шляхи перенесення та виділення дифундуючих елементів можна отримати тільки в результаті розрахунку чистих реакцій.

2.4 Методи дослідження

2.4.1 Рентгенофазовий аналіз

Встановлення фазового складу досліджуваних в роботі покриттів проводили пошаровим аналізом за стандартною методикою [176]. Дослідження проводили на дифрактометрі Rigaku Ultima IV в мідному K_α – випромінені ($\lambda_{K\alpha}$-Cu = 0,1541 нм). Використовували схему фокусування по Бреггу-Брентано, яка дозволяє реєструвати лінії з кутами відбиття від 30 до 90°. Прискорююча напруга в трубці становила 40 кеВ, сила струму – $40*10^{-3}$А, час експозиції складав від 30 хвилин до 3 годин.

Розшифровку рентгенограм, визначення періодів кристалічних ґраток отриманих фаз проводили за допомогою пакету прикладних програм PowderCell 2.4 за методом Ритвільда (повнопрофільний аналіз) . Виконували порівняння отриманих дифрактограм з еталонними, які були приведені в базі даних дифрактограм CDD PDF-2 або PDF-4[176].

2.4.2 Мікрорентгеноспектральний аналіз покриттів

Зразки для електронно-мікроскопічних досліджень готувались за стандартною методикою у вигляді пласких шліфів, запресованих на станках Struers UniForce та PrestoPress у струмопровідну смолу Struers PolyFast з подальшим поліруванням на шліфувально-полірувальних верстатах Struers Abramin з використанням алмазної пасти зернистістю 1 мкм та суспензії.

Структуру зразків досліджували на РЕМ Тескан Vega 3 у режимі фазового контрасту (пружно-відбиті електрони) з прискорюючою напругою 20 кВ.

Для визначення елементного складу покриттів методом рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) використовувався растровий електронний мікроскоп (РЕМ) CamScan 4S, оснащений енерго-дисперсійною

EDX приставкою-спектрометром Link Pentafet та програмним забезпеченням INCA-200. Робочі параметри РЕМ для РСМА: прискорююча напруга 20 кВ; поглинений струм $4{,}3x10^{-10}$ А. Перед проведенням РСМА аналізу та кожні 2 години проводилось калібрування приставки-спектрометра по кобальту. Точність кількісного РСМА складала ±0,1 ваг %. Вміст всіх елементів, присутніх в покритті і основному металі, визначають кроковим скануванням зразка під електронним зондом в напрямку, перпендикулярному до бічної поверхні зразка в перерізі шліфа. РСМА по точках вздовж лінії по товщині покриття з шагом 1-2 мкм та зонах, розташованих на різних відстанях від поверхні, проводили згідно ГОСТ 9.312-89[35].

Додатково хімічний склад на РЕМ 106И в режимі пружновідбитих та вторинних електронів. Робочі параметри РЕМ 106И: прискорююча напруга 20 кВ, струм емісії - 100 мА, струм розжарення – 2,38 А. Визначення хімічного складу проводили методом EDS. Хімічного складу розраховували з використанням методу ZAF. В якості еталону використовували, технічно чистий кобальт.

Дослідження проводились в інституті матеріалознавства та зварювання ім.Є.О.Патона КПІ ім. Ігоря Сікорського та в інституті електрозварювання ім. Євгена Патона НАН України.

2.4.3 Мікроструктурний та дюрометричний аналіз покриттів

Для дослідження мікроструктури були виготовлені шліфи зразків з отриманими покриттями. При дослідженні тонких карбідних, нітридних, інтерметалідних шарів використовували так звані “коси шліфи”. Для перешкоджання сколювання отриманих покриттів в процесі виготовлення шліфів були застосовані спеціальні струбцини з мідними, сталевими прокладками, які сприяли більш щільному притискають зразки, що досліджуються[154].

Металографічні дослідження мікрошліфів проводили на оптичних мікроскопах ММ-7, ММ-8 та на "Neophot - 21". Дослідження проводили в інтервалі збільшення 200^X – 1000^X у світлому полі, а також на на РЕМ Тескан Vega 3, РЕМ 106И у режимі фазового контрасту (пружно-відбиті електрони) з прискорюючою напругою 20 кВ в інтервалі збільшення 1000^X – 6000^X .

Для виявлення мікроструктури основи в залежності від марки сплаву, що досліджували використовували наступні травники [129] (табл. 2.7).

Таблиця 2.7 -Травник, що використовувався для виявлення мікроструктури покриття

Матеріал основи	Травник
Сталь У8, 9ХС	3-% розчин нітратної кислоти в етиловому спирті; реактив Муракамі ($K_3(FeCN)_6$, NaOH, H_2O у співвідношенні 10г,10г, 100мл, відповідно) [129]
Сплав ВК8	реактив Муракамі ($K_3(FeCN)_6$, NaOH, H_2O у співвідношенні 10г,10г, 100мл, відповідно) [129]
Сплав ВТ6	HF, HNO_3, дистильована вода у співвідношенні 10 мл, 5 мл, 85 мл, відповідно [129]

Після протравлення досліджуваних зразків їх ретельно промивали в 100% розчині етилового спирту та висушували за допомогою сушки чи фільтрувального паперу.

Уточнення загальної товщини дифузійного шару та вимірювання мікротвердості отриманих покриттів та його окремих фаз, проводили на пристрої ПМТ–3 не менш, ніж в 20 полях зору. Навантаження на індентор при цьому складало Hμ =0,49Н, похибка вимірювань 0,1ГПа. За отриманими даними визначали середнє значення мікротвердості [184, 314].

2.4.4 Визначення абразивної зносостійкості покриттів

Випробовування абразивної зносостійкості проводили за двома методами: тертям ковзання у вільному абразиві та тертям зразка закріпленим абразивом [213, 142, 353] .

2.4.4.1 Визначення зносостійкості при абразивному зношуванні вільним абразивом

Зносостійкість покриттів в умовах абразивного зносу досліджувалась за методикою [213].

Мета даної методики визначення зносостійкості полягає в тому, що циліндричні зразки після різних видів обробки поверхонь роблять обертальні рухи навколо своєї осі і рухаються по окружності в середовищі з абразивом. У якості абразиву використовували сухий або зволожений карбід бору з розмірами часток 150 мкм і мікротвердість ~ 42 ГПа. Випробовуванню підлягали одночасно два зразка з захисними покриттями і два загартованих зразка. Зносостійкість зразків оцінювали по зовнішньому вигляду і втраті ваги, яку вимірювали на аналітичних вагах з точністю до четвертого знаку після коми. Після визначення втрати маси знаходили показник зносостійкості по формулі:

$$К_м = \frac{\Delta m}{S\tau} \qquad (2.1)$$

де Δm – зміна маси досліджуваного зразка, кг;

S – площа поверхні досліджуваного зразка, м^2;

τ – тривалість випробовування, годин.

2.4.4.2 Визначення зносостійкості при абразивному зношуванні закріпленим абразивом

Зносостійкість покриттів в умовах зносу закріпленим абразивом визначалась згідно ГОСТ 17367-71[41].

Резиновий вал притискається під навантаженням Р 9,8 Н до зразка, що досліджується, і обертається зі швидкістю V 0,159 м/с. одночасно подається абразив B_4C у вигляді порошку з дисперсністю 150 мкм та твердістю H_μ 42 ГПа. Тривалість зносу τ 1200 с.

Під час зносу утворюється лунка, глибина якої перевищує товщину покриття. Абразивному зносу протидіє композиція багатошарове покриття-основа. На глибину лунки буде впливати такі властивості шарів покриття, як коефіцієнт тертя, твердість, міцність зчеплення з основою та сусідніми шарами покриття, схильність до крихкого руйнування і т.д. таким чином, величина зносу буде визначатися комплексом властивостей покриття.

Зносостійкість оцінювали по зовнішньому вигляду і втрати маси, яку вимірювали на аналітичних вагах марки АДВ–200 з точністю до четвертого знаку. Показник зносостійкості розраховували по формулі 2.1.

2.4.5 Визначення зносостійкості в умовах тертя ковзання без змащування

Випробування на зносостійкість виробів в умовах тертя ковзання без змащування зразків у вихідному стані та з покриттями проводили на машині тертя МТ-68 по схемі вал-вкладиш, при цьому навантаження складало Р = 50Н, швидкості ковзання V = 1,2-3,6 м/с. В якості матеріалу контр-тіла використовували леговану сталь 65Г, яка була загартована і відпущена на твердість HRC 51-52. Знос оцінювали за зміною маси зразків, а також за зміною розмірів лунки в контактній зоні. Останній варіант випробувань дозволяє оцінити руйнування при контактній взаємодії композиції підкладка-покриття-контртіло. Така випробувальна схема моделює реальну трибометричну систему.

2.4.6 Визначення жаростійкості вихідних сплавів та сплавів з покриттями

Жаростійкість досліджували відповідно до ГОСТ 6130-71[38] за зміною маси зразків вихідного сплаву та з покриттями впродовж 1-100 годин окислення в інтервалі температур 500-1000°С із використанням аналітичних терезів марки АДВ–200 в умовах природної аерації. В процесі експерименту проводили не менше п'яти паралельних випробувань, за якими за формулою (2.1) розраховувалось середнє значення масометричного показника швидкості окислення K_m, г/(м^2-год). Похибка отриманих результатів не перевищувала 6-10% [38, 223].

2.4.7 Визначення корозійної стійкості вихідних сплавів та сплавів з покриттями

В даній роботі застосовувалися наступні методи досліджень:

- масометричне визначення швидкості корозії сталей з покриттями та без покриттів у водних агресивних середовищах[175];
- зняття потенціодинамічних поляризаційних кривих[268] .

Корозійну стійкість досліджуваних покриттів оцінювали по зміні маси зразків після визначеного часу в корозійному середовищі за формулою 2.1.

Визначення корозійної стійкості зразків у вихідному стані та з покриттями проводили при кімнатній температурі в промислово важливих агресивних середовищах (табл.2.8). Мінімальна тривалість корозійних випробувань складала 24 годин, максимальна – 552 годин.

Захисну дію покриттів та їх ефективність оцінювали коефіцієнтом гальмування корозії (γ_C) і ступенем захисту (*Z*) від корозії, які розраховували за формулами.

$$\gamma_C = \frac{K_M}{K'_M}, \quad (2.2)$$

$$Z = \frac{K_M - K'_M}{K_M} \cdot 100,[\%] \quad , \quad (2.3)$$

де K_M – масовий показник швидкості корозії сталі без використання покриття/інгібітору, г/(м^2 ·год); K'_M – масовий показник швидкості корозії сталі з покриттям, г/(м^2 ·год).

Електрохімічну поведінку зразків з вихідної сталі (титанового сплаву) та сталі (титанового сплаву) з дифузійними покриттями досліджували шляхом зняття поляризаційних кривих, які знімали на потенціостаті марки П-5848 в потенціодинамічному режимі. Швидкість розгортки складала 2 мВ/с. Використовували триелектродну комірку. Робочим електродом слугували досліджувані зразки з покриттям та без них.. В якості електроду порівняння використовували ртутносульфатний (розчини кислот) та хлорсрібний (нейтральні та лужні розчини) електроди. В якості допоміжного електрода використовували платиновий електрод.

Поляризаційні криві знімали прямим і зворотнім ходом. З метою підвищення надійності даних корозійних випробувань проводили вимірювання після однакової витримки електроду 20 мВ при кожному значенні потенціалу. За отриманими даними побудували графіки E_i-lgi та проводили всі необхідні розрахунки [268].

Таблиця 2.8 Типи агресивних середовищ

№	Тип агресивного середовища	Формула
1	20 % Лимонна кислота	$C_6H_8O_7$
2	10 % Молочна кислота	$CH_3CHCOOH$
3	10 % Оцтова кислота	CH_3COOH
4	10 % Мурашина кислота	(HCOOH)
5	10 % Щавлева кислота	$C_2H_2O_4$
6	10% Адипінова кислота	$(C_6H_{10}O_4)$, $HOOC(CH_2)_4COOH$
7	Водопровідна вода	H2O
8	10%сода	Na_2CO_3
9	15%, 40% нітратна кислота	HNO_3
10	10%сірчана кислота	H_2SO_4
11	3%, 35 перекис водню	H_2O_2

2.5 Висновки до розділу 2

Достовірність отриманих результатів, обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій забезпечується застосовуванням сучасних, високочутливих методів досліджень, що застосовуються в галузі фізичного матеріалознавства: світлова та електронна мікроскопія, рентгеноструктурний, мікрорентгеноспектральний, дюрометричний аналізи. Дослідження жаростійкості, зносостійкості та корозійної стійкості проводили масометричним методом. Додатково корозійні дослідження проводили методом зняття потенціодинамічних поляризаційних кривих.

РОЗДІЛ 3

Фізико - хімічні умови металізації в середовищі хлору

Задача прогнозування структури і властивостей поверхневих шарів на металах після дифузійного насичення двома і більш елементами в даний час не вирішена. Йде процес накопичення і узагальнення експериментального матеріалу з метою встановлення загальних закономірностей. Поставлена задача ускладнюється тим, що експериментальні дослідження ведуться в основному із застосуванням порошкових сумішей, в яких при одночасному насиченні декільками елементами спостерігається як взаємодія кожного елементу з металом, що насичується, так і взаємодія насичуючих елементів між собою та з активатором [151, 178, 211, 212, 364]. При ХТО за способом [200] (Тойота-процес) використовують в розплавленому стані буру з додатками карбідоутворюючих елементів (Ti, V, Nb). Формування карбідних покриттів відбувається за рахунок взаємодії адсорбованими поверхнею перехідними металами з вуглецем основи. Проте перспективні способи отримання покриттів з газових сумішей недостатньо розроблені.

Процеси дифузійної металізації в активних газових середовищах можливі при протіканні хімічних реакцій та взаємодії газової фази з оброблюваною поверхнею. В більшості випадків при хіміко – термічній обробці одночасно або послідовно протікають кілька хімічних реакцій, які мають різну важливість для даного дифузійного насичення.

Відомо, що при нанесенні дифузійних покриттів відбувається масообмін між матеріалом, що обробляється та активним середовищем, що утворюється в реакційному просторі при хіміко-термічній обробці. При цьому відбувається протікання хімічні реакції, що пов’язані з масообміном [151, 190, 208, 211, 212]. Протікання хімічних реакцій можливо одночасно та послідовно, як в об’ємі газової фази, так і на межі розділу з матеріалом, що обробляється і, навіть, в об’ємі самого матеріалу. Дані, щодо масообміну отримують шляхом вивчення хімічних реакцій, що протікають у реакційному просторі та визначенні серед них провідних. Це дозволяє впливати на окремі стадії процесу насичення, розробляти оптимальні склади реакційних середовищ, і в кінцевому створювати обґрунтовану технологію отримання захисних покриттів із наперед заданими властивостями [124, 304, 305].

Таким чином, визначення раціональних складів вихідного насичуючого середовища можна визначити за результатами аналізу хімічних реакцій, які протікають при ХТО, та виявлення ведучих реакцій. В роботах [124, 151, 168, 205, 206, 208, 211, 212, 227, 296, 318, 328, 332, 349] показано, що для більш повного аналізу процесів насичення доцільно визначити рівноважний склад газової фази в широкому інтервалі температур, який включає також температури насичення. Отримані термодинамічні розрахунки дозволили визначити принципову можливість протікання процесу, вибрати деякі технологічні параметри (температура, тиск, концентрація компонентів у вихідній суміші). Слід зазначити, що термодинамічні розрахунки не завжди можуть бути виконані у зв'язку з відсутністю довідникових даних по термодинамічним параметрами речовин.

В багатьох роботах для визначення вірогідного фазового складу покриттів та насичуючого середовища використовують програмне забезпечення, розрахунки якого ґрунтуються на оцінці ентропії закритої системи роботах [124, 151, 168, 205, 206, 208, 211, 212, 227, 296, 318, 328, 332, 349]. У відповідності до другого закону термодинаміки з усіх можливих систем термодинамічно вигідною буде система з мінімумом енергії Гіббса або максимумом ентропії. В банку даних програми існує інформація щодо термодинамічних характеристик великої кількості речовин. Розрахунки проводять в широкому інтервалі температур та тисків; визначають термодинамічні властивості робочого тіла (повну ентальпію, ентропію, рівноважну теплоємкість) тощо.

Авторами [124, 164, 168, 205, 206, 227, 318, 332, 349] при аналізі процесів дифузійного насичення розглядали взаємодію газової фази з фазами в конденсованого стану. Визначені температурні і концентраційні області стабільного існування твердих розчинів насичуючих металів в системах Fe-Me-O, Fe-Me-Cl, Fe-Me-C, Fe-Me-Cl-H-O-C тощо(Me-Si, Nb-Cr, Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Ni).

Аналіз термодинамічних розрахунків, які наведені в цих роботах, дозволив авторам коректно підійти до розробки способів нанесення покриттів з прогнозованим фазовим складом та властивостями.

Таким чином, багаторічний позитивний досвід використання результатів термодинамічного аналізу при розробці способів в хіміко – термічної обробки, практичні результати використання багатошарових покриттів за участю оксиду алюмінію Al_2O_3, нітриду титану TiN, карбідів титану TiC, хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, багатошарових покриттів на основі карбідів перехідних металів став передумовою проведення експериментальних досліджень титаноалітування, хромоалітування сплавів на основі заліза, титану, твердих сплавів в середовищі за участю хлору в закритому реакційному просторі за умов від’ємного тиску.

Допущення, які були використані при аналізі фізико – хімічних умов процесу титаноалітування, хромоалітування були викладені в роботах [151, 154, 211, 212, 328] і полягали в наступному. При теоретичному аналізі визначили рівноважний склад закритих систем, до яких входили насичуючі та попутні елементи, а також елементи основи. Склад системи повинен, при одночасному насиченні титаном та алюмінієм, хромом та алюмінієм відповідати наступним вимогам:

- парціальний тиск хлоридів насичуючих елементів (титана та алюмінію, хрому та алюмінію тощо) повинен бути достатньо високим; різниця в парціальних тисках хлоридів насичуючих елементів не повинна бути суттєвою;

- серед конденсованих фаз присутні речовини, які відповідають типу покриття, що наносять;

- в газовій фазі повинні бути присутні хлориди титана та алюмінію (хрому та алюмінію тощо) різної валентності, що робить вірогідним протікання в реакційному просторі зворотних транспортних реакцій диспропорціювання;
- вміст в газовій та в конденсованій фазах в інтервалі температур насичення баластних та шкідливих речовин, що знижують активність насичуючої фази та погіршують властивості покриттів, повинен бути мінімальним;

Концептуальний підхід покладений в основу роботи поляга в можливості створення таких умов ХТО, при яких насичення титаном та алюмінієм (хромом та алюмінієм тощо) буде визначатися парціальним тиском їх хлоридів, а фазовий склад покриття – фазовим складом конденсованих речовин. Слід зауважити, що фізико - хімічний аналіз процесів ХТО не дає можливість оцінити дифузійні процеси формування покриттів, які протікають за рахунок дифузії насичуючих елементів в основу (механізм В.З.Бугакова) або за рахунок екстракції елементів з основи через сформований бар’єрний шар з утворенням певних сполук (механізм Д.А.Прокошкіна).

Крім того, бар’єрні шари, запропоновані в даній роботі (TiN, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$) впливають на перерозподіл елементів в процесі експлуатації при підвищених температурах і таким чином сприяють зростанню жаростійкості, корозійної стійкості, зносостійкості.

Таким чином, очікуємо отримання покриттів з високою твердістю, яку забезпечують шари TiN, TiC, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, інтерметалідів та жаростійкістю – висока концентрація в покриттях хрому та алюмінію.

При розрахунках використовували пакет прикладних програм “Астра” , «HSC Chimistry»(6 версія) з базою термодинамічних даних. Це дозволило проводити пошук рівноважного складу в замкнутій системі з максимумом ентропії. Розрахунки проводили в інтервалі температур, що характерні для ХТО- 200…1373°С для систем, що містять насичуючі елементи (хром, титан, алюміній в різній пропорції), елементи основи (в залежності від насичуючого матеріалу використовували залізо, титан, нікель, кобальт, вольфрам), компоненти, що входять до складу повітря (кисень, азот), а також компоненти активатору (хлор, азот). Тиск в реакційній камері при проведенні розрахунків змінювали в межах від 10^2 до 10^5 Па. Теоретичний склад поверхневої зони покриття на досліджених сплавах оцінювали по фазовому складу конденсованих речовин при температурі насичення.

3.1.Фізико – хімічні умови титаноалітування, хромоалітування сплавів сталей та твердих сплавів в середовищі хлору

Як вже зазначали, аналіз результатів дослідження фізико – хімічних умов титаноалітування, хромоалітування дозволить коректно підійти до розробки процесів отримання на сталях покриттів з необхідним фазовим складом та властивостями.

Знання раціонального співвідношення порошків титану та алюмінію, хрому та алюмінію, активатору, а також температури нагріву металізатору й оброблюваних матеріалів дозволяє обґрунтувати вибір технологічних параметрів процесу комплексного насичення сплавів на основі заліза титаном та алюмінієм, хромом та алюмінієм.

В теперішній час існує певна кількість робіт по дослідженню фізико-хімічних умов багатокомпонентного насичення, аналіз яких наведений у роботах[124, 151, 164, 168, 205, 206, 208, 211, 212, 227, 296, 318, 328, 332, 349]. Проте, дослідження по визначенню складу газової та конденсованої фаз при титаноалітуванні, хромоалітуванні практично невідомі [108, 296]. Саме тому, для обґрунтованого вибору технологічних параметрів комплексного насичення сталей титаном та алюмінієм, хромом та алюмінієм нами на основі термодинамічних розрахунків за методикою [286] був вивчений рівноважний склад реакційного середовища за прийнятих умовах ведення процесу.

Склад деяких систем за участю титану та алюмінію, хрому та алюмінію, а також склад газової та конденсованої фаз в інтервалі температур хіміко-термічної обробки наведені в таблиці 3.1.

Аналіз наведених даних показує, що склад як газової так і конденсованої фази буде визначатись складом вихідних компонентів.

Визначено, що при проведенні процесу одночасного насичення хромом та алюмінієм (хромоалітування) при співвідношенні компонентів Cr-Al-Fe-Cl=1-0,1-1-1 (система 1, табл..3.3, рис.3.1) до складу газової фази будуть входити як хлориди алюмінію різної валентності, так і хлориди хрому $CrCl_2$, $CrCl_3$ та заліза $FeCl_2$. При цьому парціальний тиск хлоридів хрому незначно поступається парціальному тиску хлоридів алюмінію. У складі конденсованої фази стабільно спостерігаються хром, залізо та хлорид хрому $CrCl_2$ (рис.3.1(б)).

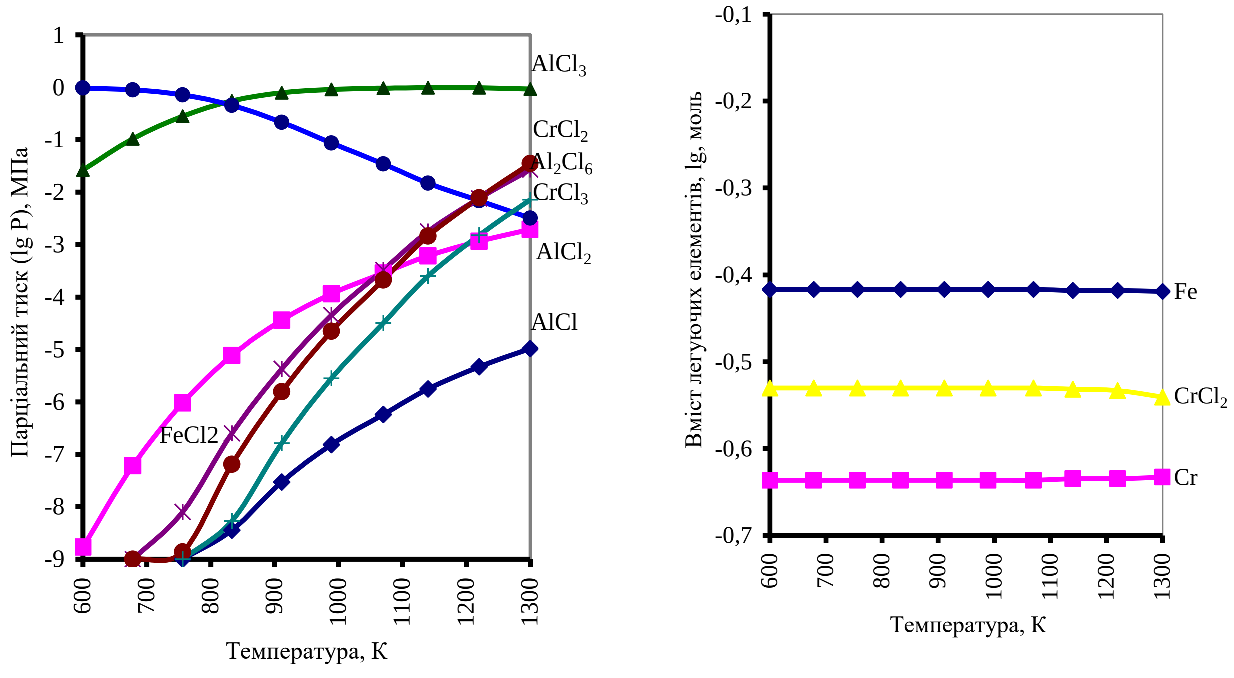
Наявність у складі газової фази систем 1-5 хлоридів заліза (хлоридів вольфраму(система 11) свідчить про протікання в реакційному просторі реакцій обміну між хлоридами і підкладкою. Саме це попереджує можливість появи в дифузійному шарі крихких інтерметалідів.

Збільшення кількості алюмінію до співвідношення Cr-Al-Fe-Cl=1-0,4-1-1 (система 2, табл..3.3) майже не впливає на парціальний тиск хлоридів алюмінію, проте призводить до значного зменшення парціального тиску хлоридів хрому (рис.3.2). Це свідчить про те, що процес алітування є більш термодинамічно імовірним і для протікання процесу комплексного хромоалітування необхідно підвищений мольний вміст хрому. В складі конденсованої фази при цьому з'являється алюміній.

При введенні в склад вихідних реагентів невеликої кількості кисню, при співвідношенні компонентів Cr-Al-Fe-Cl-O=1-0,1-1-1-0,1 (система 3, табл.3.3) не призводить до зміни парціального тиску хлоридів як алюмінію, так і хрому у складі газової фази (рис. 3.3). В складі конденсованої фази при цьому утворюється оксид алюмінію Al_2O_3

Таблиця 3.1. Рівноважний склад реакційних середовищ при температурах 298-1500К і тиску в системі Р=10^2Па

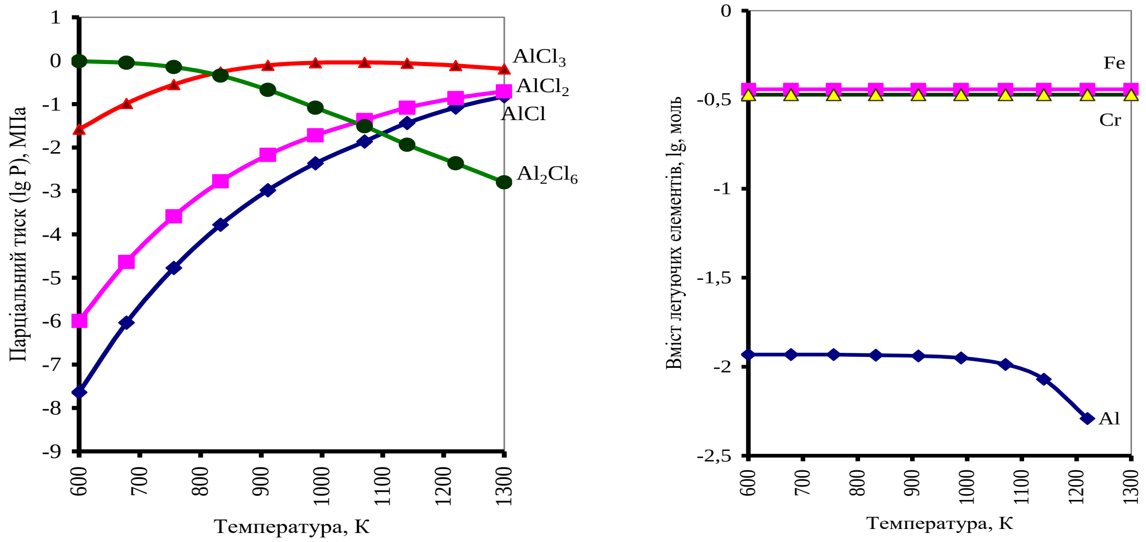
№	Система	Газова фаза	Конденсована фаза
1.	Cr-Al-Fe-Cl=1-0,1-1-1	AlCl, $CrCl_3$, $CrCl_2$, $FeCl_2$, $AlCl_2$, Al_2Cl_{16}, $AlCl_3$	Fe, Cr, $CrCl_2$
2.	Cr-Al-Fe-Cl=1-0,4-1-1	AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6	Al, Fe, Cr
3.	Cr-Al-Fe-Cl-O=1-0,1-1-1-0,1	$AlCl_2$, Al_2Cl_6, $FeCl_2$, $CrCl_3$, $CrCl_2$, $AlCl_3$	Al_2O_3, Fe, Cr, $CrCl_2$
4.	Cr-Al-Fe-Cl-O=1-0,1-1-1-0,2	AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6, $FeCl_2$, FeCl, $FeCl_3$, CrCl, $CrCl_3$, $CrCl_2$, $CrCl_4$	$CrCl_2$, Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe, Cr,
5.	Cr-Al-Fe-Cl-O-N=1-0,1-1-1-0,1-0,5	Cl, N_2, AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6, Fe, FeCl, $FeCl_2$, Cr, CrCl, $CrCl_2$, $CrCl_3$	Al_2O_3, AlN, Fe, $FeCl_2$,$CrCl_2$, CrN
6.	Cr-Al-Fe-Cl-O-Ni=4-0,1-1-1-0,1-0,1	$NiCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_2$, Al_2Cl_6, $AlCl_2$, $CrCl_2$, $AlCl_3$	Al_2O_3, Ni, Fe, Cr, $CrCl_2$
7.	Fe-Al-Ti-Cl=1-0,1-1-1	AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al, Ti, Fe, $TiCl_2$
8.	Fe-Al-Ti-Cl=1-1-1-1	AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al, Ti, Fe, $TiCl_2$
9.	Fe-Al-Ti-Cl-O=1-0,1-1-1-0,1	AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al, Ti, Fe, TiO, $TiCl_2$, Al_2O_3
10.	Fe-Al-Ti-Cl-O=1-0,1-1-1-0,2	AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Ti, Fe, $TiCl_2$, Al_2O_3
11.	Ti-Al -Cl-Fe-Co-W =2,5:2,5:1:2:1:0,5:1	Al, AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6,$FeCl_2$, WCl_2, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$	Al, Fe, Co, W



а б

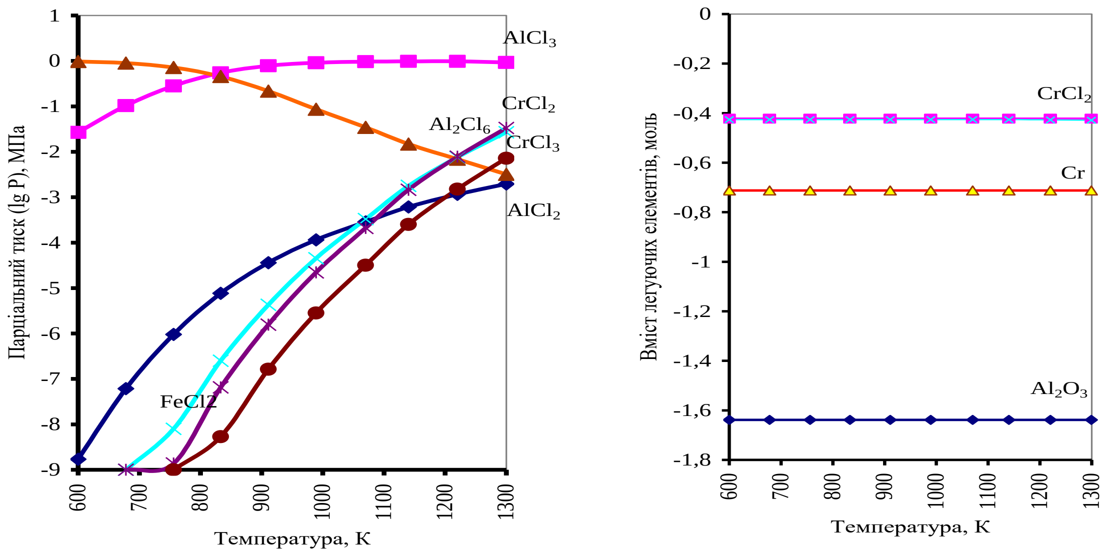
Рисунок 3.1 - Залежність парціального тиску газових сполук (а) та вміст елементів у складі конденсованої фази(б) системи Cr-Al-Fe-Cl=1-0,1-1-1 (система 1, табл.3.3) від температури

Відсутність оксиду алюмінію Al_2O_3 в покритті, як встановлено експериментально, зумовлено, вірогідніше за все, присутністю хлору і існуванню алюмінію у вигляді хлоридів AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 при температурах ХТО. В процесі охолодження парціальний тиск хлоридів падає, що сприяє формуванню алюмінію в конденсованому стані і його взаємодії з киснем. Це призводить до формування оксиду алюмінію Al_2O_3.



а б

Рисунок 3.2 - Залежність парціального тиску газових сполук (а) та вміст елементів у складі конденсованої фази(б) системи Cr-Al-Fe-Cl=1-0,4-1-1 (система 2, табл..3.3) від температури



а б

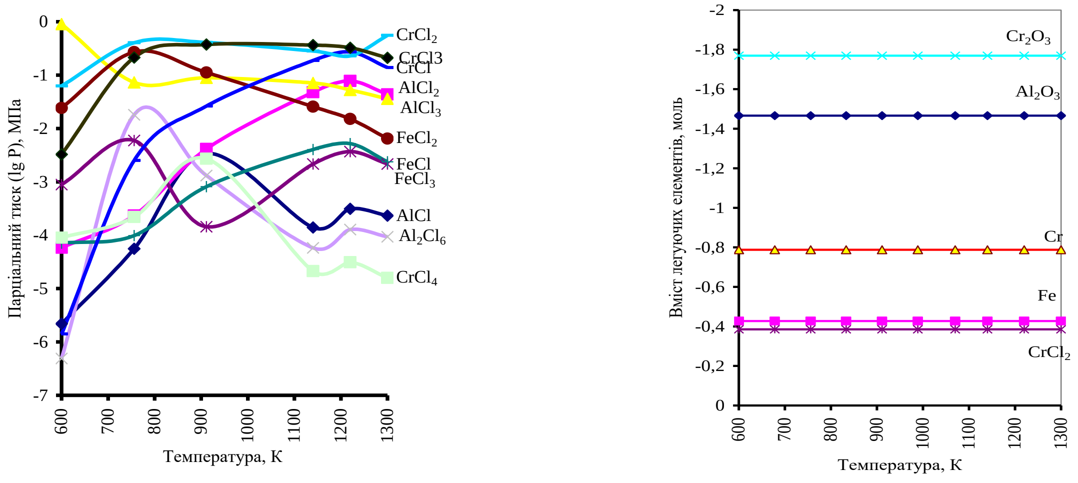
Рисунок 3.3 - Залежність парціального тиску газових сполук (а) та вміст елементів у складі конденсованої фази(б) системи Cr-Al-Fe-Cl-O=1-0,1-1-1-0,1 (система 3, табл.3.3) від температури

Збільшення кількості кисню до співвідношення компонентів Cr-Al-Fe-Cl-O=1-0,1-1-1-0,2 (система 4) призводить до зміни парціального тиску хлоридів як алюмінію, так і хрому у складі газової фази (рис. 3.4). При цьому парціальний тиск хлоридів хрому $CrCl_2$, $CrCl$, $CrCl_3$ зростає і перевищує парціальний тиск хлоридів алюмінію. Це може свідчить про те, що надлишок кисню реакційному просторі буде сприяти більш інтенсивному проходженню процесу хромування і гальмує процес алітування. В складі конденсованої фази, яка відповідає за теоретичний фазовий склад покриття, при цьому додатково утворюється як оксид алюмінію Al_2O_3, так і оксид хрому Cr_2O_3.

Оксиди хрому Cr_2O_3 та алюмінію Al_2O_3 можуть виникнути в реакційному просторі при окисленні поверхні вихідного порошку хрому та алюмінію. Крім того наявність в складі конденсованих фаз оксидів хрому та алюмінію в процесі дифузійного насичення є небажаним, так як вони можуть розташовуватись між кристалітами фаз, що утворюються в процесі дифузійного насичення, знижуючи експлуатаційні характеристики покриття [339]. Саме тому при створенні способу нанесення комплексних хромоалітованних покриттів слід передбачити можливість видалення з реакційного простору надлишків кисню, що може бути досягнуто за рахунок попереднього вакуумування реакційної камери.

Однак, утворення оксидів є доцільним на останній стадії процесу, так як вони будуть сприяти утворенню суцільних захисних плівок. Використовуючи принцип суцільності Пілінга - Бедвордса [175] алюміній утворює суцільну захисну плівку Al_2O_3 (V_{Al2O3}/V_{Al} =1,31).

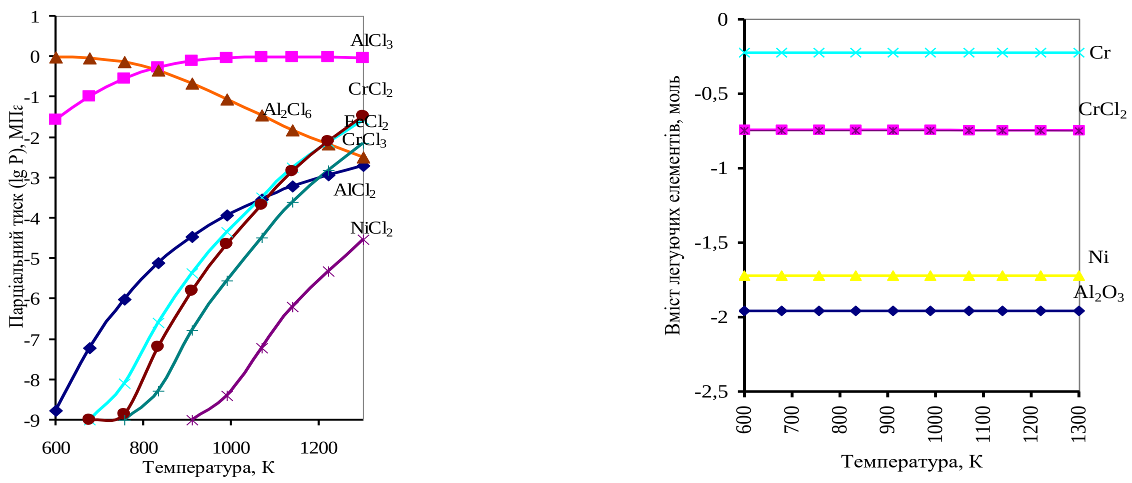
Введення в склад вихідних систем азоту, як компоненту повітря, (система 5, табл.3.3) приводить до зміщення інтервалу існування парціальних тисків хлоридів хрому та алюмінію в область більш високих температур, крім того, в газовій фазі з’являється азот N_2. В конденсованій фазі, яка відповідає за теоретичний склад покриттів, буде утворюватись нітрид алюмінію AlN та хрому CrN. Утворення нітридів хрому та алюмінію, також є небажаним, так як вони можуть призводити до окрихчення отриманих покриттів[339].



а б

Рисунок 3.4 - Залежність парціального тиску газових сполук (а) та вміст елементів у складі конденсованої фази(б) системи Cr-Al-Fe-Cl-O=1-0,1-1-1-0,2 (система 3, табл.3.3) від температури

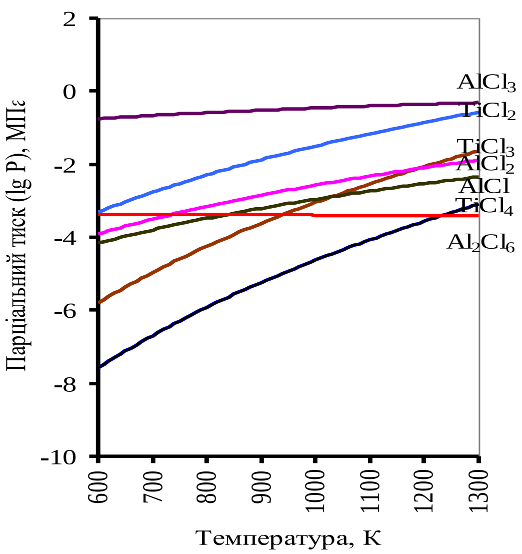
При введенні до складу системи 3 невеликої кількості нікелю при співвідношенні компонентів Cr-Al-Fe-Cl-O-Ni=1-0,1-1-1-0,2-0,1 (система 6, табл.3.3) призводить до утворення у газовій фазі хлориду нікелю $NiCl_2$, однак його парціальний тиск значно поступається парціальним тискам хлоридів хрому та алюмінію (рис. 3.8).



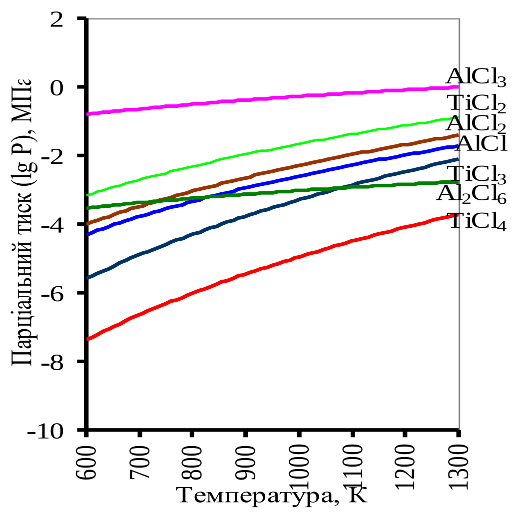
а б

Рисунок 3.5 - Залежність парціального тиску газових сполук (а) та вміст елементів у складі конденсованої фази(б) системи Cr-Al-Fe-Cl-O-Ni=1-0,1-1-1-0,2-0,1 (система 6, табл.3.3) від температури

При проведенні процесу титаноалітування при співвідношенні компонентів Fe-Al-Ti-Cl=1-0,1-1-1 (система 7, табл.3.3) та Fe-Al-Ti-Cl=1-1-1-1 (система 8, табл.3.3) основними компонентами газової фази є хлориди алюмінію та титану різної валентності (рис.3.6). При цьому парціальні тиски хлоридів титану майже не поступаються парціальним тискам хлоридів алюмінію. Це може свідчить про те, що термодинамічна імовірність процесу титанування майже не поступається процесу алітування. Вірогідність протікання процесу комплексного титаноалітування не залежить від вмісту титану та алюмінію в складі вихідних реагентів. В складі конденсованої фази фіксуються алюмінії, титан, залізо та хлорид титану $TiCl_2$. Встановлено, що зміна кількісного співвідношення порошків титану та алюмінію у складі вихідних реагентів (системи 7, 8) на впливає на якісний склади газових та конденсованих фаз.



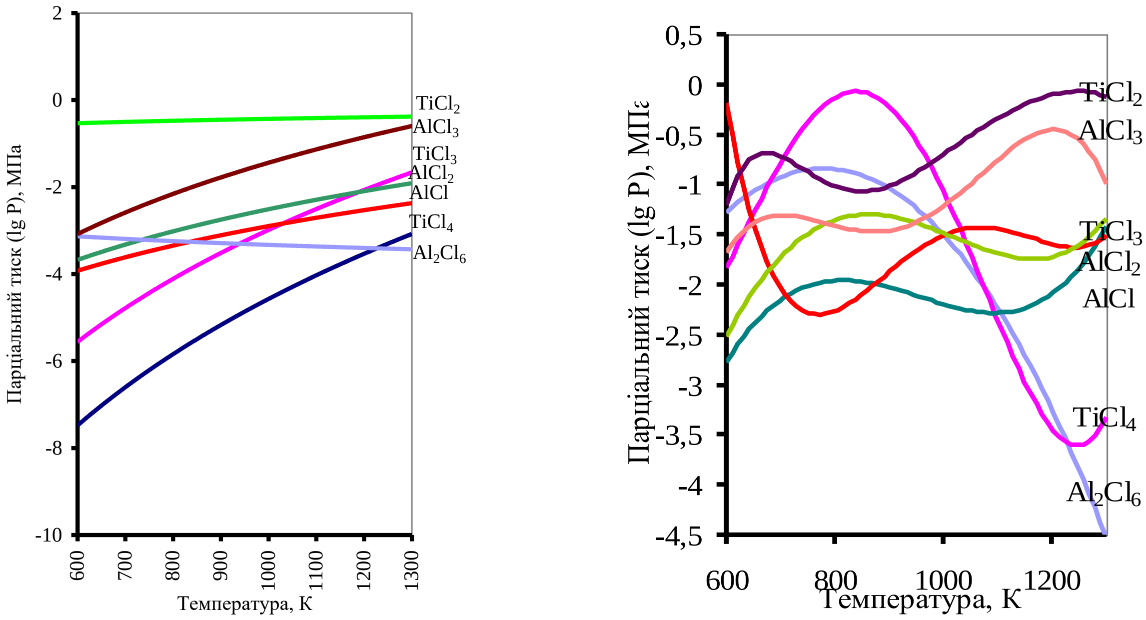
а



б

Рисунок 3.6 - Залежність парціального тиску газових сполук системи Fe-Al-Ti-Cl=1-0,1-1-1 (система 7, табл.3.3) (а) та Fe-Al-Ti-Cl=1-1-1-1 (система 8, табл.3.3) (б) від температури

Додаткове введення в склад вихідних реагентів невеликою кількості кисню (система 9, табл.3.3) майже не впливає на склад газової фази (рис. 3.7). При цьому у складі конденсованої фази з'являється оксид алюмінію $A1_2O_3$ та оксид титану TiO (табл.3.3). Наявність в складі конденсованих фаз систем 9, 10 оксидів титану та алюмінію є небажаним [339]. Саме тому при створенні способу нанесення титаноалітованих покриттів також слід передбачити можливість видалення з реакційного простору надлишків кисню. Останнє може бути досягнуто за рахунок вакуумування реакційної камери.



а б

Рисунок 3.7 - Залежність парціального тиску газових сполук системи Fe-Al-Ti-Cl-O=1-0,1-1-1-0,1 (система 8, табл.3.3) (а) та Fe-Al-Ti-Cl-O=1-0,1-1-1-0,1 (система 9, табл.3.3) (б) від температури

Результати наведених вище розрахунків дають можливість визначити швидкість виділення титана та алюмінію на поверхні технічного заліза, сталей У8А,9ХС, твердого сплаву ВК8 . Відомо [167, 174, 275, 279], що швидкість виділення певних атомів на поверхні залежить від парціального тиску хлоридів, які приймають участь в зворотних транспортних реакціях. Виникнення насичуючих атомів в активному стані біля поверхні та їх адсорбція відбуваються протягом всього процесу. Адсорбовані атоми взаємодіють з основою або утворюють тверді розчини або сполуки. Перенос насичуючих елементів від вихідної суміші в покриття відбувається в полі градієнта активності.

За даними наведеними в роботі [135] після титаноалітування п порошковій суміші з 29% Al_2O_3 + 33 TiO_2 + 33Al + 5%NH_4Cl концентрація титану та алюмінію на поверхні сталі 45 відповідно складає 28,9 та 37,3%. Відомо [115], що при одночасному насиченні хромом та алюмінієм технічного заліза та сталі 20 порошковим методом з використанням в якості активатора хлористого амонію товщина та хімічний склад покриття суттєво залежать від вмісту хрому та алюмінію в вихідній суміші. Збільшення вмісту алюмінію в вихідній суміші більшу за 10% має місце різке зниження концентрації хрому в покритті зі збільшенням глибини його проникнення. В той же час при вакуумному хромоалітуванні сплаву ЖС6К в суміші з 4% Al, 46%Cr(інше Al_2O_3) на поверхні формується шар із вмістом хрому та алюмінію відповідно 7,0 та 18%. Якщо у випадку хромоалітування в середовищі хлору відвід хрому та алюмінію до оброблюваної поверхні визначається парціальним тиском парової фази хрому та алюмінію. Як показано в роботі парціальний тиск парової фази алюмінію буде вищім, ніж хрому, що і зумовило більший вміст алюмінію в покритті.

Автори [167, 279] вважають суттєву залежність кінетики дифузійного насичення кількома елементами від конкуренції адсорбованих атомів, молекул за місце на поверхні. Навіть в елементарному випадку бінарної системи поряд з теплотою адсорбції існують дві енергії активації та дві енергії дисорбції. В залежності від величини цих параметрів, а також характеру їх зміни при збільшенні ступеня заповнення поверхня.

Співвідношення адсорбованих молекул, атомів на поверхні в залежності від теплоти адсорбції визначається за наступним виразом [167, 279]:

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{P_1}{P_2} e \frac{Q_1 - Q_2}{RT} \tag{3.1}$$

де θ_1 та θ_2 – ступінь заповнення поверхні для першої і другої речовини; P_1 та P_2 – парціальні тиски газів при рівновазі з адсорбованим шаром; Q_1 та Q_2 – теплоти адсорбції цих речовин; R - константа; T – температура.

Розрахунки показали [279], що навіть при незначній відмінності в теплотах адсорбції підкладки практично повністю покривається речовиною з більшою теплотою адсорбції.

Таким чином, знання теплот адсорбції у випадку їх симбатності має велике значення при виборі вихідних металів для комплексного насичення. Вибір повинен відбуватися таким чином, щоб різниця теплот адсорбції була мінімальною [279]. Адсорбційний процес, як вже було зазначено, може включати звичайну фізичну адсорбцію, при якій моно – або поліатомний адсорбційний шар утворюється завдяки дії ван – дер – ваальсових сил. В той же час одночасно можлива хімічна адсорбція (хемосорбція) з виникненням сильних хімічних зв’язків між адсорбованими атомами та атомами оброблюваної поверхні.

На наступному етапі хіміко – термічної обробки протікає дифузія адсорбованих атомів в глибину виробу або розчиненням хімічних сполук з наступною дифузією, а атомів виробу в покриття. Адсорбція протікає швидко, а дифузія повільно.

Наразі, не дивлячись на значну кількість публікацій з однокомпонентного та комплексного насичення металів та сплавів, існують труднощі щодо пояснення початкових стадій реакційної дифузії. Існують дві гіпотези [115, 208]. Відповідно до першої гіпотези (Д.А. Прокошкін) збільшення концентрації насичуючого елемента на поверхні відбувається поступово до межі розчинності з наступним утворенням сполук. По другій гіпотезі (В.З. Бугаков) утворення сполуки на поверхні відбувається в перші моменти насичення. Наступне формування покриттів відбувається в обох випадках дифузійним шляхом.

Дослідження фазового та хімічного складу покриттів на основі карбідів перехідних металів IV – VI груп періодичної системи показали активну участь в формуванні шарів вуглецю та заліза основи. Таким чином, не відбувається дифузія перехідного металу в сталь, твердий сплав, а навпаки, дифузія елементів основи до границі покриття – насичуюче середовище [135, 199, 211, 212]. Інша картина спостерігається при дифузійній металізації сплавів з незначним вмістом вуглецю – технічного заліза, жароміцних сплавів. Захисний шар утворюється за рахунок дифузійного проникнення насичуючих елементів від поверхні в вихідний сплав [135, 199, 211, 212]. В багатьох випадках порядок розташування окремих шарів в покритті відповідає чергуванню фаз на діаграмі стану залізо – насичуючий елемент, а товщина такого покриття буде набагато більшою ніж на основі тугоплавких сполук.

В роботі [329] наведені результати досліджень рівноважного складу систем за участю двох насичуючих металів, хлору та вуглецю. Визначено, що по характеру залежності парціального тиску хлоридів та вмісту карбідів в конденсованому стані від складу вихідної суміші системи можна розділити на дві групи.

До першої групи відносяться системи із карбідоутворюючих елементів, один з яких, як правило більш карбідоутворюючий, має більш високий парціальний тиск хлоридів. До другої групи входить система за участю титана та алюмінію, для якої характерна незначна перевага парціального тиску хлоридів металів з меншою карбідоутворюючою здатністю. Розрахунки показали, що одночасне дифузійне насичення титаном та алюмінієм можливе при використанні вихідних сумішей багатих титаном. Термодинамічно вигідна, в цьому випадку, присутність в покритті карбіду титана TiC, а також сполук за участю титану, алюмінію, заліза. Теоретичний фізико – хімічний аналіз не виявив цих сполук в конденсованому стані по причині відсутності їх термодинамічних характеристик в базі даних програми. При використанні складу збагаченого алюмінієм буде переважати процес алітування. Причому вірогідність утворення в дифузійній зоні карбіду Al_4C_3 при наявності вуглецю в вихідному сплаві досить висока.

Теоретичні дослідження фізико – хімічних умов нанесення на поверхню сплавів на основі заліза, твердих сплавів комплексних покриттів за участю титана та алюмінію, хрому та алюмінію дозволили встановити вплив співвідношення титану та алюмінію, хрому та алюмінію в вихідних компонентах, заліза, кисню, азоту, температури, тиску та рівноважний склад газового та конденсованого середовищ. Отримані результати дали можливість коректно підійти до розробки способу комплексного насичення технічного заліза, сталей У8А, 9ХС, твердого сплаву ВК8 титаном та алюмінієм, хромом та алюмінієм та дозволяє змоделювати раціональні склади насичуючих елементів та температурні інтервали ведення процесу. На основі отриманих даних були надані наступні рекомендації:

1. Аналіз результатів досліджень фізико – хімічних умов хромоалітування показав, що парціальний тиск хлоридів алюмінію вищий на 2 порядки хлоридів хрому. Тому, для протікання процесу комплексного хромоалітування необхідно підвищений вміст хрому у складі вихідних компонентів. Збільшення кількості алюмінію призводить до того, що парціальні тиски хлоридів хрому різко знижується і процес хромування стає термодинамічно неможливим.

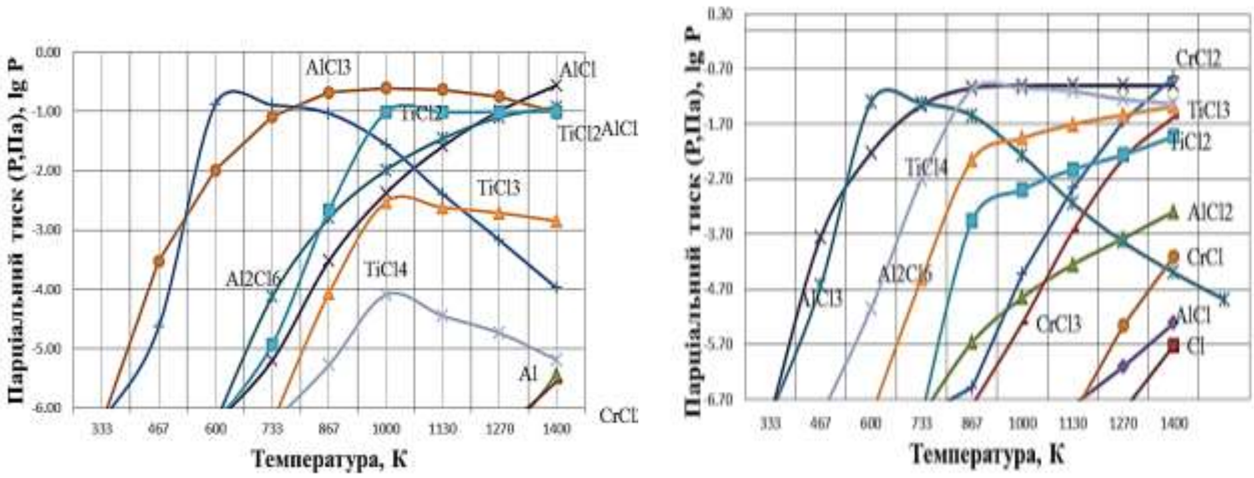
2. Аналіз результатів досліджень фізико – хімічних умов титаноалітування показав, що парціальний тиск хлоридів титану та алюмінію практично однаковий. Таким чином, можна вважати вірогідність одночасного насичення титаном та алюмінієм значною. кількісне співвідношення компонентів не впливає на значення парціальних тисків як хлоридів титану так і алюмінію.

3. При створенні способу комплексного насичення як хромом і алюмінієм, так і титаном та алюмінієм слід передбачити можливість видалення з реакційного простору надлишків кисню та азоту.

4. За оптимальну температуру при насиченні сплавів на основі заліза хромом та алюмінієм, титаном та алюмінієм слід вважати 1273-1323К. Зниження температури процесу супроводжується зменшенням парціальних тисків хлоридів насичуючих елементів, а її перевищення практично не вплива на парціальні тиски хлоридів, є небажаним з технологічної та економічної точки зору.

3.2.Фізико – хімічні умови хромоалітування сплавів на основі титану в середовищі хлористого амонію

Для оцінки можливості комплексного насичення сплавів титану хромом та алюмінієм, розглянули більш ніж 100 варіантів співвідношень Al-Cr-Ti-NH_4Cl (додаток 1). Аналіз результатів досліджень фізико – хімічних умов хромоалітування сплавів на основі титану показав, що парціальний тиск хлоридів алюмінію вищий за парціальні тиски хлоридів хрому, як і при хромоалітуванні сплавів на основі заліза. Щоб можливість насичення хромом мала вищу ймовірність, необхідно підвищити його мольний вміст в системі. Деякі з досліджених систем наведені на рис.3.8



а б

Рисунок 3.8. Залежність парціального тиску систем NH_4Cl- Al-Cr-Ti- = 1,0 - 0,3-0,2-0,1 моль (а) та Al-Cr-Ti-NH_4Cl=0,1-1,0-0,1-1,6 моль в залежності від температури [253]

Визначено, що при підвищеному вмісті алюмінію для системи NH_4Cl-Al-Cr-Ti- = 1,0 - 0,3-0,2-0,1 моль парціальний тиск хлоридів алюмінію AlCl, , Al_2Cl_6 $AlCl_2$ збільшується у вище наведеному ряді по мірі підвищення температури і мають максимальне значення в інтервалі температур 800- 1273 К. Парціальний тиск хлориду алюмінію $AlCl_3$ збільшується до температури 500 К, а потім має тенденцію до зниження. Парціальний тиск хлоридів титану $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$ досить високий в інтервалі температур 900-1273 К, проте дещо поступаються хлоридам алюмінію. Виникнення хлориду хрому низшої валентності $CrCl_2$ можливо лише за підвищених температур, що перевищує раціональні температури дифузійної металізації[151, 211, 212]. Це свідчить про те, що процес алітування сплавів на основі титану, як і для сплавів на основі заліза є більш термодинамічно ймовірним і для протікання процесу комплексного хромоалітування сплавів на основі титану необхідно підвищення мольного вмісту хрому. У складі конденсованої фази при цьому формуються інтерметаліди за участю титану, алюмінію та хрому: AlTi, Al_3Ti, Cr_2Ti

Зменшення кількості алюмінію та підвищення вмісту хрому в системі Al-Cr-Ti-NH_4Cl=0,1-1,0-0,1-1,6 моль призводить до виникнення в складі газової фази хлоридів хрому різної валентності: CrCl, $CrCl_2$, $CrCl_3$, що виникають при температурі понад 850 К . Парціальний тиск хлоридів хрому збільшується з підвищенням температури. Парціальні тиски хлоридів алюмінію AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 дещо знижуються, проте залишаються досить високими. Максимальні значення як хлоридів хрому, так і хлоридів алюмінію спостерігається в інтервалі температур 1100-1400 К. Крім того, збільшення кількості активатора призводить до формування у складі конденсованої фази окрім інтерметалідів за участю титану, алюмінію та хрому (AlTi, Al_3Ti, Cr_2Ti) нітриду титана TiN який стабільно існує в інтервалі температур 1023-1323 К.

Таким чином, аналіз отриманих даних дозволяє на основі термодинамічних розрахунків теоретично змоделювати склад та раціональні витрати вихідних реагентів та температурні інтервали насичення при комплексному насиченні сплавів на основі титану хромом і алюмінієм.

Аналіз результатів досліджень фізико – хімічних умов хромоалітування показав, що парціальний тиск, як хлоридів алюмінію, так і хрому , спостерігається в інтервалі температур 1100-1400 К за умов надлишку хрому. За оптимальний температурний інтервал при насиченні сплавів на основі титану хромом, алюмінієм - 1073...1373 К.

Результати роботи будуть використані для розробки нових способів насичення сплавів на основі титану хромом та алюмінієм, що дозволить отримувати багатошарові покриття з прогнозованим рівнем експлуатаційних властивостей.

3.3. Хімізм процесу комплексного титаноалітування попередньо хромованих сплавів на основі заліза

Основними стадіями процесу попереднього формування карбідного хромового покриття на поверхні сталей є [211, 212]:

1) збагачення поверхневих зон сталей, що обробляються, вуглецем за рахунок неізотермічної цементації;

2) виникнення в реакційному просторі хлоридів хрому різної валентності ($CrCl_2$, $CrCl_3$, $CrCl_4$);

3) дифузія хлоридів хрому до поверхні сталі, що обробляється;

4) виділення активних атомів хрому на поверхні сталей, що обробляється, за реакціями обміну між хлоридами хрому і залізом матриці;

5) дифузія атомів хрому вглиб матриці з виникненням в поверхневої зони сталі спочатку твердих розчинів, а потім зародків карбідної фази з наступним їх ростом.

Перша стадія процесу протікає при нагріванні сталей в закритому реакційному просторі до температур ізотермічної витримки (1173…1373К). Джерелом вуглецю є графітове дно реакційної камери [214], яке забезпечує в газовій фазі вуглецевий потенціал, що дорівнює 1,0. Хімічні реакції, що мають місце в процесі неізотермічної цементації поверхні сталі не відрізняються від відомих при здійсненні цементації в карбюризаторі.

Встановлено, що в процесі неізотермічної цементації при прийнятих умовах насичення, в залежності від температури ізотермічної витримки і часу нагрівання до неї, на поверхні сталі У8А формується цементований шар товщиною 150…250 мкм з кількістю вуглецю на його зовнішній поверхні (0,7…0,8)% за масою.

Друга стадія процесу починається при досягненні температури ізотермічної витримки, коли в реакційний простір вводять порошок хрому та чотирихлористий вуглець [214, 222].

Відомо [159], що при високих температурах чотирихлористий вуглець розкладається не тільки з виділенням молекул хлору і вуглецю, як це показано в роботі [222], але і з виникненням стабільних сполук C_2Cl_4, C_6Cl_6 і C_2Cl_6. При цьому кількість молекул хлору і ступінь дисоціації CCl_4 навіть при температурі 1000 К дуже мала [222].

Присутність в реакційній камері графітового дна, дозволяє суттєво підвищити ступінь дисоціації чотирихлористого вуглецю [214]. При цьому графіт приймає участь в протіканні хімічних реакцій, які підвищують кількість молекул хлору в реакційному просторі. Відомо [222], що при незначних температурах нагрівання, навіть при нестачі кисню, взаємодія останнього з вуглецем, приводить до виникнення двооксиду CO_2. По досягненні температури (673…773) К починає протікати реакція між вуглецем і двооксидом CO_2, в результаті чого виникає оксид СО. Кількість останнього зростає по мірі підвищення температури. Оксид СО в присутності вуглецю з’єднується з хлором, що приводить до виникнення в реакційному просторі сполуки $COCl_2$, ступінь дисоціації якого при температурах 1073К досягає 100% [214, 222].

Поява в реакційному просторі одночасно порошку хрому і молекул хлору супроводжується виникненням хлоридів хрому різної валентності за реакціями:

1. $Cr + Cl_2 \rightarrow CrCl_2$;

2. $2/3\ Cr + Cl_2 \rightarrow 2/3\ CrCl_3$;

3. $1/2\ Cr + Cl_2 = 1/2\ CrCl_4$.

Враховуючи будову зовнішньої оболонки атому хрому ($3d^4 4s^2$), а також найбільш характерну ступінь його окислення, можна очікувати виникнення в реакційному просторі, насамперед, стабільних з’єднань $CrCl_2$, $CrCl_3$, $CrCl_4$. Ці хлориди можуть додатково утворюватись за реакціями:

4. $2CrCl_2 + Cl_2 = 2CrCl_3$;

5. $CrCl_2 + Cl_2 = CrCl_4$;

6. $1/4\ Cr_2O_3 + Cl_2 + 3/4\ C \rightarrow 1/2\ CrCl_4 + 3/4\ CO$;

7. $1/3\ Cr_2O_3 + Cl_2 + C \rightarrow 2/3\ CrCl_3 + CO$;

8. $1/46\ Cr_{23}C_6 + Cl_2 \rightarrow 1/2\ CrCl_4 + 3/23\ C$;

9. $2/69\ Cr_{23}C_6 + Cl_2 \rightarrow 2/3\ CrCl_3 + 12/69\ C$;

10. $1/23\ Cr_{23}C_6 + Cl_2 \rightarrow CrCl_3 + 6/23\ C$;

11. $1/14\ Cr_7C_3 + Cl_2 \rightarrow 1/2\ CrCl_4 + 3/14\ C$;

12. $2/21\ Cr_7C_3 + Cl_2 \rightarrow 2/3\ CrCl_3 + 2/7\ C$;

13. $1/7\ Cr_7C_3 + Cl_2 \rightarrow CrCl_2 + 3/7\ C$.

Оксид Cr_2O_3 і карбіди $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 можуть виникнути в реакційному просторі при окисленні та карбідізації поверхні вихідного порошку хрому.

Одночасно з утворенням хлориду вищої валентності, $CrCl_4$ в реакційному просторі при взаємодії останнього з порошком хрому можуть утворюватися хлориди нижчої валентності $CrCl_2$, $CrCl_3$ за реакціями:

14. $1/2\ CrCl_4 + 1/6\ Cr \rightarrow 2/3\ CrCl_3$;

15. $1/2\ CrCl_4 + 1/2\ Cr \rightarrow CrCl_2$;

16. $2/3\ CrCl_3 + 1/3\ Cr \rightarrow CrCl_2$.

Хлориди хрому $CrCl_2$, $CrCl_3$, $CrCl_4$ у реакційному просторі знаходяться у газоподібному стані. З урахуванням різниці питомих мас цих хлоридів, пружності їх шарів та безперервності утворення можна стверджувати про можливість їх дифузійного переносу до поверхні сталей, що обробляється.

Знаходячись у контакті з поверхнею сталі, що обробляється, хлориди хрому хемосорбуються нею. Згідно даним термодинамічного аналізу процес перенесення активних атомів хрому відбувається в хемосорбованому оброблюваною поверхнею шарі можливо також шляхом протікання реакції обмінного типу:

17. $1/2\ CrCl_4 + Fe \rightarrow 1/2\ Cr + FeCl_2$.

Хром, який виділився за реакцією обміну 17 та за реакціями диспропорціювання в атомарному стані далі адсорбується поверхнею сталі, що обробляється, та дифундує в його середину, утворюючи твердий розчин в аустеніті та потім карбідні фази $Cr_{23}C_6$ і Cr_7C_3.

Враховуючи, що при температурах ведення процесу насичення у реакційному просторі крім хлоридів хрому, заліза сталі, порошку хрому наявні також оксид CO та $COCl_2$ були розраховані можливі реакції карбідоутворення обмінного типу та визначено термодинамічна можливість їх протікання (додаток 1).

Проведені нами розрахунки, а також порівняльний аналіз літературних даних [151, 171, 211, 212] показали, що найбільш термодинамічно ймовірними реакціями обмінного типу при хромуванні сталей є наступні:

18. $7CrCl_4 + 14Fe + 6CO(g) = Cr_7C_3 + 14FeCl_2 + 3CO_2(g)$

19. $CrCl_4 + 14Fe + 12COCl_2(g) + 22Cr = Cr_{23}C_6 + 14FeCl_2 + 6CO_2(g)$

20. $7CrCl_4 + 20Fe + 6COCl_2(g) = Cr_7C_3 + 20FeCl_2 + 3CO_2(g)$

21. $CrCl_4 + 8Fe + 6COCl_2(g) + 6Cr = Cr_7C3 + 8FeCl_2 + 3CO_2(g)$

22. $23CrCl_3 + 93/2Fe + 12COCl_2(g) = Cr_{23}C_6 + 93/2\ FeCl_2 + 6CO_2(g)$

24. $2CrCl_3 + 9Fe + 6COCl_2(g) + 5Cr = Cr_7C_3 + 9FeCl_2 + 3CO_2(g)$

25. $23CrCl_2 + 35Fe + 12COCl_2(g) = Cr_{23}C_6 + 35FeCl_2 + 6CO_2(g)$

26. $CrCl_2 + 13Fe + 12COCl_2(g) + 22Cr = Cr_{23}C_6 + 13FeCl_2 + 6CO_2(g)$

27. $CrCl_2 + 7Fe + 6COCl_2(g) + 6Cr = Cr_7C_3 + 7FeCl_2 + 3CO_2(g)$

Як показали результати розрахунку решти реакцій, всі вони можуть протікати, проте термодинамічна можливість їх протікання значно нижча [151, 171, 211, 212]. Значення вільної енергії цих реакцій в залежності від температури наведені на рис. 3.9. Встановлено, що при газовому хромуванні найбільш термодинамічно вірогідними реакціями карбідоутворення є ті, що протікають за наявності в реакційному просторі $COCl_2$. В залежності від джерела вуглецю термодинамічна імовірність збільшується в ряду $CO_2 \rightarrow CO \rightarrow COCl_2$.

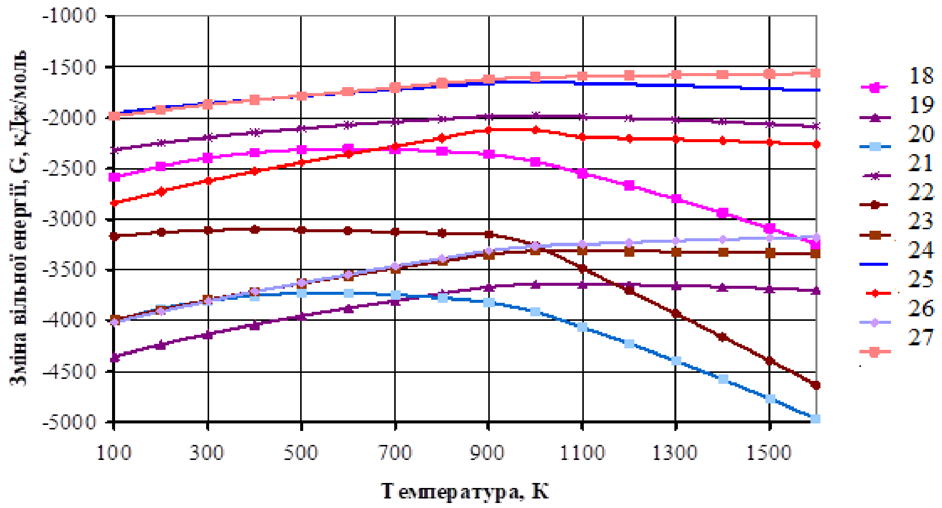


Рисунок 3.9 – Зміна вільної енергії найбільш імовірних реакцій, які протікають при хромуванні вуглецевих сталей газовим методом в залежності від температури

При цьому до температури 800 К більш імовірною є реакція 19, в результаті якої утворюється карбід хрому $Cr_{23}C_6$. Підвищення температури призводить до збільшення термодинамічної імовірності утворення карбіду хрому Cr_7C_3 (реакція 20).

Таким чином, при проведені процесу хромування термодинаічно імовірне є утворення як карбіду хрому Cr_7C_3, так і карбіду хрому $Cr_{23}C_6$. Проте існування карбіду хрому $Cr_{23}C_6$ більш імовірне при зниженні температури. Це може свідчити про те, що він також може осаджуватися в процесі охолодження шляхом прямого осадження з газової фази.

Слід відмітити, що одержані нами дані про термодинамічну вірогідність реакцій карбідоутворення на поверхні заліза можна використовувати при розгляді процесу нанесення покриттів на основі $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 на сталі.

Наступним етапом експерименту передбачалося нанесення на поверхню попередньо хромованої сталі комплексних покриттів за участю титану та алюмінію. Процес комплексного титаноалітування передбачали проводити в середовищі хлористого амонію. проводили в контейнері, в порошковій суміші алюмінію, титану і хлористого амонію. В результаті можливо протікання наступних реакцій[151]:

28. $NH_4C1 \rightarrow NH_3 + HC1$;

29. $NH_3 \rightarrow 1/2N_2 + 3/2H_2$;

30.$2HC1 + 2/3A1 \rightarrow 2/3\ A1C1_3 + H_2$.

31.$2HC1 + 2/3Cr \rightarrow 2/3\ CrC1_3 + H_2$.

Легші гази (водень, азот і частково хлористий водень) виходять через отвори або через плавкий затвор контейнера, а стійкіші і важчі пари хлористого алюмінію та хлористого хрому реагують між собою в реакційному просторі. В результаті подальшого насичення хлор, який утворився після дисоціації HCl, взаємодіє з Ti та Al [151].

32.$Ti + Cl_2 = TiCl_2$;

33.$2Ti + 3Cl_2 = 2TiCl_3$;

34.$Ti + 2Cl_2 = TiCl_4$;

35.$Al + Cl_2 = AlCl_2$;

36.$Al + Cl_2 = AlCl_3$.

В результаті комплексного титаноалітування попередньо хромованої сталі теоретично можливе протікання реакцій, що наведені в додатку 1**.** Були визначені найбільш термодинамічні вірогідні реакції:

37. $10Cr_7C_3 + Cr_{23}C_6 + 19TiCl_2 + AlCl_3 + 2Fe = 2Cr_7C_3 + 3Cr_{23}C6 + 12TiC + 5Cr_2Ti + AlTi + TiCl_4 + 2FeCl_3 + 15.5Cl_2$

38. $10Cr_7C_3 + Cr_{23}C_6 + 19TiCl_2 + 2AlCl_2 + 2Fe = 2Cr_7C_3 + 3Cr_{23}C6 + 12TiC + 5Cr_2Ti + Al_3Ti + TiCl_4 + AlCl + 2FeCl_3 + 14.5Cl_2$

39. $10Cr_7C_3 + Cr_{23}C_6 + 19TiCl_2 + 2AlCl_2 + 2Fe = 2Cr_7C_3 + 3Cr_{23}C6 + 12TiC + 5Cr_2Ti + AlTi + TiCl_4 + 2FeCl_2 + AlCl + 15.5Cl_2$

40. $3Cr_7C_3 + 15TiCl_2 + 2AlCl_2 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + AlTi + TiCl_4 + AlCl + 2FeCl_2 + 12.5Cl_2$

41. $3Cr_7C_3 + 15TiCl_2 + 3AlCl_2 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + Al_2Ti + TiCl_4 + AlCl + 2FeCl_2 + 13.5Cl_2$

42. $3Cr_7C_3 + 17TiCl_2 + 2AlCl_2 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + AlTi_3 + TiCl_4 + AlCl + 2FeCl_3 + 13.5Cl_2$

43. $3Cr_7C_3 + 18TiCl_2 + 2AlCl_3 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + AlTi + AlTi_3 + TiCl_4 + 2FeCl_2 + 12.5Cl_2$

Результати розрахунків ізобарно-ізотермічного потенціалу даних реакцій наведені на рисунку 3.10.

Після проведених розрахунків ізобарно-ізотермічного потенціалу вищенаведених реакцій маємо можливість спрогнозувати імовірний склад дифузійного покриття. Відповідно до проведених розрахунків при титаноалітуванні попередньо хромованої сталі отримані покриття теоретично будуть складатися з карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, карбіду титану TiC, інтерметалідів Cr_2Ti, $AlTi_3$ та AlTi. При цьому спостерігається зменшення кількості карбіду хрому Cr_7C_3 та збільшення кількості $Cr_{23}C_6$ (реакції 37-39). Карбіди хрому є джерелом вуглецю, що йде на утворення карбіду титану TiC, та джерелом хрому, що йде на формування інтерметаліду Cr_2Ti.

При розробці технології нанесення покриттів та визначені температурного режиму експлуатації необхідно враховувати температуру початку реакцій меж покриттям та основою, яку можна розрахувати на основі термодинамічних розрахунків [137]. Із вище наведених термодинамічний розрахунків імовірних реакцій найвища температура , при якій вільна енергія буде дорівнювати нулю (що відповідає максимальній температурі експлуатації) складає 1100-1200К та відповідає реакціям 1-3. Слід звернути увагу, що таку високу температуру експлуатації будуть забезпечувати одночасна присутність у складі компонентів реакції як карбіду хрому Cr_7C_3 так і карбіду хрому $Cr_{23}C_6$.

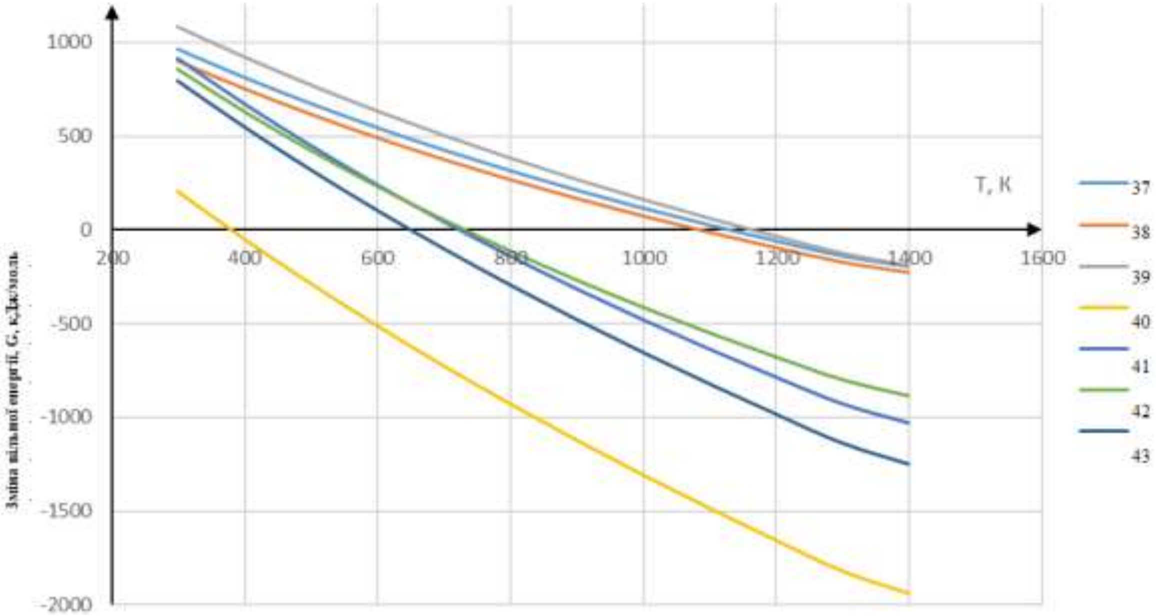


Рисунок 3.10 – Залежність зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу найбільш імовірних реакцій, які протікають при титаноалітуванні попередньо хромованої сталі від температури

3.4 Висновки до розділу 3

Концептуальний підхід покладений в основу роботи поляга в можливості створення таких умов ХТО, при яких насичення титаном та алюмінієм, хромом та алюмінієм тощо буде визначатися парціальним тиском хлоридів насичуючих компонентів, імовірний фазовий склад покриття – складом конденсованих речовин. Слід зауважити, що фізико- хімічний аналіз процесів ХТО не дає можливість оцінити дифузійні процеси формування покриттів, які протікають за рахунок дифузії насичуючих елементів в основу (механізм В.З.Бугакова) або за рахунок екстракції елементів з основи через сформований бар’єрний шар з утворенням певних сполук (механізм Д.А.Прокошкіна).

Крім того, бар’єрні шари, запропоновані в даній роботі (TiN, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$) впливають на перерозподіл елементів в процесі експлуатації при підвищених температурах і таким чином сприяють зростанню жаростійкості, корозійної стійкості, зносостійкості.

В роботі вперше обґрунтовані на основі термодинамічних розрахунків раціональні склади насичуючих сумішей та температурні інтервали комплексного насичення хромом та алюмінієм, титаном та алюмінієм сталей, твердих сплавів, титанових сплавів, що дозволило раціонально підійти до розробки нових способів нанесення дифузійних покриттів з високим комплексом властивостей:

1. Аналіз результатів досліджень фізико – хімічних умов хромоалітування показав, що парціальний тиск хлоридів алюмінію вищий на 2 порядки за парціальний тиск хлоридів хрому. Тому, для протікання процесу комплексного хромоалітування в широкій області концентрацій алюмінію і хрому необхідний підвищений вміст хрому у складі вихідних компонентів. Аналіз термодинамічних параметрів процесу показав, що в результаті інтенсивного переносу алюмінію з насичуючій суміші до оброблюваній поверхні останній зникає у складі конденсованої фази. Можна вважати, що транспортні реакції в газовій фазі по переносу алюмінію будуть відсутні. На даному етапі ХТО процесом буде хромування. Останнє підтверджується експериментально. Збільшення кількості алюмінію призводить до того, що парціальні тиски хлоридів хрому різко знижується і процес хромування стає термодинамічно маловірогідним.

2. Аналіз результатів досліджень фізико – хімічних умов титаноалітування показав, що парціальний тиск хлоридів титану та алюмінію практично однаковий в широкій області концентрацій титану та алюмінію. Таким чином, можна вважати вірогідність одночасного насичення титаном та алюмінієм значною. Кількісне співвідношення компонентів не впливає на значення парціальних тисків як хлоридів титану так і алюмінію.

3. Показано, що в реакційному просторі в середовищі за участю кисню можливе утворення і існування в широкій області концентрацій титану, алюмінію та хрому оксидів Cr_2O_3, TiO, Al_2O_3. Присутність цих сполук в покритті небажано. Вірогідніше за все утворенні оксиди формуються на вихідних порошках титану, алюмінію, хрому. Вірогідність формування

оксидів на поверхні вихідних сплавів зростає при охолодженні зразків до кімнатної температури, що підтверджується експериментально.

При створенні способу комплексного насичення хромом і алюмінієм, титаном та алюмінієм слід передбачити можливість видалення з реакційного простору надлишків кисню. Таким чином формування оксидів серед конденсованих фаз стає маловірогідним.

4. За раціональну температуру при насиченні сплавів на основі заліза хромом та алюмінієм, титаном та алюмінієм слід вважати 1273-1323К. Зниження температури процесу супроводжується зменшенням парціальних тисків хлоридів, що небажано, а перевищення її – практично не вплива на парціальні тиски хлоридів.

5. Показано, що за умов підвищеного вмісту NH_4C1 у складі вихідних компонентів серед конденсованих фаз можливе утворення сполуки TiN.

6. На основі аналізу протікаючих хімічних реакцій, що мають місце при титаноалітуванні в середовищі хлору сталі з шарами Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, встановлена температурна область стабільного існування карбідів хрому Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ -1100-1200К. Зростання температури вище за вказане призводить до деградації карбідів хрому. Таким чином виникає можливість використання шарів на основі карбідів хрому Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ в якості бар’єрних при титаноалітуванні, хромоалітуванні.

РОЗДІЛ 4

Фазовий, хімічний склади, будова багатошарових покриттів за участю титану, алюмінію, хрому, азоту, вуглецю на сталях У8А, 9ХС, твердому сплаві ВК8, титановому сплаві ВТ6

4.1 Багатошарові покриття за участю титану, алюмінію, хрому, азоту, вуглецю на інструментальних сталях та твердих сплавах

Рівень розвитку інструментального виробництва є визначальним фактором технічного прогресу і, відповідно, показником економічного рівня країни. Зростання продуктивності праці в металообробці можливе шляхом створення зносостійкого і міцного інструменту, який успішно працює в різних умовах експлуатації.

На теперішній час відома велика кількість методів поверхневого зміцнення інструментальних сталей та твердих сплавів, до яких можна віднести методи фізичного та хімічного осадження з газової фази, а також хіміко-термічну обробку [8, 19, 48, 83, 98].

Високі властивості на твердосплавних різальних пластинах показали покриття отримані методом хімічного осадження з газової фази [19, 48, 98], які складаються з шарів сполук TiC, TiN, Al_2O_3 . При наведеному вище порядку розташування шарів від основи до поверхні отримане покриття буде мати високу температурну стабільність, стійкість до лункоутворення, твердість. Цілком зрозуміло, що перераховані позитивні властивості надають покриттю окремі шари. Твердість – шари TiC, TiN; стійкість до лункоутворення – шари TiC, TiN завдяки низькому коефіцієнту тертя цих сполук в парі зі сталлю, а також присутності при різанні оксиду TiO_2, який виконує роль сухого мастила; температурну стабільність - Al_2O_3 з бар'єрними властивостями, що гальмує дифузійну взаємодію між покриттям і оброблюваним сплавом, а також проникнення кисню в покриття і основу.

Слід зазначити, що останні відомості щодо токсичності кобальту, як складової твердих сплавів, висувають вимоги до розробки твердих сплавів нового покоління без кобальту і покриттів до нових сплавів [7, 53].

Формування покриттів методом ХТО відбувається шляхом дифузійної взаємодії насичуючого елемента з основою з утворенням на поверхні шарів з наступними властивостями: висока твердість, зносостійкість, жаростійкість, низькі коефіцієнт тертя та адгезія з оброблюваним матеріалом. Цей комплекс властивостей може бути реалізованим, як вже зазначали, в композиції шарів TiC, TiN, Al_2O_3 [19, 83, 98]. Науково-технічні джерела щодо формування методами ХТО за один технологічний цикл покриття з шарів TiC, TiN, Al_2O_3 нам невідомі.

На теперішній час існують способи нанесення покриттів на основі карбідів одного або двох перехідних металів, карбідів та нітридів шляхом титанування, ванадіювання, хромування азотованих сталей та твердих сплавів [200, 211, 212, 317, 340]. При титаноалітуванні, хромуванні сталей з незначним вмістом вуглецю утворення в покритті шару карбідів по запропонованій технології маловірогідна [71, 77]. При ХТО за способом [200] (Тойота-процес) використовують в розплавленому стані буру з додатками карбідоутворюючих елементів (Ti, V, Nb). Формування карбідних покриттів відбувається за рахунок взаємодії адсорбованими поверхнею перехідними металами з вуглецем основи. Температура процесу становить 800-1250ºС. Це дозволяє реалізувати безпосередньо після ХТО гартування від температури насичення широкої номенклатури інструментальних сталей.

Покриття в роботі [317] отримані шляхом поєднання двох способів ХТО: азотування в середовищі аміаку з наступним титануванням (ванадіюванням. хромуванням). Безпосередньо до основи на вуглецевих сталях розташований шар нітриду перехідного металу (Ti, V, Cr), який утворився першим і на якому як на підкладці формувався шар карбіду. Шар TiN, який утворюється при азотоутитаноалітуванні, має бар’єрні властивості, які проявляються в на порядок меншій концентрації заліза в шарі TiC після титанування, а також у відсутності на зовнішній стороні сполук характерних для титанованих покриттів - FeTi, Fe_2Ti. Останнє зумовлено гальмуванням дифузійного потоку заліза з основи до поверхні [211, 212, 317]. Насичення перехідними металами відбувається в закритому реакційному просторі за умов від'ємного при використанні в якості вихідних реагентів порошків насичуючих металів та активатора [211, 212, 340]. Процес титаноалітування за даною технологією не реалізується, що пов'язано з активним випаровуванням алюмінію з зони насичення і конденсацією в зоні холодильника.

При традиційному титаноалітуванні з порошкових сумішей на вуглецевих сталях покриття складається з шарів TiC, інтерметалідів на зовнішній стороні дифузійної зони та шару $Fe_{\alpha}(Al)$ значної товщини на внутрішній на границі з основою. Шар $Fe_{\alpha}(Al)$ утворився при дифузії алюмінію в аустеніт за рахунок поліморфного Fe_{γ}-Fe_{α} перетворення. При температурі ХТО 1050°С перетворення аустеніту в ферит протіка при вмісті алюмінію 0,5-0,8% мас. [77, 253, 296]. Цілком зрозуміло, що шар карбіда титана TiC на виконує бар'єрних функцій. Алюміній без серйозних перешкод дифундує в основу.

Очікувати від титаноалітованих покриттів високих властивостей не доводиться. Зовнішній шар TiC в умовах контактної взаємодії, буде продавлюватися, а жаростійкість не буде реалізована.

Перспективними показали себе способи титаноалітування аустенітних сталей, а також комбіновані способи [11, 316, 338]. Останні поєднують способи фізичного осадження з газової фази нітрида TiN з наступним дифузійним титаноалітуванням [316, 338].

Науково-технічна інформація щодо титаноалітованих покриттів з бар'єрним шаром TiN на інструментальних сталях, твердих сплавах практично відсутня. Дослідження по формуванню покриттів з бар'єрними шарами та їх властивостями мають обмежений характер.

Як було зазначено в роботах [33, 351] певний інтерес представляють сплави на основі легованого хромом інтерметаліда Al_3Ti потрійної системи Al – Ti – Cr та вивченню можливості використання цих сплавів в матеріалах покриттів [24, 29, 69]. Вважають [29, 69], що найвищу жаростійкість забезпечує сплав на основі фази Лавеса, в результаті окислення якого на поверхні утворюється щільна плівка за участю оксиду Al_2O_3. Наявність бінарної складової на основі інтерметаліду TiAl в даному сплаві буде спричиняти окрихчення сплаву [29]. В той же час, покриття за участю титану, алюмінію, хрому з бар’єрною складовою нам не відомі.

Таким чином, актуальним, перспективним і практично не розробленим напрямком в галузі хіміко-термічної обробки є встановлення закономірностей формування структури та властивостей (жаростійкості, корозійної стійкості та зносостійкості) багатофункціональних покриттів за участю титану, алюмінію, хрому з бар’єрною складовою на основі нітриду титану TiN, карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ на поверхні вуглецевих та легованих сталей, твердих сплавів, титанових сплавів, нікелю.

В дисертаційній роботі процес титаноалітування, хромотитаноалітування, хромоалітування сплавів проводили в порошкових сумішах в контейнерах з плавким затвором в насичуючих сумішах та за режимами, що наведені в табл.2.6 Частину зразків із сталей та твердих сплавів перед титаноалітуванням, хромотитаноалітуванням покривали нітридом титана TiN методом фізичного осадження з газової фази або азотували. Окрім того, деяку частину зразків піддавали газовому хромуванню. Товщина шару TiN на досліджених сплавах становила 5,0-5,5мкм. Зразки з отриманими покриттями були досліджені стандартними методами фізичного матеріалознавства: рентгенофазовим, мікрорентгеноспектральним, металографічним, дюрометричним.

4.1.1 Фазовий та хімічний склади, будова титаноалітованих покриттів з бар`єрним шаром на основі нітриду титана на сталях У8А, 9ХС.

В дійсній дисертаційній роботі були встановленні закономірності та особливості отримання комплексних титаноалітованих, титинохромоалітованих, хромоалітованих отриманих традиційним методом та з бар'єрними шарами на основі нітриду титана TiN, карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ на інструментальних матеріалах (сталі У8А, 9ХС, твердому сплаві ВК8). Були виконані дослідження їх фазового та хімічного складів, структури.

Результати досліджень фазового і хімічного складу та деяких властивостей титаноалітованих покриттів та титаноалітованих покриттів з шаром TiN на інструментальних сталях У8А, 9ХС та твердому сплаві ВК8 наведено в таблиці 4.1, рис.4.1 -4.17 та опубліковані в роботах дисертанта [33, 63, 117, 209, 210, 234, 236, 246, 249, 251, 252, 270,323, 333, 335,345, 351].

Встановлено вплив складу вихідного сплаву на структуру, фазовий та хімічних склад титаноалітованих покриттів (табл.4.1, покр.№1-3). Проведені дослідження дозволили встановити, що до складу сполук на поверхні покриття входять – насичуючі метали – титан та алюміній, елементи підкладки – залізо, кобальт, вуглець, та елементи повітря – кисень, концентрація яких змінюється від зовнішньої сторони покриття до внутрішньої в багатьох випадках немонотонно.

Визначено, що відомі титаноалітовані покриття, які утворилися на сталях У8А, 9ХС при одночасному насиченні титаном та алюмінієм в порошковій суміші, складаються з твердого розчину $Fe_{\alpha}(Al)$ на границі з підкладкою, шару TiC та шару Fe_2Ti_4O на зовнішній стороні (рис.4.1, 4.3(б). Мікроструктури титаноалітованих сталей У8А, 9ХС наведено на рис.4.2(а), 4.3(а), 4.4. Після травлення 3% розчином нітратної кислоти в етиловому спирті в титаноалітованих покриттях на сталі У8А, 9ХС проявляється на зовнішній стороні світло-сіра зона з шарів Fe_2Ti_4O, TiC які граничить з перехідною зоною. Остання має світлий майже білий колір, характерну стовпчасту будову і відповідає сполуці $Fe_\alpha(Al)$. Кристали $Fe_\alpha(Al)$ виникають при ХТО в аустеніті як результат Fe_γ- Fe_α перетворення при досягненні межі розчинності алюмінію в аустеніті. Рух границі від поверхні супроводжується ростом феритного шару і розмірів стовпчастих кристалів. Товщина шару $Fe_\alpha(Al)$ за прийнятих умов ХТО досяга 50,0-70,0 мкм.

Мікрорентгеноспектральним аналізом визначено, що для сталі 9ХС характерна присутність в $Fe_\alpha(Al)$ твердому розчині легуючих елементів підкладки, а саме хрома та кремнія (рис.4.5). Слід також зазначити, що в шарі $Fe_\alpha(Al)$ практично відсутній титан як на певній відстані від шару TiC, так і безпосередньо з границею шарів TiC- $Fe_\alpha(Al)$. Відсутність титана зумовлена взаємодією його на поверхні з вуглецем підкладки і утворенням шару на основі карбіду титану. В свою чергу алюміній за прийнятих умов ХТО карбідів в дифузійній зоні не утворює, а дифундує крізь шар TiC в підкладку, де формується шар $Fe_\alpha(Al)$. Концентрація алюмінію на поверхні титаноалітованої сталі У8А та твердому розчині $Fe_\alpha(Al)$ становить 9,5-19,8 та 7,8-7,1%мас, відповідно, заліза на поверхні 21,3-59,4%мас (рис.4.2(б), 4.4(а), відповідно, сталі 9ХС - 15,1%мас.алюмінію; 20,3-56,4%мас.заліза.

Результати аналізу розподілу елементів за знімками в характеристичному рентгенівському випромінені добре співпадають з наведеними вище даними. При титаноалітуванні сталі У8А основна кількість титану зосереджена в зоні сполук – карбіду титана TiC та фази Fe_2Ti_4O; алюмінію – в сполуці Fe_2Ti_4O та шарі на основі α – заліза (рис.4.4(б-ж).

Загальною ознакою для титаноалітованих покриттів на сталях У8А, 9ХС характерна присутність шарів TiC. Шари TiC на досліджених в роботі сплавах при ХТО утворюються шляхом екстракції вуглецю підкладки до поверхні адсорбованим титаном. Період кристалічної гратки та товщини шару TiC визначаються концентрацією вуглецю та легуючих елементів у вихідному сплаві (табл.2.1, 2.2.,4.1). Відомо [163, 211], що карбідоутворюючі елементи (титан, ванадій, хром, тощо) розчинені в аустеніті зменшують дифузійну рухливість вуглецю. Таким чином, товщина шару TiC на сталі 9ХС при концентрації вуглецю 0,9% виявилося меншою в порівнянні з товщиною шару на сталі У8А з концентрацією вуглецю 0,81%. З часом насичення швидкість росту шару TiC зменшується, що робить вірогідним формування на зовнішній стороні покриття сполук за участю заліза. Таким же чином шляхом екстракції з основи Fe в сталях формуються шари Fe_2Ti_4O .

На сталях У8А, 9ХС під шаром карбіда титана присутній шар $Fe_α(Al)$. Очікувати від таких покриттів високих властивостей не доводиться. Зовнішній шар TiC в умовах контактної взаємодії, буде продавлюватися, а жаростійкість за з підвищеним вмістом алюмінію - зони $Fe_α(Al)$ на сталях не буде реалізована внаслідок блокування шаром TiC.

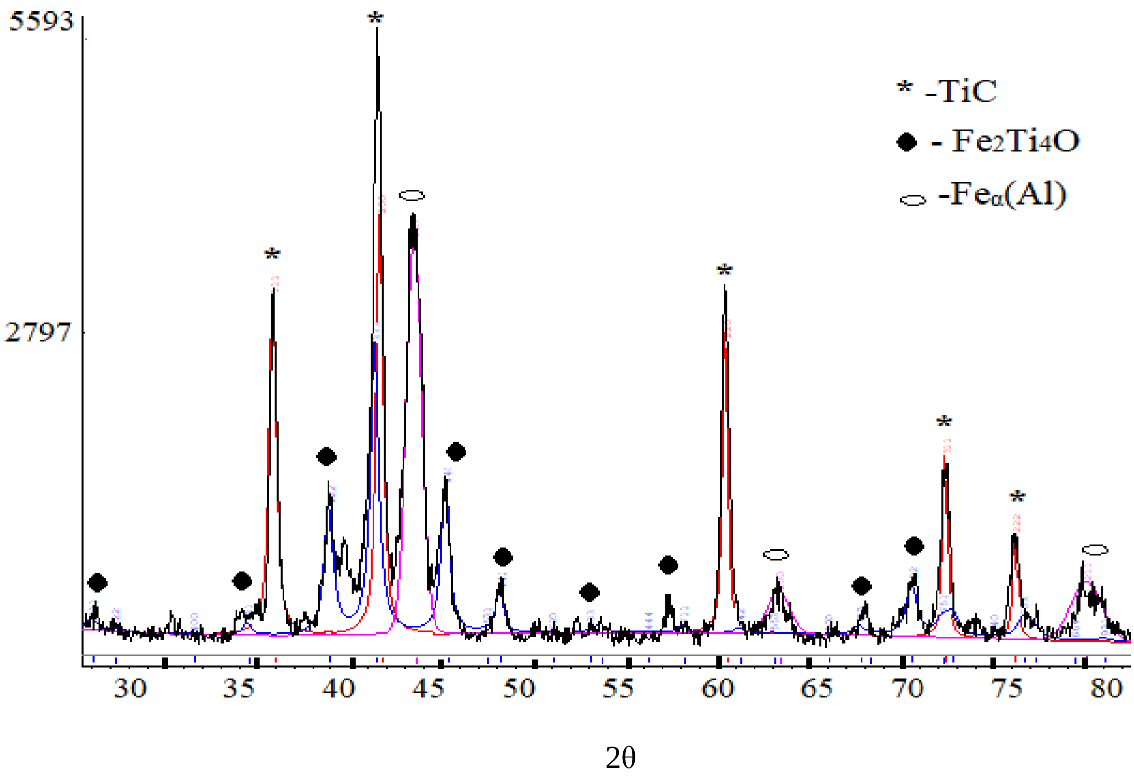
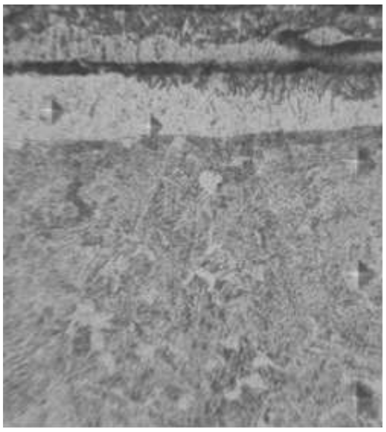
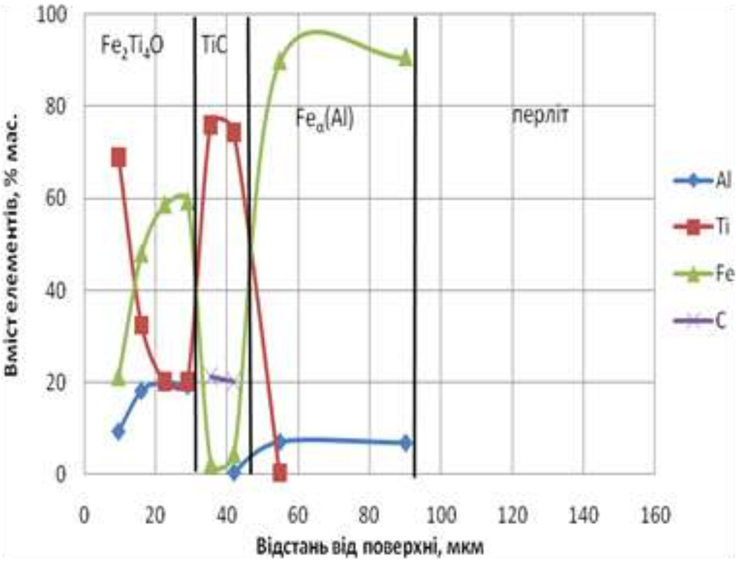


Рис. 4.1- Дифрактограми сталі У8А після титаноалітування (поверхня) : T=1050 ^{0}C, τ=4 год. Випромінювання Cu Kα1, λ=0,1541841 нм (табл.4.1, покр.№2)

Таблиця 4.1 - Фазовий склад і деякі властивості покриттів на сталях У8А, 9ХС та твердому сплаві ВК8

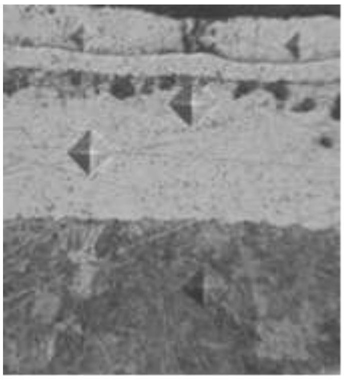
№ пок	Марка сплаву	Обробка	Фазовий склад	Період гратки,нм	Товщина покриття, мкм
1	Сталь 9ХС	Титаноалітування ,1050,4	Fe_2Ti_4O TiC Feα(Al).	a:1,1293 a:0,4326 a:0,2889	20,0 12,0 70,0
2	Сталь У8А	Титаноалітування, 1050, 4	Fe_2Ti_4O TiC Feα(Al)	a:1,1309 a:0,4330 a:0,2931	8,0 15,0-15,5 35,0
3	ВК8	Титаноалітування,1050,4	$AlCoTi_2$ TiC Зона з підвищеним вмістом кисню, алюмінію: WC,Co(Al), Me_2O_3. Зона з підвищеним вмістом алюмінію WC,Co(Al),Co_3W_3C.	a:0,2952 a:0,4333 - -	8,5 7,0 21,0 10,0-20,0
4	Сталь У8А	TiN, фізичне осадження;	TiN	a:0,4245	4,5-5,0
5	Сталь У8А	Азотування 540; 20;	Fe_2N Fe_4N	a: 0,4799 c: 0,4419 a : 0,3796	11,0 6,5
6	Сталь 9ХС	Титаноалітування, сталь з шаром TiN; TiN, фізичне осадження; титаноалітування 1050; 4.	Fe_2Ti_4O TiC TiN Feα	a:1,1294 a:0,4329 a:0,4257 a:0,2870	22,0 8,0 5,5 -
7	Сталь У8А	Титаноалітування, сталь з шаром TiN; TiN, фізичне осадження; титаноалітування 1050; 4.	Fe_2Ti_4O TiC TiN	a:1,1293 a:0,4304 a:0,4240	10,0 6,9 5,0
8	Сталь У8А	Азототитаноалітування*; азотування, 540;20; титаноалітування; 1050; 4;	$Fe_2(Ti,Al)_4O$ TiC TiN	a :1,1298 a:0,4329 a:0,4228	11,0 7,0 6,5
9	ВК8	Азототитаноалітування*; азотування, 540;20; титаноалітування; 1050; 4	AlCoTi2 TiC TiN	a:0,2982 a:0,4319 a:0,4226	4,0 4,5 4
На поверхні присутній оксид Al_2O_3 : a:0,4757; c: 1,3019 нм.					

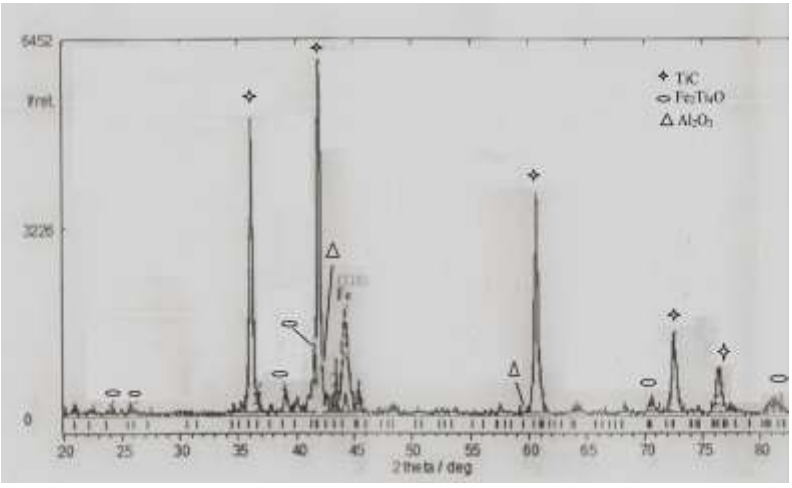




а Б

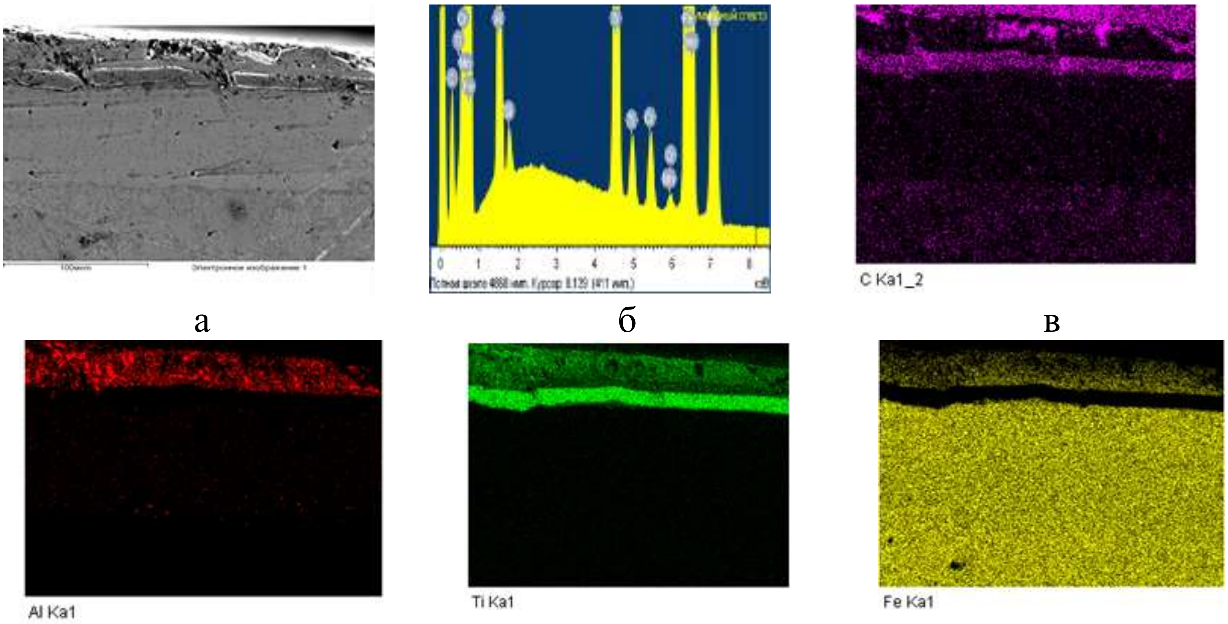
Рис. 4.2 – Мікроструктура (а)х300 та розподіл елементів в структурі на сталі У8А після титаноалітування: T=1050^{0}C, τ=4 год (табл.4.1, покр.№2)





а б

Рис. 4.3- Мікроструктура (а)(х500) та дифрактограма знята з поверхні сталі 9ХС після титаноалітування : T=1050 ^{0}C, τ=4 год(табл.4.1, покр.№1)



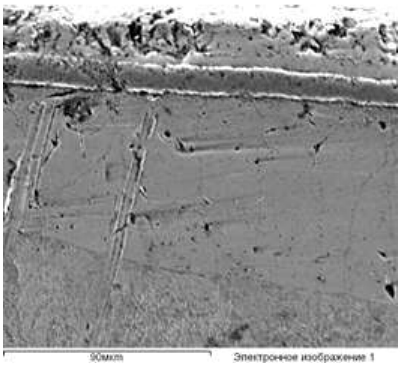
а б в

г д є

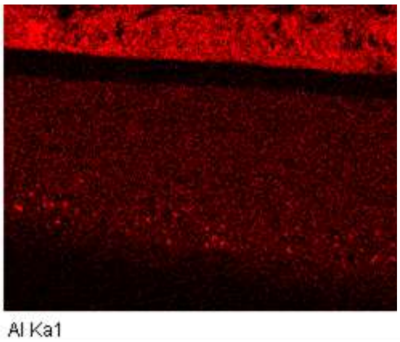
Рис. 4.4 - Мікроструктура у відбитих електронах (а), спектральні криві (б) та карта розподілу елементів по площині шліфа на сталі У8А (характеристичне рентгенівське випромінення у вторинних електронах) (в, г, д, ж) після титаноалітування: Т=1050 ^{0}С, τ=4 год (табл.4.1, покр.№2)

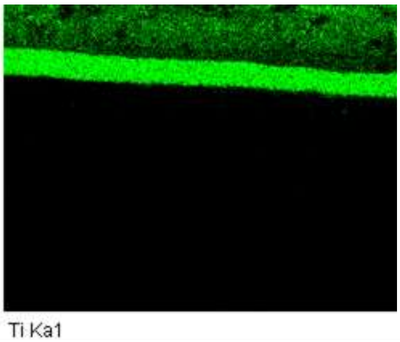
На частину зразків виготовлених зі сталей У8А, 9ХС перед титаноалітуванням наносили методом фізичного осадження з газової фази нітрид титану TiN товщиною 4,5-5,0 мкм (табл.1 (покр.№4). В світловому мікроскопі шар сполуки TiN має жовтуватозолотавий колір (рис.4.6(в), що відповідає складу нітрида близького до стехіометричного, що підтверджується рентгенофазовим аналізом, відповідно до якого період ГЦК гратки сполуки TiN на сталі У8А становить 0,4245 нм.

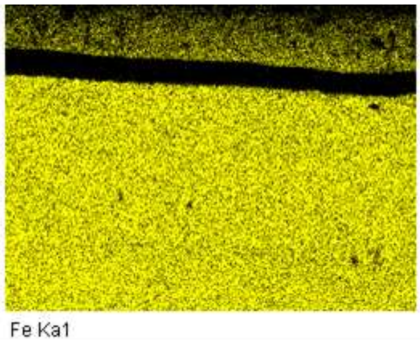
Азотування відбувалося в атмосфері аміаку при його дисоціації на рівні 25-35% при температурі 540ºС впродовж 20 годин. На поверхні сталі У8А (табл.4.1, покр.№5) утворюється дифузійний шар, який складається із зони сполук: це шари Fe_4N, $Fe_{2-3}N$, а також зони внутрішнього азотування, яка має підвищену травимість (рис.4.6(а). Окремі структурні складові (ферит, цементит, нітриди) внаслідок їх невеликого розміру металографічно не розрізняються.



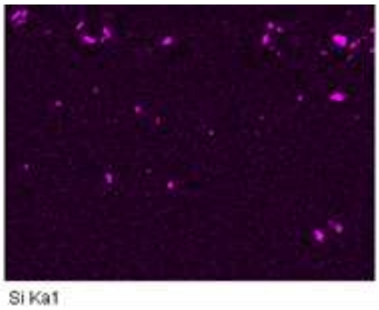
а

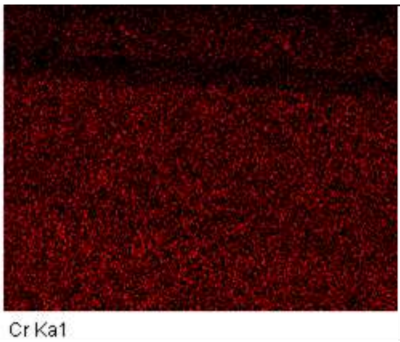


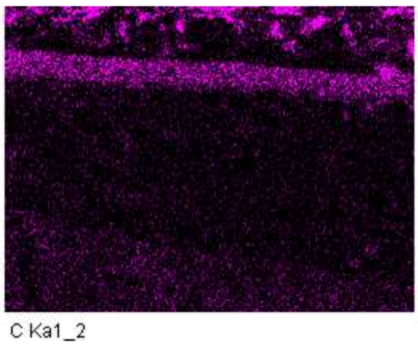




б в г

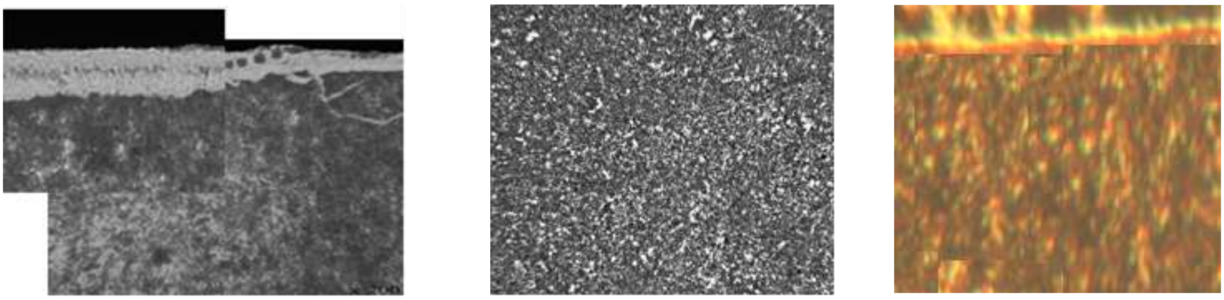






д е ж

Рис. 4.5 - Мікроструктура у відбитих електронах (а), карта розподілу елементів по площині шліфа на сталі 9ХС (характеристичне рентгенівське випромінення у вторинних електронах) (б-Al, в-Ti, г-Fe, д-Si, е- Cr, ж-C) після титаноалітування: Т=1050 ^{0}С, τ=4 год (табл.4.1, покр.№1)



а б в

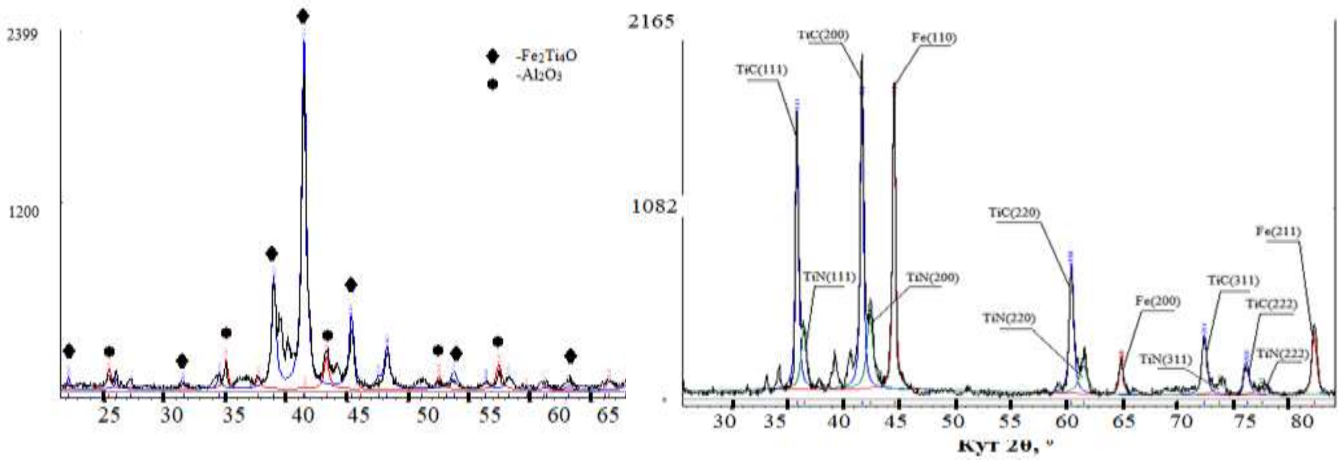
Рис. 4.6 - Мікроструктура сталі У8А(а), ВК8(поверхня)(б) після азотування: Т= 540 ^{0}С, τ=36 год., У8А з шаром TiN (а)х500, х1000, (б)х100, (в)-х200

Загальною ознакою багатошарових покриттів на сталях У8А, 9ХС отриманих поєднанням методів азотування, фізичного осадження з газової фази з наступним титаноалітуванням є наявність в отриманих таким чином покриттях шару сполук на зовнішній стороні дифузійної зони Al_2O_3 , Fe_2Ti_4O, TiC та відсутність шару $Fe_{\alpha}(Al)$ (табл.4.1, покр.№6,7,8, рис.4.7, 4.8).

Формування карбіда титана TiC в даних покриттях відбувається за рахунок дифузії вуглецю з підкладки і взаємодії на поверхні з титаном. Товщина шарів TiC в покриттях з шаром TiN (табл.4.1, покр.№6,7,8) менша за товщину шару TiC в відомих титаноалітованих покриттях (табл.4.1, покр.№1-2) для відповідних сплавів. Це зумовлено наявністю в багатошарових покриттях (табл. 4.1, покр.№6,7,8) проміжної зони з бар'єрними функціями- TiN. Шар TiN в покриттях отриманих титаноалітуванням азотованої сталі У8А (табл.4.1, покр.№8) починає утворюватись на початкових етапах титаноалітування і його бар'єрні властивості зростають із збільшенням товщини, що зумовлює дещо більшу товщину шару TiC в порівнянні з товщиною шару TiC в покриттях отриманих титаноалітуванням сталі У8А з шаром TiN (табл.4.1, покр№7) . При цьому на азотовані сталі зникають шари Fe_4N, $Fe_{2-3}N$, а також зона внутрішнього азотування.

Періоди кристалічних граток карбіда титана TiC, нітрида титана TiN відповідають сполукам, які близькі до стехіометричного [26, 169]. Відомо [26], що період кристалічної гратки TiN збільшується при зростанні вмісту азоту в області гомогенності, яка змінюється при 1400ºС від $TiN_{0,6}$ до $TiN_{1,0}$ Встановлено, період гратки фази проникнення TiN отриманої методом фізичного осадження на сталі У8А практично не змінився після наступного титаноалітування і виявися вищим за період гратки TiN утвореної після титаноалітування азотованої сталі. Останнє може свідчити про недостатню потужність джерела азота (азотованої сталі).

При цьому період гратки шару TiC на азотованій сталі У8А (табл.4.1, покр.№8) виявився більшим за період гратки TiC на сталі У8А з шаром TiN (табл.4.1, покр.№7). Встановлену залежність можна пояснити гальмуванням потоку вуглецю з основи до поверхні шаром TiN і відсутністю такого шару на зразках покриттям, отриманими титаноалітованням азотованої сталі У8А (табл.4.1, покр№8) впродовж всього процесу. Цілком зрозуміло, що шари TiC, TiN в покриттях №7,8 (табл.4.2) утворюються при екстракції титаном вуглецю, азоту до поверхні з утворенням фаз проникнення.



а б

Рис. 4.7- Дифрактограми сталі У8А з шаром TiN-(PVD) після титаноалітування (а)-поверхня, (б)-знято 10 мкм. Випромінювання Cu Kα1, λ=0,1541841 нм (табл.4.1, покр.№7)

Наявність в покритті шару TiN, який виконує роль бар’єру для алюмінію, попереджає утворення шару $Fe_{\alpha}(Al)$. Крім того, при титаноалітуванні можливе легування шарів TiC, TiN залізом, які при дифузії до поверхні проходять крізь ці шари.

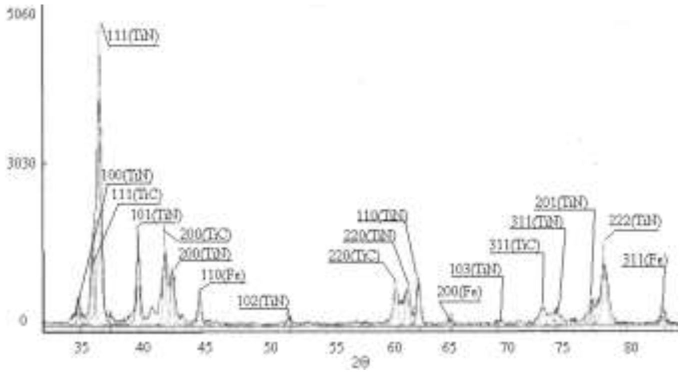


Рис. 4.8 – Дифрактограма сталі 9ХС з покриттям TiN-(PVD) після титаноалітування – знято шар 10 мкм. Випромінювання Cu Kα1, λ=0,1541841 нм(табл.4.1, покр.№6)

Хімічний склад титаноалітованих покриттів з шаром TiN відрізняються від титаноалітованих. На сталях У8А, 9ХС відсутній шар Fe_{α}(Al). В покриттях з TiN на сталі концентрація заліза в поверхневих зонах майже в два рази нижча ніж в титаноалітованих. Концентрація алюмінію в поверхневих зонах обох типів покриттів приблизно однакова.

Так, концентрація алюмінію, заліза в шарі TiC при традиційному титаноалітуванні сталі У8А (табл.4.1, покр.№2) знаходиться на рівні 0,2%мас та 2,4-4,6%мас. В той же час вміст алюмінію на зовнішній стороні традиційних титаноалітованих покриттів та з шаром TiN (табл.4.1., покр.№2,7,8) становить 9,5-19,8%мас., заліза 21,3-59,4%мас. Титаноалітування азотованої сталі, сталі з шаром TiN призводить до зростання в шарі TiC вмісту алюмінію до 0,5-0,6%мас, та зменшення вмісту заліза до 1.1%мас. При цьому вміст алюмінію в шарі TiN досяга 1,3-1,4%мас, заліза – 2,3-2,4%мас.

Розподіл елементів за товщиною покриттів, отриманих поєднанням методів азотування, фізичного осадження з газової фази з наступним титаноалітуванням сталей У8А, 9ХС наведено на рис.4.9, 4.10,4.12.

Рис. 4.9 - Розподіл елементів за товщиною покриття сталі У8А після азотування та наступного титаноалітування: азотування Т=540 ^{0}С, τ=36 год., титаноалітування Т=1050 ^{0}С, τ=4 год. (табл.4.1, покр.№5)

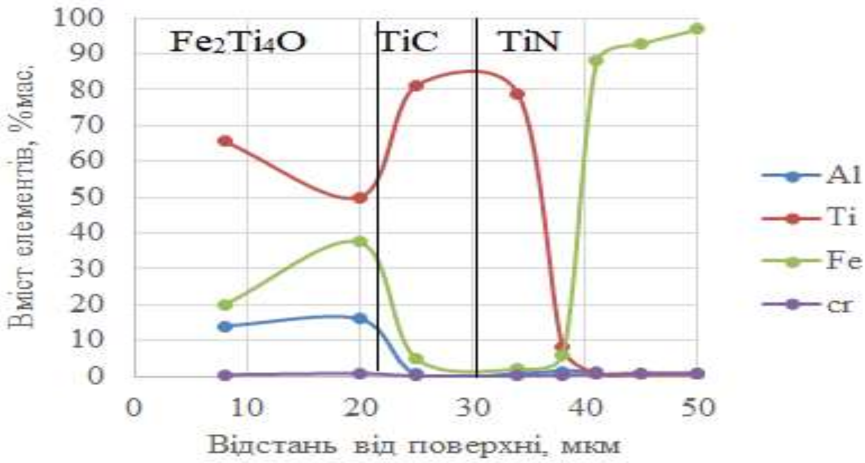


Рис. 4.10 - Розподіл елементів за товщиною покриття сталі 9ХС з шаром TiN (PVD) після титаноалітування: Т=1050 ^{0}С, τ=4 год(табл.4.1, покр.№6)

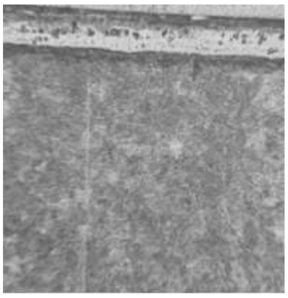
Особливістю розподілу елементів в титаноалітованих покриттях з шаром TiN на сталях У8А, 9ХС є присутність в зовнішньому шарі Fe_2Ti_4O певної кількості азоту. Джерелом азота можуть бути як залишки азота в сталях після титаноалітування (табл.4.1, покр.№5). Азот нітрида титана дифундує до поверхні і розчиняється в шарі Fe_2Ti_4O. Розчинність нітрида титана в Fe_2Ti_4O була показана в роботі [326]. Вірогідно, в рівновазі з шаром TiC повинна знаходитись сполука з певним вмістом азота. Таким чином при ХТО відбувається дисоціація шару TiN з наступною дифузією азота в шар Fe_2Ti_4O.

Таким чином, мікрорентгеноспектральні дослідження азототитаноалітованих сталей У8А, 9ХС підтвердили результати рентгеноструктурного та металографічного аналізів.

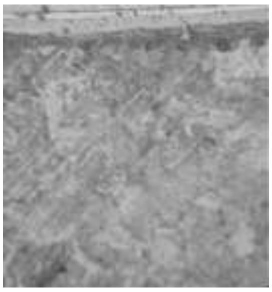
Мікроструктури титаноалітованих, титаноалітованих з шаром TiN,азотованих, азототитаноалітованих покриттів наведено на рис.4.2(а),4.3(а), 4.4(а), 4.6, 4.11, 4.12(а) .

Аналіз показав суттєву відмінність структури зразків титаноалітованої сталей У8А, 9ХС з шаром TiN від зразків відомих титаноалітованих сталей У8А, 9ХС**.**

Шар TiN в зразках в отриманих зразках має вигляд смуги характерного жовтозолотавого кольору, який з однієї сторони обмежений перлітом сталі, а з другої шаром TiC товщиною 5,0-8,0 мкм та сполуки Fe_2Ti_4O товщиною 18,0 – 20,5 мкм. Шар Feα(Al), як в покриттях на зразках титаноалітованих сталей У8А, 9ХС з шаром TiN відсутній, що зумовлено гальмуванням дифузії алюмінію в основу шаром TiN (рис.4.11,4.12(а).



а



б

Рис. 4.11- Мікроструктура титаноалітованих покриттів на сталі 9ХС з шаром TiN(PVD) (а), У8А з шаром TiN(PVD) (а); а,б – світловий мікроскоп; х500(а), х300(б);

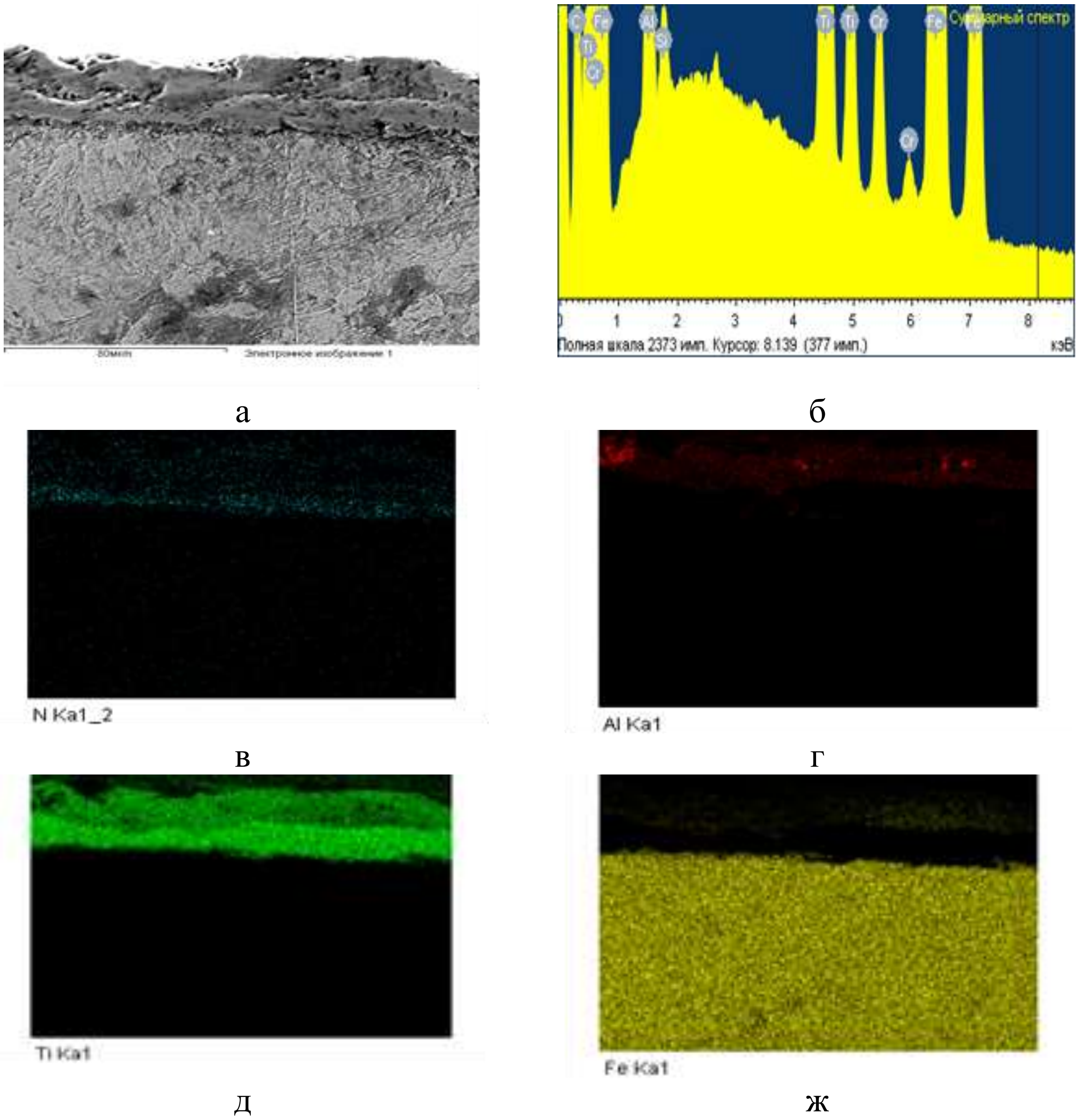


Рис. 4.12 - Мікроструктура у відбитих електронах (а), спектральні криві (б) та карта розподілу елементів по площині шліфа на сталі У8А (характеристичне рентгенівське випромінення у вторинних електронах) (в, г, д, ж) після азотування та наступного титаноалітування: азотування Т=540 ^{0}С, τ=20 год., титаноалітування Т=1050 ^{0}С, τ=4 год. (табл.4.1, покр.№8)

Таким чином, як вже зазначалось в наших роботах [33, 63, 117, 209, 210, 234, 236, 246, 249, 251, 252, 270,323, 333, 335,345, 351] основні відмінності фазового складу отриманих в роботі нових титаноалітованих покриттів на поверхні сталей У8А, 9ХС від відомих традиційних зумовлені наявністю бар’єрного шару, в якості якого було використано нітрид титану

TiN. В покриттях з бар’єрним шаром на сталях відсутня дифузійна зона $Fe_{\alpha}(Al)$, яка звичайно формується при відомому традиційному титаноалітуванні.

4.1.2 Фазовий та хімічний складі, будова титаноалітованих покриттів з бар`єрним шарам на основі нітрида титана на твердому сплаві ВК8.

За прийнятих умов титаноалітування на поверхні твердого сплаву ВК8 формуються окремі шари на зовнішній стороні дифузійної зони : $AlCoTi_2$, TiC(табл.4.1, покр.№3) [95, 121, 131, 337, 344]. Утворення шарів $AlCoTi_2$ відбувається за рахунок дифузії кобальту крізь шар карбідної фази. Під покриттям розташована зоні з підвищеним вмістом кисню: Me_2O_3, де Me може бути кобальт, алюміній, титан та шар на основі Co_3W_3C. Формування фази Co_3W_3C під час дифузійного титаноалітування відбувається за рахунок дисоціації монокарбіда вольфрама WC та взаємодії його з кобальтом. Вуглець, який є продуктом реакції, взаємодіє на поверхні з титаном з утворенням карбіду TiC.

Мікрорентгеноспектральним аналізом (рис. 4.13) титаноалітованого сплаву ВК8 показано, що до складу зовнішніх зон покриттів входять титан, алюміній, кобальт в кількості відповідно Ti – 56,9 – 58,8; Al - 19,4 – 20,5; Co - 21,8 – 22,6% мас. Як вже зазначили ці зони було ідентифіковано як фаза Ti_2AlCo. Шар карбіду TiC виконую роль бар’єру, гальмує дифузійний перенос кобальту основи до поверхні. При цьому вміст в карбіді TiC кобальту та алюмінію зменшується відповідно з 1,4 до 0,3 та з 0,4 до 0,2 % мас. Крім того в шарі TiC виявлено вольфрам в кількості 5,1 – 6,8% по масі.

Зона під шаром карбіду титана TiC в титаноалітованому сплаві ВК8 за участю оксиду Me_2O_3 збагачена алюмінієм, кобальтом, титаном. Безпосередньо за зоною оксидів кількість титану зменшується практично до нуля. При цьому вміст алюмінію та кобальту залишається високим на значній відстані від поверхні.

Таким чином, титаноалітовані покриття на твердому сплаві ВК8(табл 4.1, покр.№3) складаються із зони сполук та перехідної зони з очікуваними низькими механічними властивостями. Остання формується за рахунок проникнення в основу кисню та алюмінію.

В структурі титаноалітованого сплаву ВК8 (рис.4.14(а), отриманої на електронному мікроскопі, можна виявити кілька зон. Зовнішній шар, темносірий, з чіткою границею з основою, товщиною 8,5-9,5 мкм відповідає сполуці $AlCoTi_2$. Наступний шар відповідає сполуці TiC. До перехідної зони можна віднести ділянки підкладки насичені при ХТО алюмінієм і киснем. В структурі перехідної зони по сірому фону проявляються світлі зерна, які відповідають, вірогідніше за все, карбіду WC.

Як і в звичайних титаноалітованих покриттях на сталях У8А, 9ХС в титаноалітованих покриттях на твердому сплаві ВК8 характерна присутність шарів TiC. Цілком зрозуміло, що концентрація вуглецю в сталях У8А, 9ХС вища ніж в твердому сплаві ВК8. Це зумовлює товщину шару TiC на сталях більшу ніж на твердому сплаві. З часом насичення швидкість росту шару TiC зменшується, що робить вірогідним формування на зовнішній стороні покриття сполук за участю кобальта на твердому сплаві. Таким чином в твердих сплавах шар $AlCoTi_2$ формуються шляхом екстракції з підкладки кобальта.

На твердому сплаві ВК8 після традиційного титаноалітування під шаром карбіда титана присутня зона з підвищеним вмістом алюмінію та кисню. Зовнішній шар TiC в умовах контактної взаємодії, буде продавлюватися, а жаростійкість зони Me_2O_3 на твердих сплавах не буде реалізована внаслідок блокування шаром TiC.

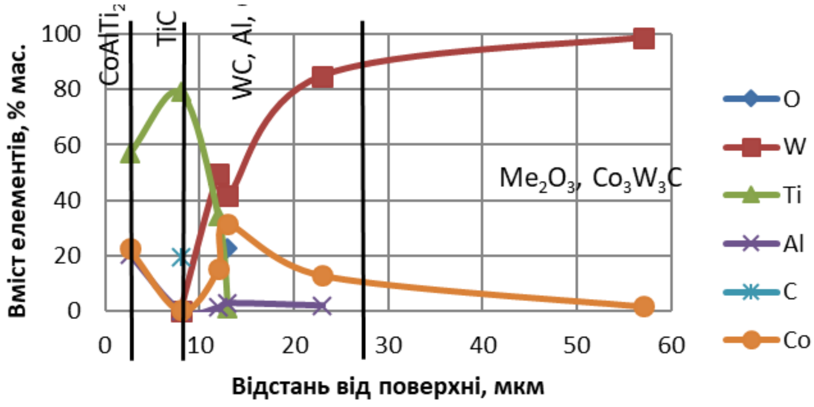
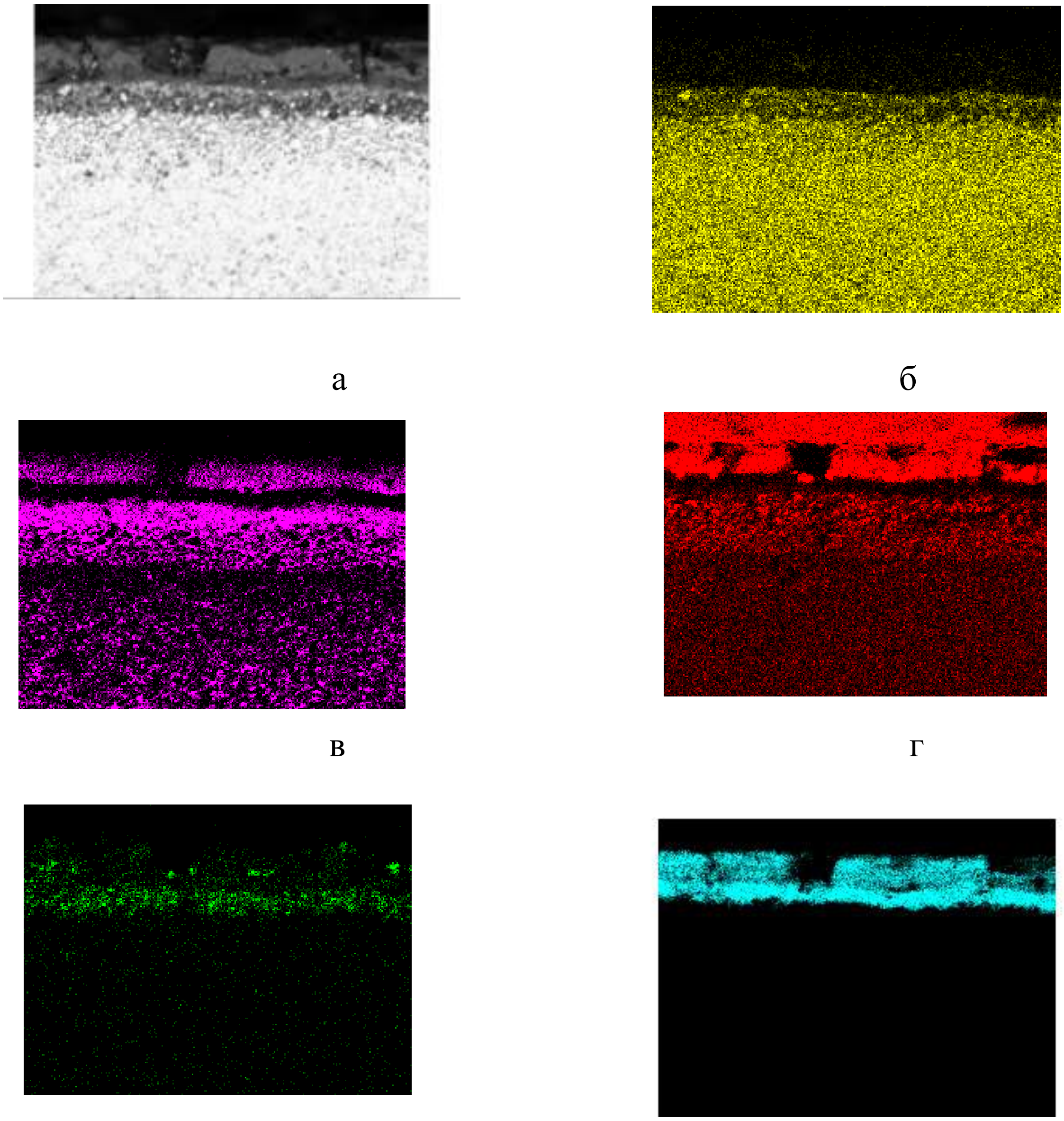


Рис. 4.13 - Розподіл елементів в структурі твердого сплаву ВК8 після титаноалітування: T=1050 ^{0}C, τ=2 год. (табл.4.1, покр.№3)

Дослідження азотованого, за прийнятими в роботі режимами(табл.2.6) твердого сплаву ВК8 показали, що фазовий склад, структура поверхні залишилися такими, як і у вихідному стані і показав присутність фаз WC та Co (рис.4.6, 4.15). Проте, період кристалічної гратки азотованого кобальта(a= 0,2604, c=0,6756 нм) відрізняються від вихідного (a=0,2510, c=0,4091 нм). Аналіз фазового складу отриманих в роботі покриттів дозволив зробити висновок про те, що формування шарів фаз проникнення відбувається в основному за рахунок вуглецю та азоту підкладки шляхом екстракції останніх до поверхні [344].

Мікроренгеноспектральним аналізом було встановлено, що азот в процесі азотування розчиняється в кобальтовій зв'язці та проникає в твердий сплав на відстань 250 – 260 мкм. Присутність азоту підтверджується результатами мікроренгеноспектральних досліджень поверхні сплава ВК8 після азотування (рис.4.16).

Покриття отримані титаноалітуванням азотованого твердого сплаву ВК8 (табл.4.1, покр. №9) мають в структурі бар'єрну композицію з шарів TiC, TiN (рис.4.17), яка при ХТО повністю припиняє проникнення кисню, алюмінію в основу. При цьому утворюється багатошарове покриття: TiN, TiC, $AlCoTi_2$, Al_2O_3.



а б

в г

д е

б-W, в-Co, г-Al, д-O, е-Ti

Рис. 4.14 - Мікроструктура у відбитих електронах (а) та карта розподілу елементів по поперечному перетину шліфа твердого сплаву ВК8 (характеристичне рентгенівське випромінення у вторинних електронах) після титаноалітування: T=1050 ^{0}C, τ=2 год. (табл.4.1, покр.№3) [344].

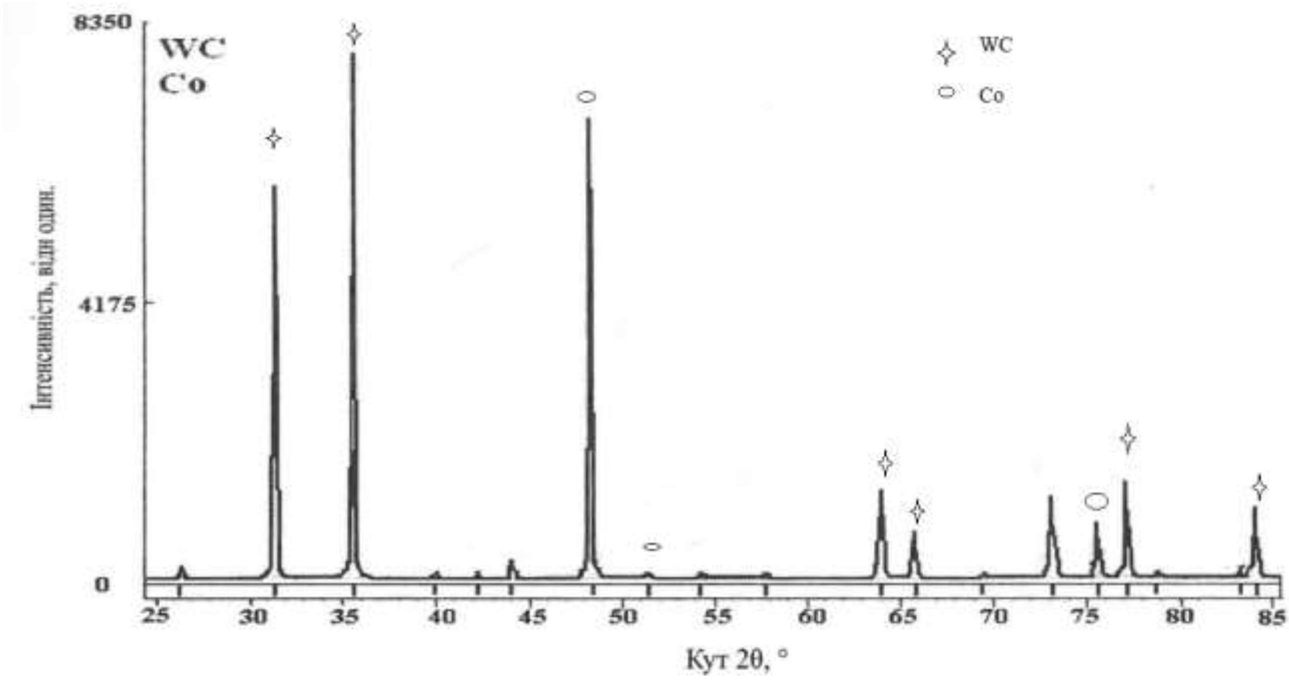


Рис. 4.15 – Дифрактограма знята з поверхні твердого сплаву ВК8 після азотування: T = 540°C; τ = 20 годин. Випромінювання Cu Kα1, λ=0,1541841 нм

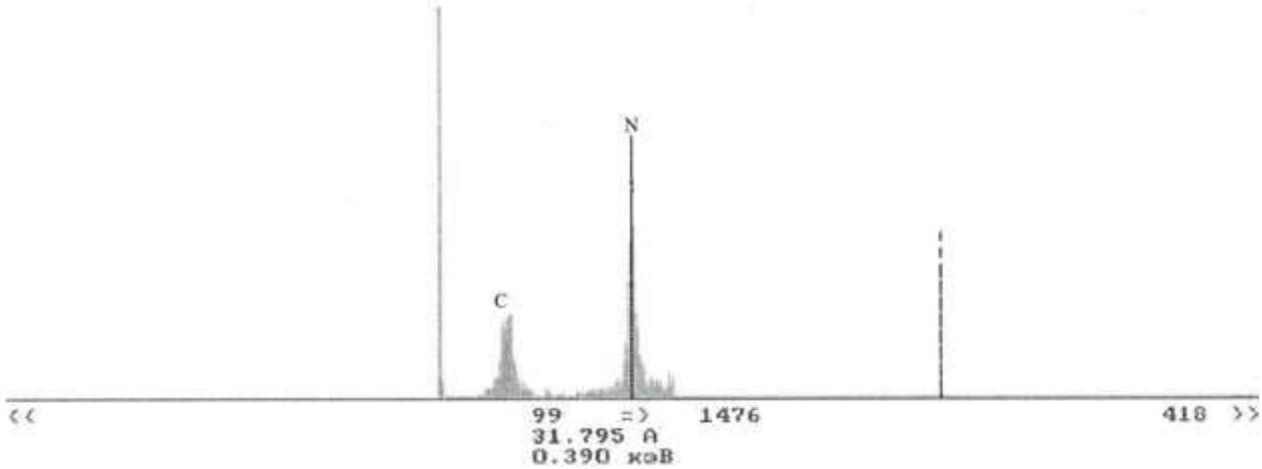
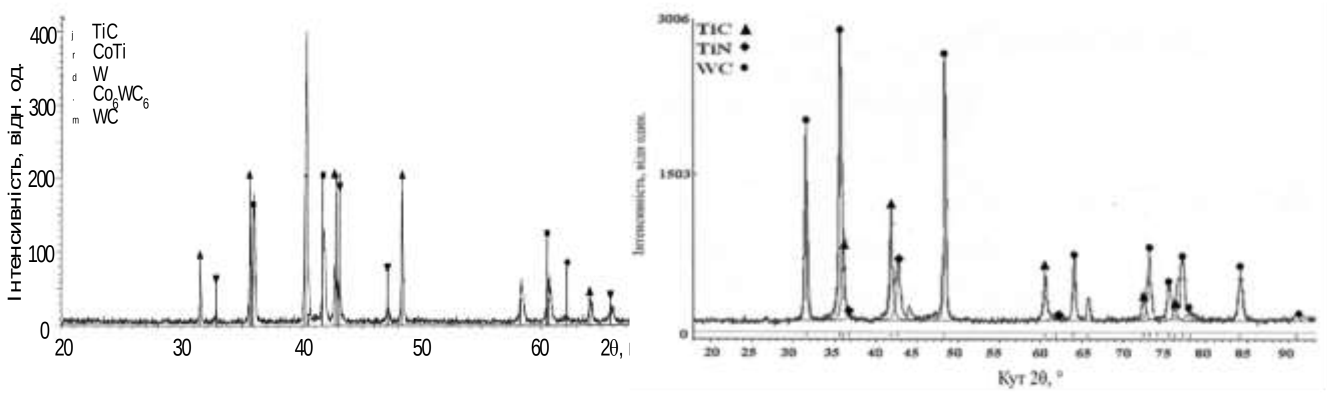


Рис. 4.16 - Рентгенівські спектри поверхні твердого сплаву ВК8 після азотування: T = 540°C; τ = 20 годин [344].



а б

Рис. 4.17- Дифрактограми твердого сплаву ВК8 після азотування та наступного титаноалітування: азотування T=540 ^{0}C, τ=20 год., титаноалітування T=1050 ^{0}C, τ=4 год. а-поверхня, б-знято шар 10мкм. Випромінювання Cu Kα1, λ=0,1541841 нм (табл.4.1, покр.№9)

В азототитаноалітованих покриттях на твердому сплаві ВК8, як і на сталях У8А, 9ХС характерна присутність в зовнішньому шарі $AlCoTi_2$ певної кількості азоту. Джерелом азота можуть бути залишки азота в кобальті в твердих сплавах (табл.4.1, покр.№9). Азот нітрида титана дифундує до поверхні і розчиняється в шарі $AlCoTi_2$. Таким чином при ХТО відбувається дисоціація шару TiN з наступною дифузією азота в шар $AlCoTi_2$.

Мікрорентгеноспектральні дослідження азототитаноалітованого твердого сплаву ВК8 підтвердили результати рентгеноструктурного та металографічного аналізів.

Після азототитаноалітування в покриттях виявлений шар на основі нітриду титана TiN. Присутність бар'єрного шару нітриду титана TiN гальмує дифузійний відвод Co до поверхні, що призводить до утворення інтерметаліда $AlCoTi_2$. Зневуглецьована зона на основі карбідів Co_3W_3C практично не виявлена. Це зумовлено невеликою кількістю вуглецю основи, який дифундує до поверхні і утворює карбід титана TiC. Крім того, азот, який розчинений в кобальтовій зв'язці, може, що цілком вірогідно, заміщувати вуглець в карбіді вольфраму WC і запобігати таким чином формуванню фаз Co_3W_3C та Co_6W_6C.

Як було показано мікрорентгеноспектральним аналізом на твердому сплаві ВК8 після азототиатноалітування зникає зона з підвищеним вмістом алюмінію та кисню під шаром карбіду TiC та нітриду TiN. Весь алюміній сконцентрований в поверхневому шарі покриття $AlCoTi_2$ (рис.4.18). Характер розподілу азоту в підкладці свідчить про те, що місцем розчинення азоту в підкладці є кобальт. На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що комбінація шарів TiC TiN, на поверхні азототитаноалітованого твердого сплаву ВК8 має бар’єрні властивості, що впливає на фазовий, хімічний склади, структуру покриттів.

Після азототитаноалітування зона твердого сплаву розташована безпосередньо під шаром нітрида титана TiN і не містить титану, алюмінію, кисню (рис.4.18). Це підтверджує високі бар’єрні властивості композиції TiC-TiN на твердих сплавах. При цьому концентрація алюмінію в шарі сполук в азототитаноалітованому покритті виявилася нижча ніж в титаноалітованому і становить відповідно до отриманих даних 5,5-6,0%.

В структурі титаноалітованого сплаву ВК8 (рис.4.19(а), отриманої на електронному мікроскопі, можна виявити кілька зон. Зовнішній шар, темносірий, з чіткою границею з основою, товщиною 8,5-9,5 мкм відповідає сполуці $AlCoTi_2$. Наступний шар відповідає сполуці TiC. До перехідної зони можна віднести ділянки основи насичені при ХТО алюмінієм і киснем. В структурі перехідної зони по сірому фону проявляються світлі зерна, які відповідають, вірогідніше за все, карбіду WC.

В структурі титаноалітованого сплаву ВК8 з шаром TiN можна відзначити присутність двох зон з характерним міжкристалічним зламом (рис.4.19 (б). Зовнішній шар відноситься до сполуки $AlCoTi_2$, внутрішній складається з шарів TiC, TiN. Мікрорентгеноспектральним аналізом проникнення алюмінію та кисню в підкладку не встановлено.

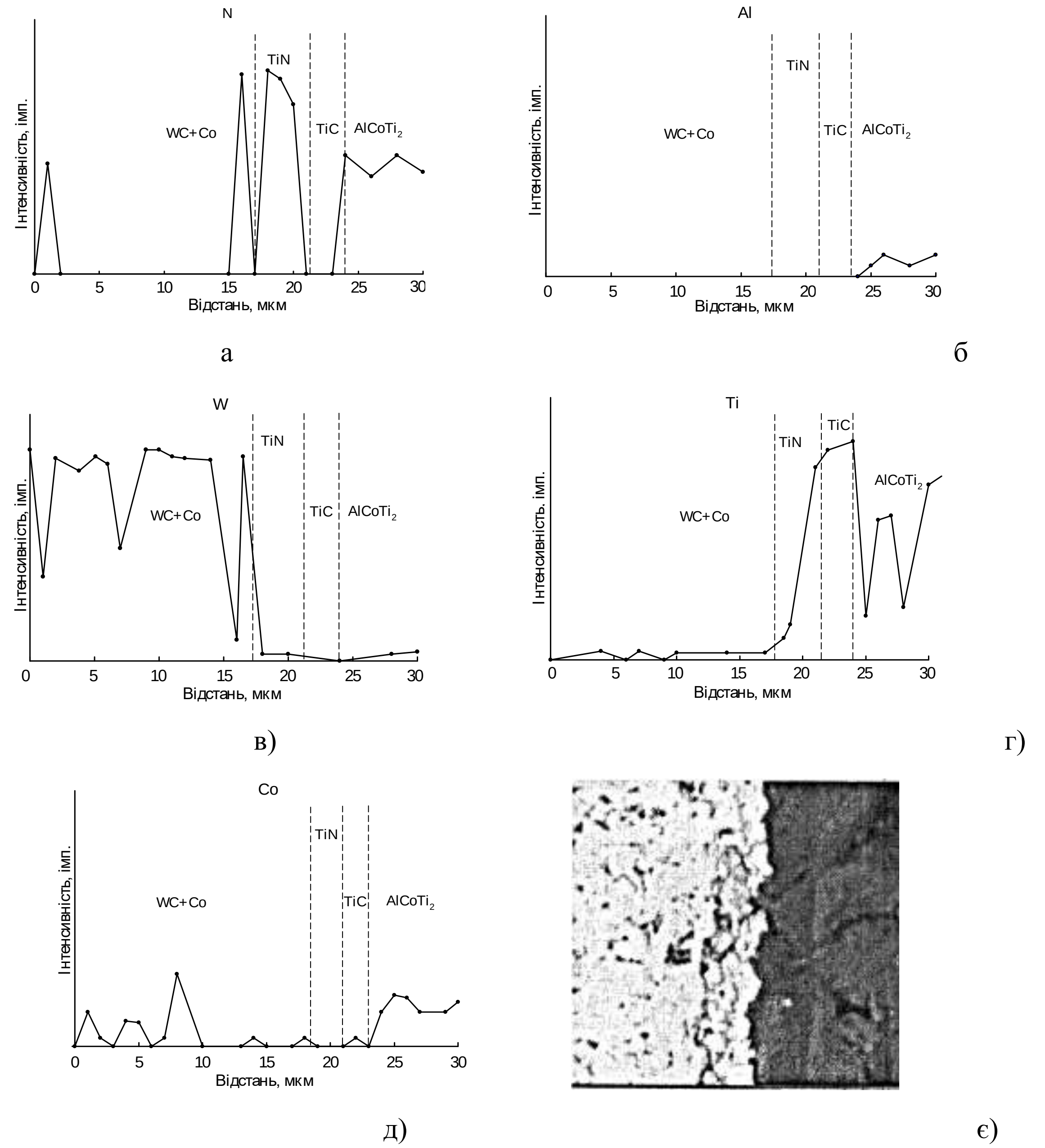
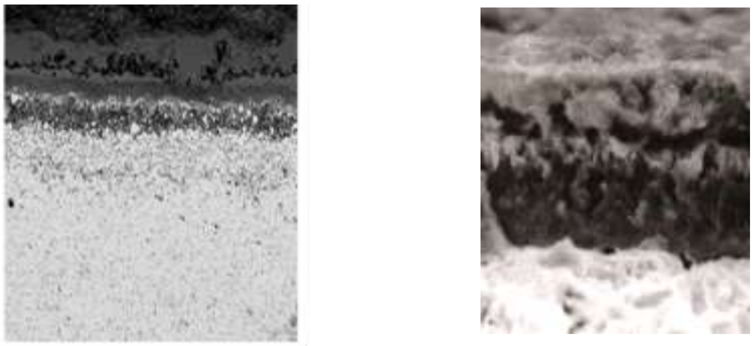


Рис. 4.18 - Розподіл елементів за товщиною та мікроструктура титаноалітованого покриття на твердому сплаві ВК8 після азотування: азотування Т=540 ^{0}С, τ=20 год., титаноалітування Т=1050 ^{0}С, τ=4 год, Al(а), Ti(б), Co(в), Cr (в) (табл.4.1, покр.№9) [344]



а б

Рис. 4.19- Мікроструктура титаноалітованих покриттів на сплаві ВК8 (а), на сплаві ВК8 після азотування (б) ; а – світловий мікроскоп; х300; б – растровий мікроскоп; х6600

Таким чином, як вже зазначалось в наших роботах [95, 121, 251, 337, 344] основні відмінності фазового складу отриманих в роботі титаноалітованих покриттів на поверхні твердого сплаву ВК8 від відомих зумовлені наявністю бар’єрного шару на основі нітрид титану TiN. В покриттях з бар’єрним шаром на твердому сплаві відсутня дифузійна зона з підвищеним вмістом алюмінію та кисню, яка звичайно формується при традиційному титаноалітуванні.

4.1.3 Фазовий та хімічний склади, будова титаноалітованих, хромотитаноалітованих покриттів з бар`єрним шарам на основі нітрида титана, карбідів хрома на сталі У8А

Наступним етапом дисертаційної роботи було нанесення на поверхню сталі У8А багатокомпонентних покриттів за участю титану, алюмінію, хрому. Визначенню впливу бар’єрних шарів на основі нітриду титану TiN, карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ на фазовий, хімічний склади, структуру титаноалітованих та хромотитаноалітованих покриттів на сталі У8А.

Результати досліджень мікростуктури, фазового та хімічного складів, товщини, отриманих в роботі покриттів за участю титану, хрому, алюмінію, азоту та вуглецю опубліковані в наших роботах [33, 62, 63, 210, 223, 224, 227, 228, 229, 231, 232, 233, 234, 235, 240, 242, 244, 246, 248, 266, 267, 270, 318, 323, 332, 333, 334, 345,346, 347,348,349,350] та узагальнені в таблиці 4.2 , на рис. (4.19-4.27).

Таблиця 4.2 Фазовий склад та деякі властивості дифузійних покриттів на сталі У8А

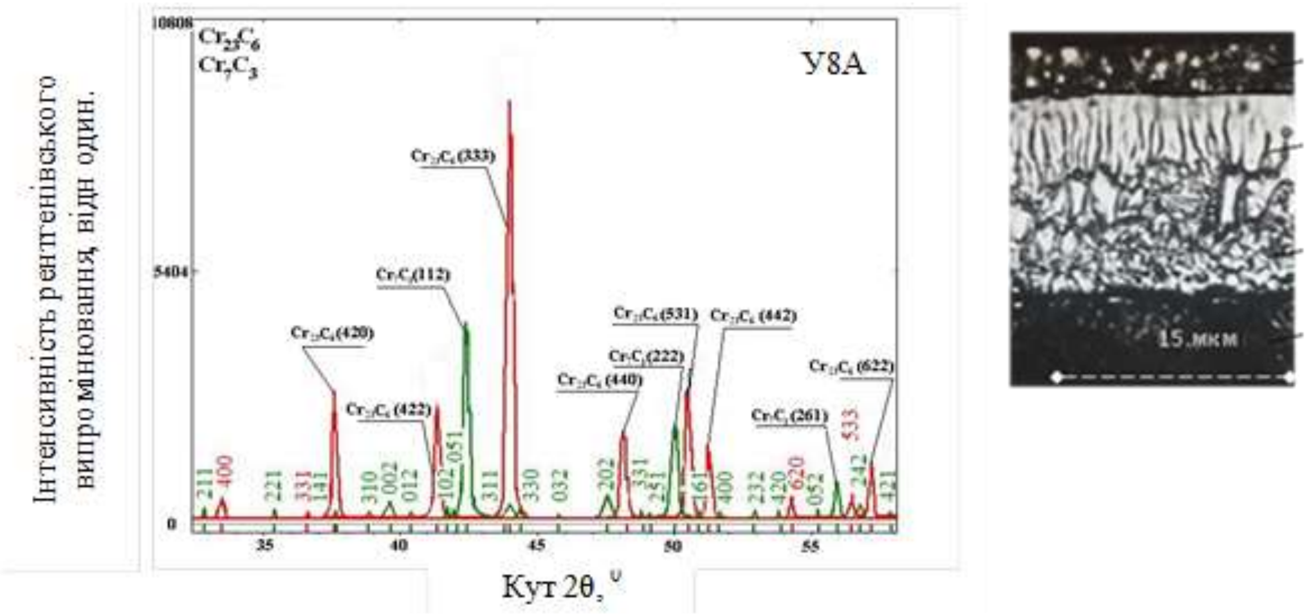
№ покриття	Вид обробки, температура, ^{0}C; час насичення, год	Фазовий склад	Період гратки, нм	Товщина, мкм
10	Хромування, 1050, 4	FeCr	a: 0,881 c: 0,5446	2,0 -3,0
		$Cr_{23}C_6$	a:1,0688	5,5-6,0
		Cr_7C_3	a: 0,7081; b:1,2187; c: 0,4545	7,5
11	Титаноалітування*; сталь з шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$; хромування; 1050; 3; титаноалітування; 1050; 4	Ti_3Al	a:0,5650 b:0,5650 c:0,4576	11,0-12,5
		Cr_2Ti	a:0,6948	
		TiC	a: 0,4328	5,5-6,0
		$Cr_{23}C_6$	a:1,0665	13,0-14
		Cr_7C_3	a: 0,689 b: 1,2421 c: 0,4532	
12	Титаноалюмохромування**, сталь з шаром TiN; TiN, фізичне осадження; титаноалюмохромування 1050; 4.	σ-фаза	-	1,5-2,0
		$Ti_{12}Al_{16}Cr_{50}Fe_{22}$	-	5,0-5,5
		TiAlCr	a : 0,5009 c : 0,8161	-
		$Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$	a : 0,3984	16,0
		TiC	a : 0,4309	3,5-4,0
		TiN	a : 0,4231	5,0-5,5
13	Хромоалітування*; сталь з шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$; хромування; 1050; 4; титаноалітування; 1050; 4	Cr_2Al	a:0,3005 b:0,3005 c:0,878	4,0-5,0
		$Cr_{23}C_6$	a:1,0645	8,0-9,0
		Cr_7C_3	a: 0,6896 b: 1,2421 c: 0,4532	5,0-7,0
		TiC	a : 0,4309	3,5-4,0
		TiN	a : 0,4231	5,0-5,5
* - на поверхні встановлено присутність Al_2O_3,** - на поверхні встановлено присутність фази Cr_2O_3				

4.1.3.1 Фазовий та хімічний склади, будова бар`єрних шарів на основі карбідів хрома на сталі У8А

Як було раніше зазначено в роботах дисертанта [223, 224, 232, 233, 244], у відповідності до даних рентгенофазового аналізу, визначено (табл.4.2, покр.№10,рис.4.20,), що на поверхні сталі У8А після її хромування формуються шари, що складаються з карбідів хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 та сполуки FeCr. Мікроструктурним аналізом (після травлення реактивом Мураками з подальшим травленням 3%розчином азотної кислоти в етиловому спирті) показано, що отримані покриття складаються з трьох шарів, які ідуть паралельно фронту дифузії, з чітко вираженою границею розділу покриття-підкладка (рис.4.19). Перша зовнішня зона покриття - на основі сполуки FeCr, складається з дрібних рівновісних зерен, друга - на основі карбіду $Cr_{23}C_6$, - з дрібних стовчастих кристалів. Безпосередньо до поверхні підкладки примикає третя зона з стовбчастих та рівновісних кристалів карбіду хрому Cr_7C_3. Загальна товщина покриттів - 15,0-16,0 мкм, товщина поверхневого шару на основі сполуки FeCr - 2,0-3,0 мкм [223, 224, 232, 233, 244]. Отримані дані добре узгоджуються з відомими [211].

Формування карбідів хрома Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ відбувається за рахунок взаємодії адсорбованого хрома з екстрагованим до поверхні вуглецем.

Мікрорентгеноспектральним аналізом був вивчений хімічний склад покриттів даного типу шляхом переміщення мікрозонда в напрямку від поверхні дифузійного шару до відстані 18 мкм від поверхні до межі поділу покриття-підкладка (рис. 4.21) [223, 224]. Встановлено, що на зовнішній зоні покриття утворюється σ-фаза, яка містить 44,5-44,0% мас.хрому, 55,5-55,9%мас.заліза. Під нею розташовується шар карбідів хрому. Вміст хрому в останніх знижується від поверхні до підкладки і складає 91,4%мас-47,6% мас. Вміст заліза в покриттях, напроти збільшується від 8,7%мас. до 52,4%мас [223, 224, 244].



а б

Рис. 4.20- Дифрактограми поверхні (а) та мікрострукутра (б) сталі У8А після хромування Т = 1050°С; τ=4 години; (б)х1400 (табл.4.2, покр.№10) [224]

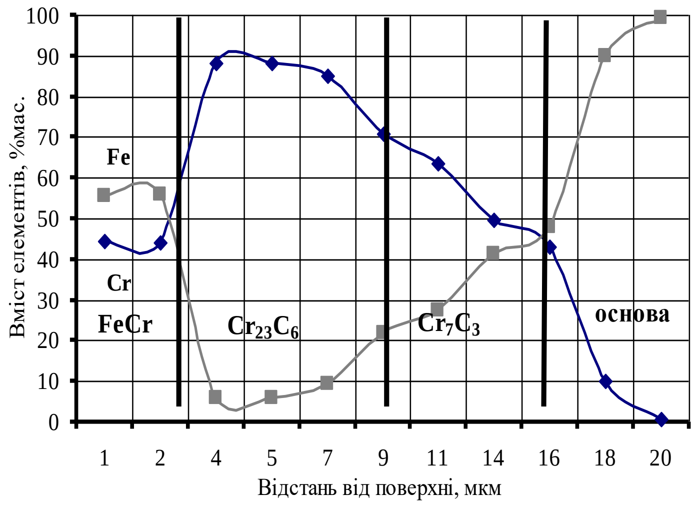


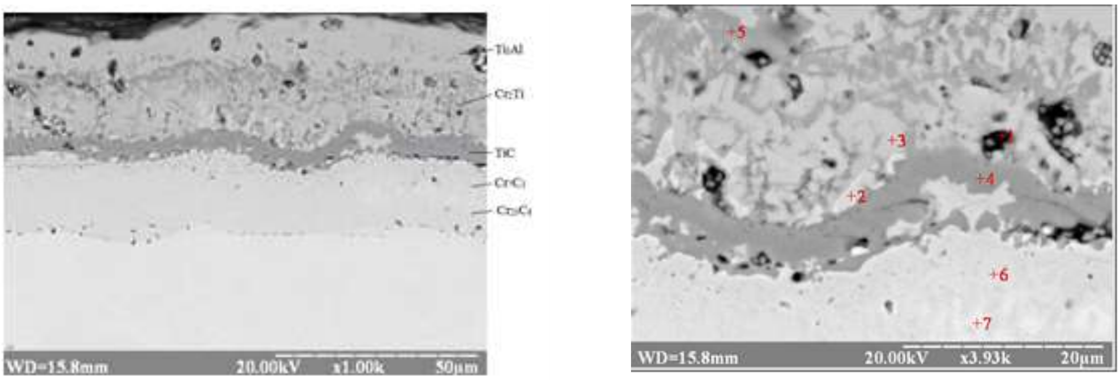
Рис. 4. 21 -Розподіл елементів за товщиною покриття сталі У8А після хромування; 1050; 4 (табл.4.2, покр.№10) [224]

Таким чином, встановлено, що після газового хромування при температурі 1050°С на протязі 4 годин на сталі У8А формується покриття, що складається з σ – фази та карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$. Отриманні данні добре корелюють з відомими [151, 211, 212, 249].

4.1.3.2 Фазовий та хімічний склади, будова титаноалітованих покриттів з бар`єрними шарами на основі карбідів хрома на сталі У8А

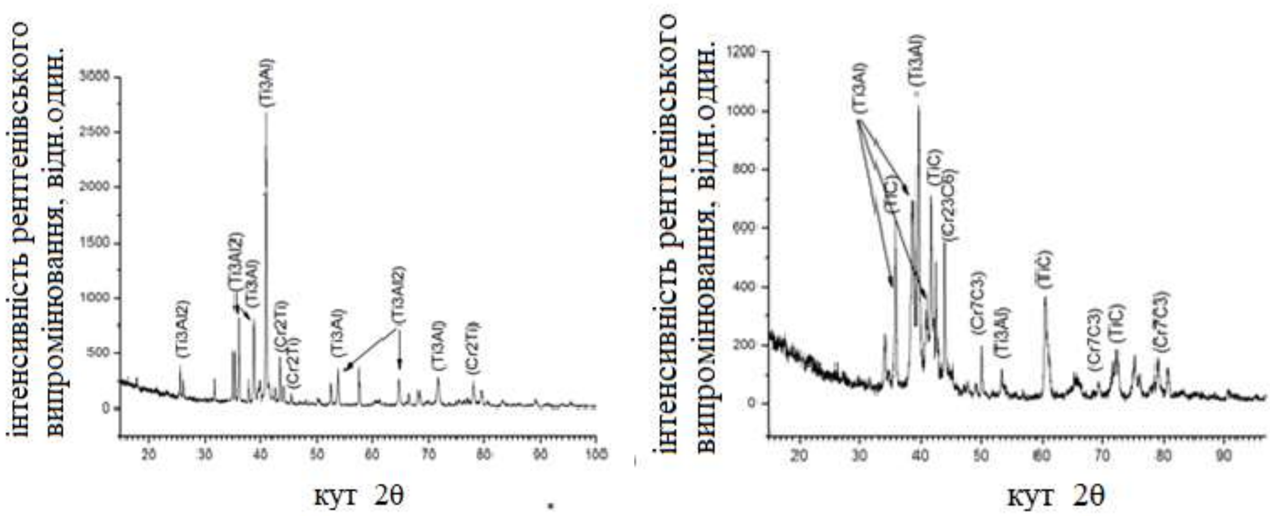
Покриття, отримані титаноалітуванням сталі У8А з шаром σ – фаза;Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ (табл.4.2, покр.№11) [223, 224, 240, 244], згідно даним мікроструктурного аналізу (рис.4.22), складаються з шарів, які ідуть паралельно фронту дифузії, з чітко вираженою границею розділу покриття-підкладка. Відповідно до результатів мікроструктурного, мікрорентгеноспектрального, рентгеноструктурного аналізів в покритті можна визначити три зони, які ідентифікували по кольору, присутністю кількох фазових складових [223, 224]. Металографічно перша зона складається з фази світло-сірого кольору з окремими сірими включеннями, друга – майже безпористий шар сірого кольору, третя – світло- сіра зона, з дрібними порами, які розташовані на границі поділу покриття – матриця. Слід зазначити, що наявність пор не призводить до відшарування покриття [223].

Дифрактограми (рис.4.23(а)), зняті з поверхні зразків з покриттям отриманими досліджуваного типу фіксують наявність дифракційних максимумів характерних для інтерметалідів за участю титану,алюмінію та хрому: Ti_3Al (а=0,5800 нм, с=0,4648 нм), Ti_3Al_2 , $TiCr_2$ (а=0,6948 нм) [223, 224]. Зняття з поверхні покриття 15 мкм (рис.4.22(б), супроводжується зменшенням інтенсивності дифракційних максимумів, які належать фазі Ti_3Al, і зникненням піків, що відповідають фазі $TiCr_2$, однак, з'являються піки на основі карбіду титану TiC (а=0,4326нм) і карбідів хрому Cr_7C_3 (а= 0,7029-0,7052нм, b= 1,2127-1,2141нм, с=0,4521-0,4524 нм), $Cr_{23}C_6$ (а=1,0645) [223]. Слід відмітити також, що періоди градки визначених сполук покриття в деякій мірі відрізняються від табличних даних [276], що, напевно, пов'язано з взаємним легуванням отриманих фаз як елементами, що входять до складу покриття, так і залізом підкладки.



а б

Рис. 4.22 – Мікроструктура титаноалітованої сталі У8А з шаром σ – фаза;Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ (хромування; 1050; 4; титаноалітування; 1050; 4) ; електронний мікроскоп (а)-(х1000), (б)-(х 3930) (табл.4.2, покр.№11)



а б

Рис. 4.23 - Дифрактограми титаноалітованої сталі У8А з шаром σ – фаза;Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ (хромування; 1050; 3; титаноалітування; 1050; 4) ;а- поверхня, б – знято 15 мкм(табл.4.2, покр.№11) [223]

Мікрорентгеноспектральним аналізом (рис.4.24) встановлено, що в фазі Ti_3Al, яка розташована на зовнішній стороні покриття, розчиняється 10,9-8,98% мас. алюмінію, 47,01-44,9% мас. титану, 28,74-32,9% мас. хрому, 13,35-13,22% мас. заліза. Безпосередньо під цією фазою розташовується зона, яка має підвищений вміст хрому 66,04% мас., вміст інших елементів в ній складає: титану 24,34% мас., алюмінію 5,73% мас., заліза 3,89% мас, що відповідно до діаграми стану Ti-Cr відповідає фазі Лавеса $TiCr_2$ [169]. Під цим шаром розташована зона, яка відповідно до даних рентгенофазового аналізу відповідає карбіду титану, який містить 79,83-80,0% мас. титану, вміст інших елементів в ній різко знижується і складає 0,16-0,12% мас. алюмінію та 0,26% мас. хрому. Слід зазначити, що дана зона не містить заліза. По мірі просування вглиб в покритті спостерігається зона з підвищеним вмістом заліза – 42,25% мас, вміст хрому в ній складає 44,00% мас., титану – 10,99% мас., алюмінію – 2,77% мас., що відповідає фазі FeCr, яка залишилась після попереднього хромування. До підкладки примикає зона в якій титан, алюміній майже зникають (0,12-0,03% мас. титану, 0,07-0,17% мас. алюмінію), вміст хрому, заліза підвищуються і складає 80,04-50,98% та 19,77-48,88% мас. відповідно, що відповідає фазам на основі карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{26}C_6$. Спостерігається також деяка дифузія елементів покриття в основу (0,17% мас. алюмінію, 0,03% мас. титану, 0,81% мас. хрому), що буде підвищувати адгезію покриття. Отримані данні добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу. Слід зазначити, що попередньо нанесені бар'єрні шари на основі карбідів хрому майже повністю блокують дифузію алюмінію в основу (0,17% мас. алюмінію), що сприяє збільшенню кількості алюмінію в поверхневих шарах покриття, та перешкоджають дифузійному проникненню елементів підкладки (заліза) в покриття [223].

Встановлено, що процесі титаноалітування відбувається дисоціація певних попередньо нанесених шарів покриття. Відповідно до отриманих результатів (табл.4.2) в покритті отриманому при титаноалітуванні сталі У8А з шаром карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ відбувається дисоціація карбіда хрому Cr_7C_3, що підтверджуються зменшенням товщини його шару після ХТО [223]. Визначене зменшення товщини шару карбідів хрому після титаноалітування хромованої сталі У8А (з 15,0-16,0 мкм до 11,0-12,0 мкм) свідчить про те, що звільнений з карбідної фази хром приймає участь в утворенні сполуки Cr_2Ti, а вуглець - формує шар карбіду титану TiC [223]. Таким чином, змінюючи товщину шару карбідів хрому та умови титаноалітування можна сприяти утворенню покриттів з різною товщиною, складом та властивостями. Загальна товщина покриття складає

27,5-30,5 мкм. Товщина першого шару (на основі інтерметалідів Ti_3Al, Ti_3Al_2, Cr_2Ti) - 11,0-12,5 мкм, другого (на основі карбіду титану TiC) – 5,5-6,0 мкм, третього (на основі карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$) – 11,0-12,0 мкм[223].

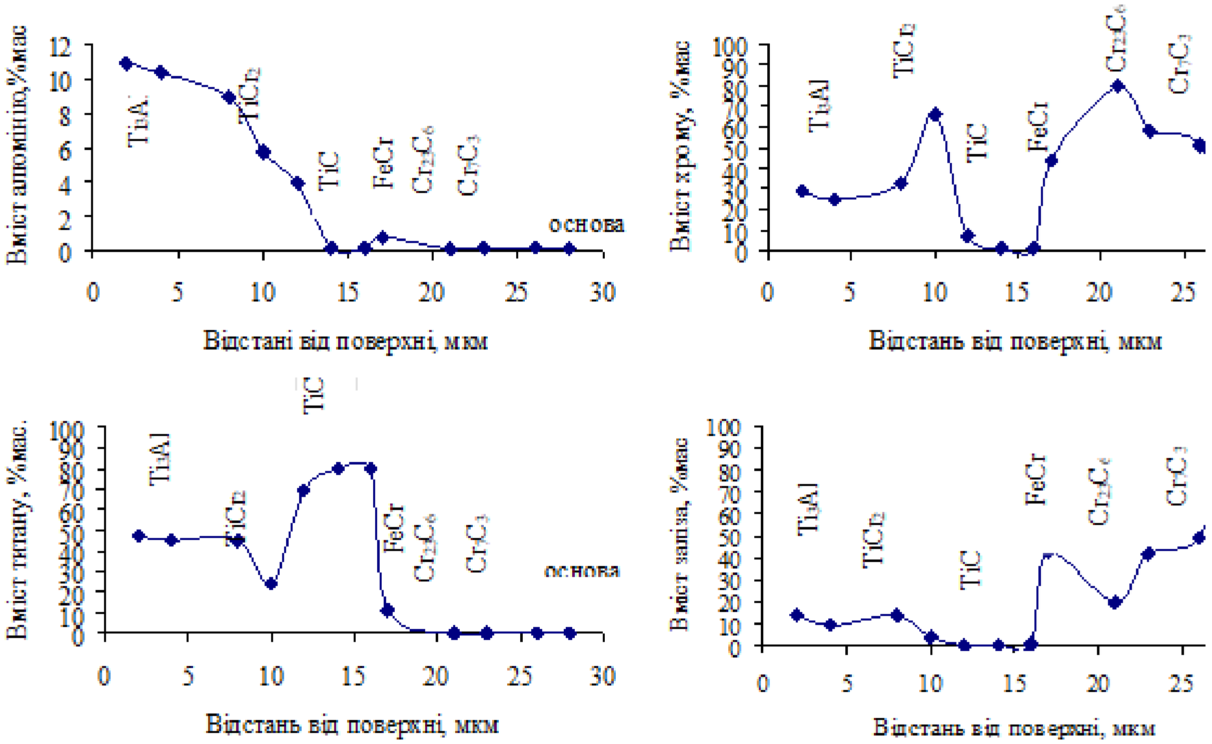


Рис. 4. 24 Розподіл елементів за товщиною покриття сталі У8А з шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ після титаноалітування: хромування; 1050; 4; титаноалітування; 1050; 4(табл.4.2, покр.№11)[223]

Загальною ознакою багатошарових покриттів, отриманих на поверхні сталі У8А поєднанням методів азотування, фізичного осадження з газової фази TiN, дифузійного хромування з титаноалітуванням є наявність в отриманих таким чином покриття шару сполуки TiC (табл.4.1,4.2, покр.№ 7,9,11). Формування карбіда TiC в даних покриттях відбувається за рахунок дифузії вуглецю з основи і взаємодії на поверхні з титаном.

Таким чином, в дисертаційній роботі було встановлено, що відмінністю фазового складу розроблених покриттів (табл.4.1,4.2, покр.№ 7,9,11) від традиційних титаноалітованих (табл.4.1, покр.№2) є відсутність шару Fe(Al), що зумовлено присутністю бар'єрних шарів TiN, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ в покриттях нового типу, які майже повністю припиняють проникнення алюмінію, хрому в сталеву основу. Шар Feα(Al) в даних покриття після титаноалітування не виявлено. При цьому вуглець та залізо з підкладки до поверхні дифундують крізь бар'єрні шари.

Аналіз отриманих даних показав вплив титаноалітування на фазовий склад азотованих та хромованих шарів. Практично без змін залишається після титаноалітування шар TiN. На азотованій сталі зникають шари сполук Fe_4N, Fe_3N, Fe_3O_4, змінюється склад зони внутрішнього азотування. В хромованому покритті з карбідів Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ та σ-фази відбуваються наступні зміни: зменшується загальна товщина шару карбідів з 15,0-16,0 до 12,0-10,0 мкм в основному за рахунок товщини шару Cr_7C_3; зникає шар σ-фази.

Наведенні результати досліджень дають можливість вважати, що джерелом вуглецю для утворення TiC є вуглець карбідів хрома, а не вуглець сталевої підкладки. Таким чином, формування шару TiC відбувається при дисоціації карбідів хрома. Звільнений таким чином вуглець дифундує до поверхні і приймає участь в утворенні шару TiC. Хром та залізо разом з насичуючої елементами титаном та алюмінієм формують сполуки зовнішніх шарів: Ti_3Al, Ti_3Al_2, Cr_2Ti.

4.1.3.3 Фазовий та хімічний склади, будова хромотитаноалітованих покриттів з бар`єрним шаром на основі нітрида титана на сталі У8А

В дійсній дисертаційній роботі було встановлено вплив бар'єрного шару нітриду титану TiN на фазовий, хімічний склади, структуру хромотитаноалітованих нанесених на поверхню сталі У8А [248, 346]. Процес здійснювали при температурі 1050^0С протягом 4 годин. Насичення проводили в порошковій суміші наступного складу, %мас.: Ti (15), Al (15), Cr (25), NH_4Cl (5), Al_2O_3 (40).

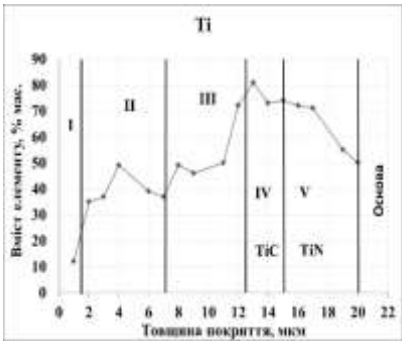
Фазовий склад хромотитаноалітованих покриттів(табл.4.2, покр.№12) відрізняється від фазового складу покриття отриманого при титаноалітуванні сталі У8А з шаром σ – фаза;Cr_7C_3, $Cr_{23}C$ (табл.4.2, покр.№11). Безпосередньо до основи в даному покритті примикають шари сполук TiN, TiC, зовні – шари на основі інтерметалідів титану, алюмінію, хрому, заліза. Серед інтерметалідів (табл 4.2, покр.№12) було ідентифіковано сполуку TiAlCr (фаза Лавеса) з параметрами гратки а = 0,3008, с = 0,8156 нм. Шар фази Лавеса розташований в центрі зони інтерметалідів [248, 346].

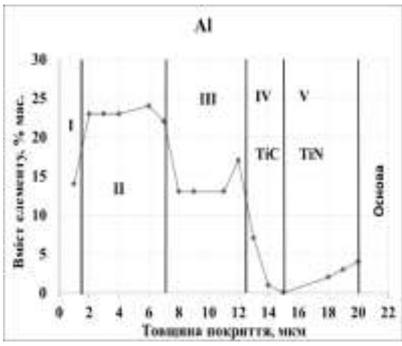
Зовнішній шар із значним вмістом хрому ($Ti_{12}Al_{16}Cr_{50}Fe_{22}$) вірогідніше за все відповідає сполуці FeCr (σ-фаза), шар біля сполуки TiC – ($Ti_{30}Al_{13}Cr_{9}Fe_{48}$) інтерметаліду FeTi [346].

Розподіл елементів за товщиною та мікроструктура хромотитаноалітованих покриттів з шаром TiN на сталі У8А наведено на рис. 4.24. В зонах покриття, які примикають до підкладки і складаються з шарів TiN, TiC концентрація алюмінію і хрому незначна; становить 0,1 – 0,6 % по масі і не відрізняється від хімічного складу подібних зон в покриттях отриманих титаноалітуванням сталі У8А з шаром TiN (табл.4.1, покр.№7) [346]. При цьому концентрація хрому на зовнішній стороні покриття отриманого хромотитаноалітуванням сталі У8А з шаром TiN досягає 50,0, алюмінія- 14,0% мас.

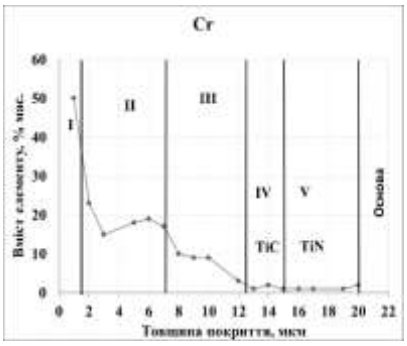
На концентраційній кривій розподілу елементів за товщиною покриття титанохромоалітованої сталі У8А з попередньо нанесеним шаром TiN (рис.4.24), як в покриттях отриманих титаноалітуванням з шаром TiN (табл.4.1, покр.№7,9) можна виявити присутність азоту поза межами шару нітриду TiN. Вірогідно при ХТО відбувається дисоціація сполуки TiN. Виявлений азот не розчинається в TiC, шар якого безпосередньо примикає до шару TiN, а дифундує до шару зони III (рис.4.25).

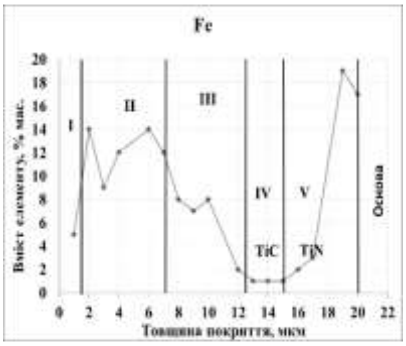
Відмінність фазового складу та характеру розподілу елементів в покриттях отриманих на сталі У8А після титаноалітуванням з шаром σ – фаза;Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ та титанохромоалітовання з попередньо нанесеним шаром TiN (табл.4.2, покр.№11,12) зумовлені фазовим складом поверхні перед ХТО та складом насичуючого середовища. Джерелом заліза для обох покриттів є сталева підкладка, титана, алюмінія – насичуюче середовище; хрома – для пешого покриття - карбідохромові покриття; для другого - насичуюче джерело; азота – в другому покритті –нітрид TiN. Функції бар’єрного шару в даних покриттях виконують шари карбідів хрому, нітриду титану.

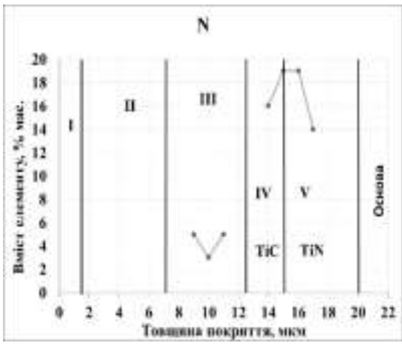




а б в







г д е

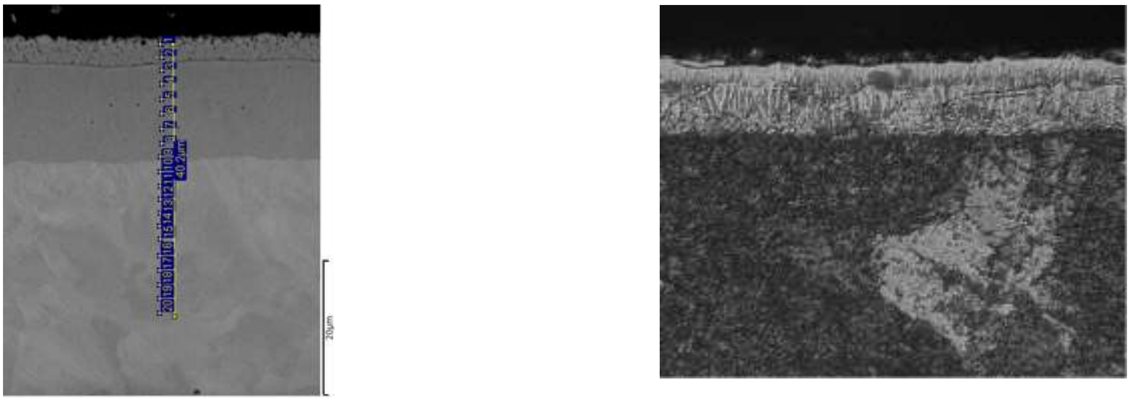
I – $Ti_{12}Al_{16}Cr_{50}Fe_{22}$; II – TiAlCr; III – $Ti_{31}Al_{10}Cr_{9}Fe_{50}$ легований азотом;
IV – TiC; V – TiN [346]

Рис. 4.25 - Мікроструктура (а – електронний мікроскоп) та розподіл елементів за товщиною покриття сталі У8А з шаром TiN (PVD) після хромотитаноалітовання: T=1050 ^{0}C, τ=4 год; (табл.4.2, покр.№12)[346]

4.1.3.4 Фазовий та хімічний склади, будова хромоалітованих покриттів з бар`єрним шаром на основі карбідів на сталі У8А

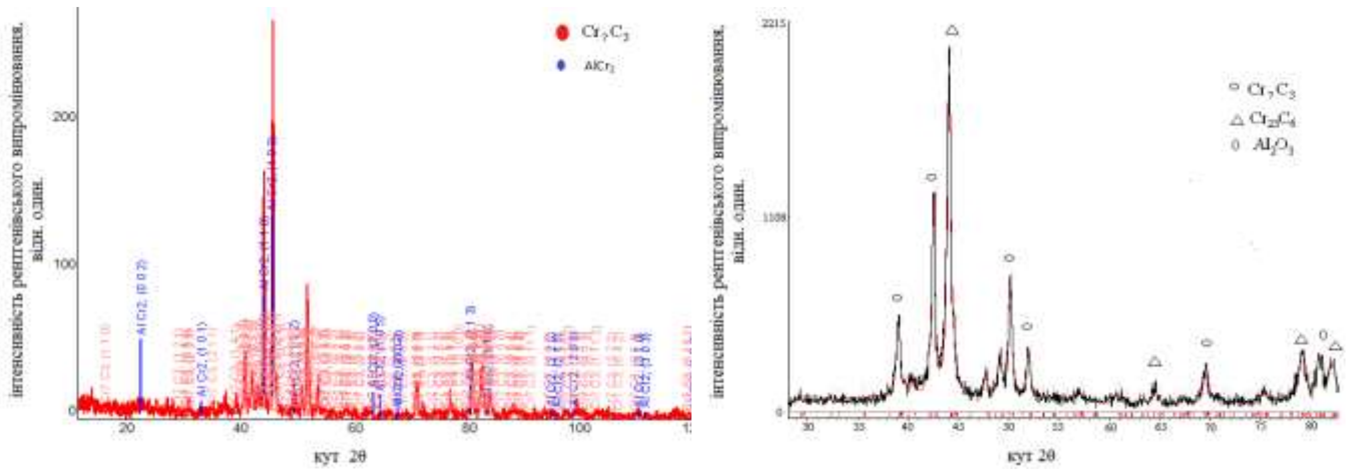
Комплексні покриття, отримані хромоалітуванням сталі У8А з шаром σ – фаза;Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ згідно даним мікроструктурного аналізу (рис.4.26, покр.№12), складаються з двох зон загальною товщиною 17,5-20,5 мкм [224]. Рентгеноструктурним пошаровим аналізом встановлено (рис.4.27), що на поверхні зразків отриманих покриттів утворюється карбіди хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ та сполука на основі фази Лавеса $AlCr_2$. Як було зазначено в роботі дисертанта [224] при знятті з поверхні 10,0-12,0 мкм дифракційні лінії фаз $AlCr_2$ та $Cr_{23}C_6$ зникають, в зоні карбідів хрому при цьому фіксується оксид алюмінію $A1_2O_3$. Дані, що були отримані, корелюють з результатами рентгенофлуоресцентного аналізу, відповдно до якого вміст алюмінію в поверхневих шарах покриття сягає 1,5-6,41%мас., в карбідах хрому - 0,2-1,3%мас. Певні відхилення періодів кристалічної ґратки карбідів Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ від значень характерних для полікристалічних карбідів, найімовірніше за все, пов'язані з легуванням останніх алюмінієм та перерозподілом вмісту хрому та заліза в покритті [224]. Загальна товщина отриманих покриттів, в порівнянні з хромованою сталлю, збільшується і складає 17,0-20,0 мкм, при цьому, насамперед, спостерігається збільшення товщини поверхневого шару покриття на основі FeCr до 4,0-5,0 мкм та легування останнього хромом та алюмінієм. При збільшенні часу хромоалітування попередньо хромованої сталі У8А до 6 годин загальна товщина покриттів майже не збільшується і складає 21,0-22,0 мк, при цьому спостерігається лише збільшення товщини поверхневого шару на основі фази Лавеса $AlCr_2$ до 5,0-5,5 мкм.

Мікрорентеноспектральним аналізом встановлено(рис.4.28), що шар на основі фази Лавеса $AlCr_2$ містить 90-95% мас. хрому та 6,5-7,0%мас. алюмінію. Дана фаза майже не містить заліза, що можна вважати позитивним. Безпосередньо під нею розташовується шар карбіду хрому $Cr_{23}C_6$, який містить, 88,3-70,8%мас. хрому, 4,4-22,3%мас. заліза. В зоні карбідів хрому вміст хрому становить 64,8-52,3 %мас., заліза 25,0-46,2%мас. [364]. В порівнянні з хромованими покриттям (рис. 4.17) вміст хрому в основі підвищується і складає 5,8%мас на межі поділу покриття-підкладка, 0,2%мас. - на відстані 20 мкм вглиб підкладки [224].



а б

Рис. 4.26– Мікроструктура хромоалітованої сталі У8А з шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ (хромування; 1050; 4; хромоалітування; 1050; 4) ; електронний мікроскоп (а)-(х1000), (б)- оптичний мікроскоп-(х800) (табл.4.2, покр.№12)



а б

Рис. 4.27 – Дифрактограма хромоалітованої сталі У8А з шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ (хромування; 1050; 4; хромоалітування; 1050; 4) ; (а)-поверхня, (б)-знято 10 мкм (табл.4.2, покр.№12)

Рис. 4. 28 Розподіл елементів за товщиною покриття сталі У8А з шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ після хромоалітування: хромування; 1050; 4; титаноалітування; 1050; 4(табл.4.2, покр.№12)[224]

4.2 Багатошарові покриття за участю титану, алюмінію, хрому на конструкційному титановому сплаві ВТ6

Металеві матеріали при високих температурах в окислювальному середовищі активно кородують. Стійкість до високотемпературного окислення ґрунтується на основі здатності металів до утворення на поверхні однорідної, щільної, з високою адгезією до основи оксидної плівки. Для високотемпературних застосувань виробів, таких як авіаційні турбіни, сплави на основі тугоплавких металів з високою міцністю при температурах 1000 – 2500°С не можуть бути використаними на повітрі або в іншому окислювальному середовищі без жаростійкого покриття. Основними легуючими елементами, які підвищують жаростійкість сплавів є алюміній, хром, кремній.

Аналіз літературних джерел [2, 21, 45, 87] показав високу здатність алюмінідів протистояти агресивним середовищам при підвищених температурах, оскільки вони містять достатню кількість алюмінію для формування плівки Al_2O_3. Оксид алюмінію Al_2O_3 має багато корисних властивостей, таких як низька вартість, низька густина, хороша зносостійкість, стійкість до корозії. На жаль сполука Al_2O_3 має обмежену пластичність при кімнатних температурах, незначну високотемпературну міцність, низьку тріщиностійкість. Істотне поліпшення цих властивостей може бути досягнуто легуванням покриття. Зокрема формування алюмінієвого покриття на сталях призводить до утворення залізо-алюмінієвих покриттів, на титановому сплаві – титано-алюмінієвих, на нікелі – нікель-алюмінієвих [2, 25, 51, 93]. В роботі [25] показано, що присутність в незначній кількості в матеріалі активних елементів поліпшує стійкість покриттів окислення.

Суттєвою складовою сучасних жаростійких покриттів є бар’єрний шар, який впливає на фазовий склад, розподіл елементів, структуру покриттів при хіміко-термічній обробці, а також зменшує швидкість зміни фазового складу покриттів при випробуваннях на жаростійкість [82, 93].

Титан та сплави на його основі наряду з високою міцність, малою щільність та високою корозійною стійкістю у багатьох агресивних середовищах, мають недостатню зносостійкість, жаростійкість. Крім того деталі, що виготовлені з титанових сплавів в умовах тертя мають схильність до налипання та утворення задирів, що значно погіршують їх експлуатаційні властивості [254].

4.2.1 Фазовий та хімічний склади, будова хромоалітованого титанового сплаву ВТ6 з барєрним шаром нітриду титана

Пошук нових зносостійких, корозійностійких, жароміцних покриттів, які здатні розширити експлуатаційні можливості титану та титанових сплавів, інтенсивно ведеться серед вітчизняного та іноземного кола науковців. Існує велика кількість методів і способів нанесення захисних покриттів, кожен з яких, маючи свої характерні особливості, забезпечує одержання на металах та сплавах поверхневі шари, що відрізняються за складом, структурою, густиною, міцністю зчеплення з основою. Якісні покриття з унікальним комплексом фізико-хімічних і механічних властивостей утворюються в процесі дифузійного насичення в ізотермічних умовах з використанням штучно створених активізованих середовищ [135, 198, 208, 254, 273]. Досить широке використання мають дифузійні покриття на основі нітридів, карбідів, інтерметалідів металів. Серед них особливої уваги заслуговують покриття на основі титану, хрому, алюмінію та деяких інших [149].

Відомо, що підвищенню жаростійкості сприяють формування на поверхні металів дифузійних шарів на основі алюмінію та хрому- металів які мають високу термодинамічну активність та утворюють поверхні захисні пасивуючі плівки оксидів Cr_2O_3, $A1_2O_3$ [150, 208].Підвищення зносостійкості деталей може бути досягнуто за рахунок [179]: збільшення їх поверхневої мікротвердості (абразивна зносостійкость) та формування на поверхні бар'єрних шарів, які перешкоджають взаємодії покриття з контактуючим матеріалом (призводить до зменшення налипання в умовах тертя).

Відомо, що високу зносостійкість показали покриття отримані хімічним осадженням шарів на основі Ti(C,N), Al_2O_3, TiN, а найбільшу міцність - покриття отриманими фізичним осадженням - (Ti,Al)N, TiN [273, 276]. Покриття системи Ti-Al-N по зрівнянню з впровадженими покриттями на основі нітриду титану TiN мають підвищену стійкість проти окислення, підвищену твердість, зносостійкість.

Одним із факторів, що впливає на процес дифузійного насичення є кількість активатору у вихідній суміші. В якості об'єкта досліджень було обрано конструкційних титановий сплав ВТ6. Хіміко-термічну обробку сплаву ВТ6 проводили порошковим контактним методом при температурі 1050°С протягом 4 годин в насичуючій суміші наступного складу: Cr (45%мас), Al (10%мас)., Al_2O_3 (37%мас) та активатор NH_4Cl в кількості 5%мас та 8%мас.

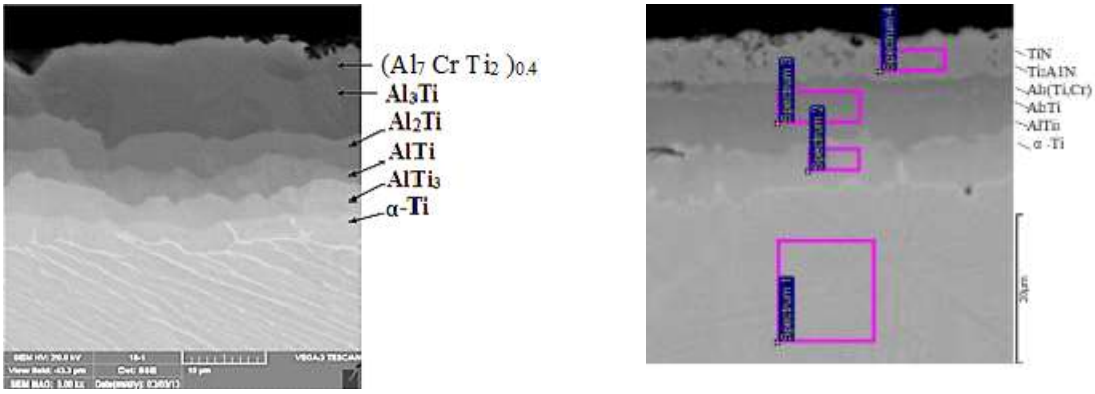
Отримані покриття індитифікували по фазовому, хімічному складам та характеристикам мікротвердості. Фазовий і хімічний склади та деякі властивості хромоалітованих покриттів на титановому сплаві ВТ6 наведені в наших роботах [61, 89, 225, 226, 245, 294 - 296, 300] та узагальнені в таблиці 4.3, рис.4.28-4.32.

Таблиця 4.3 Фазовий склад та деякі властивості покриттів на титановому сплаві ВТ6 [61, 89, 245,300]

Обробка, склад насичуючої суміші, температура, час насичення	Фазовий склад	Період гратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа
Хромоалітування (42 % A1 + 28 %Cr + 25 % інертної речовини $A1_2O_3$ + 5 % NH_4Cl); 1050C, 4	$(Al_7Cr\ Ti_2)_{0.4}$	a : 0,39629	1,0-1,5	7,4
	Al_3Ti	a : 0,38807 c : 0,85657	16,0-18,5	8,1
	Al_2Ti	a : 0,3959 c :2,4409	5,5-6,0	7,9
	AlTi	a : 0,3971 c :2,4320	5,0-6,5	4,9
	$AlTi_3$	a : 0,3976 c : 0,4049	8,0-8,5	3,6
	α-T i	a : 0,2909 c : 0,4655	7,0-7,5	3,3
Хромоалітування (42 % A1 + 28 %Cr + 25 % інертної речовини $A1_2O_3$ + 5 % NH_4Cl); 1050C, 4	TiN	a:0,42451	1,5-2,5	16,0
	Ti_2AlN	a:0,29721 c:1,35714	3,5-4,0	14,0
	$Al_3(Ti,Cr)$	a:0,38339 c:0,85613	2,5-3,0	5,0-5,5
	Al_2Ti	a:0,39561 c:2,44090	5,5-7,0	5,0-5,5
	$AlTi_3$	a:0,58106 c:0,46684	2,5-3,0	4,0-4,5
	α-Ti(Al)	a :0,2909 c : 0,4655	2,0-3,0	4,0-3,6

Мікроструктурним аналізом встановлено (рис.4.29), що отримані покриття складаються з окремих шарів, які розташовані паралельно фронту дифузії. Між утвореними шарами спостерігається чітка границя поділу.

Отримані шари майже безпористі, рівномірно розташовані по всьому перерізу зразка.



а б

Рис. 4.29 – Мікроструктура покриттів, отриманих хромоалітуванням сплаву ВТ6 в насичуючої суміші наступного складу: А1(42 %мас.), Cr (28 %мас.), $A1_2O_3$ (25%мас.) з різною кількістю активатору: а-5% мас. NH_4Cl, б-8 %мас. NH_4Cl Т=1050 °С, час - 3 години

Рентгенофазовим аналізом встановлено (рис.4.30), що після проведеного алюмохромування [89, 296, 225, 226, 294, 295, 297, 300] в насичуючій суміші з кількістю активатору 5%мас на поверхні титанового сплаву ВТ6 формується дифузійне покриття, яке складається з алюмінідів титану: зовнішній шар покриття на основі сполуки Al_3Ti, проміжний Al_2Ti, під яким розташовується шар AlTi, безпосередньо до основи примикає алюмінід титану $AlTi_3$ (рис. 4.26, 4,27, табл.4.3). Загальна товщина покриттів складає 26,5-30,0 мкм: товщина поверхневого шару, Al_3Ti, що становить основу покриттів, 16,0-18,5 мкм, шарів Al_2Ti та AlTi дорівнює 5,0-6,5 мкм, прошарку $AlTi_3$ – 8,0-8,5 мкм, (табл. 4.3). Відповідно до отриманих даних порядок розташування кожного шару покриття відбувається у відповідності до діаграми стану Al–Ti [169]. При цьому, на зовнішній стороні покриття зафіксовано фазу $(Al_7CrTi_2\ )_{0.4}$.

Мікроренгеноспектральним аналізом встановлено, що у приповерхневій області (рис. 4.31) міститься 59,9-60,5 % мас. алюмінію; 35,3-25,0 % мас. титану, 1,8-2,5 % мас. ванадію, 4,3-9,3 % мас. хрому, що добре корелює з результатами рентгенофазового аналізу і відповідає фазі на основі Al_3Ti. Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу та робіт [47, 75, 111], при концентрації хрому Cr > 5 % мас. можливе утворення сполуки $Al_{0.67}Cr_{0.08}Ti_{0.25}$ з $L1_2$ кубічною кристалічною граткою.

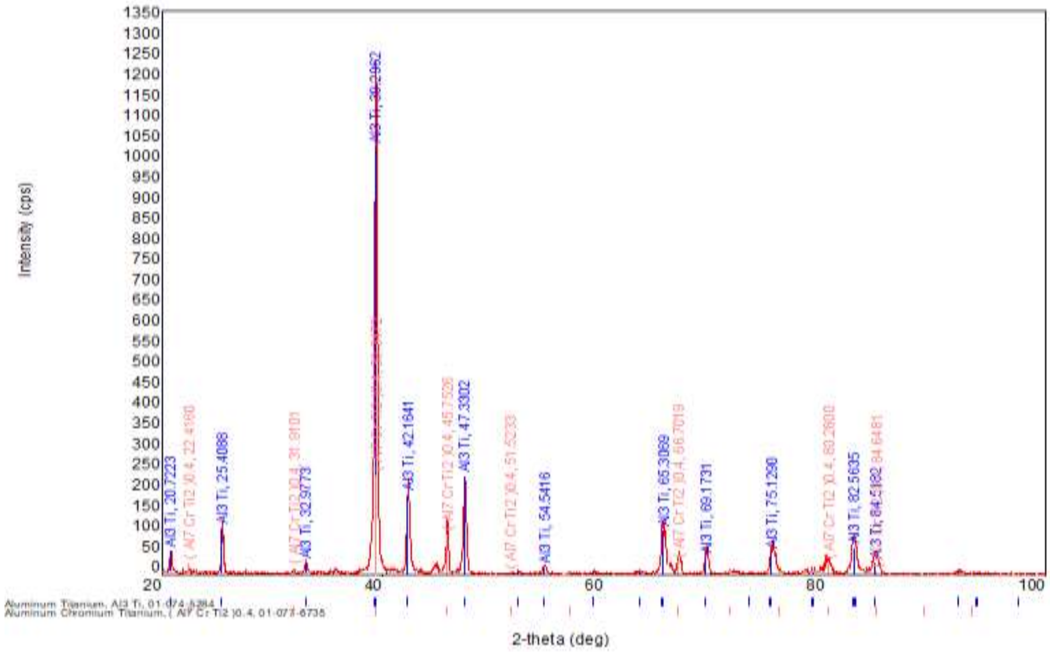


Рис. 4. 30- Дифрактограма поверхні титанового сплаву ВТ6 після хромоалітування в насичуючій суміші, що містить: А1(42 %мас.), Cr (28 %мас.), $A1_2O_3$ (25%мас.) , NH_4Cl (5% мас.), T=1050 °C, час - 4 години

Область гомогенності сполуки Al_3Ti , відповідно до діаграми стану системи Ti- Al, практично відсутня [169]. Вміст алюмінію по товщині фази Al_3Ti в напрямку підкладки залишається практично не змінним, вміст титану та ванадію збільшується, хрому- знижується. В зонах шарів Al_2Ti та AlTi кількість алюмніню досить висока і досягає 48,9-50,1 % мас., вміст титану та ванадію 46,1-49,9 % мас., 1,6 % мас, відповідно. Біля границі розділу покриття з підкладкою вміст алюмінію в фазі $AlTi_3$ становить 25,0-33,5 % мас. ; титану – 76,5-79,8 % мас.; ванадію – 2,28 % мас.; Мінімальний вміст ванадію було зафіксовано в шарі Al_2Ti - 1,1 – 1,5 % мас.

Під покритям було виявлено перехідну зона, на основі α-Ti, що вирогідно пов'язано з підтягуванням Al до покриття, вміст якого становить 18,9-20,0 % мас. В підкладці, під шаром α-Ti, вміст ванадію також виявилася дещо вищім, ніж в підкладці, що зумовлено витіснення ванадія покриттям.

Мікроструктурним аналізом визначено, що отримані покриття мають сіру поверхню, сколів, відшарувань не спостерігалось. Кожен шар відокремлено один від одного чіткою границею поділу. Кожному шару відповідає характерний відтінок: темно-сірий, для поверхневого шару на основі Al_3Ti, який поступово змінюється до більш світло-сірого, в напрямку руху до підкладки в зонах Al_2Ti, AlTi, $AlTi_3$ сполук та твердого розчину α-Ti. Як уже зазначалось поверхнева фаза (Al_7 Cr Ti_2 $)_{0.4}$, яка рентгеноструктурно фіксується на поверхні покриттів, мікроструктурно не відрізняється від фази Al_3Ti (рис.4.29).

Збільшення кількості активатора NH_4Cl в насичуючій суміші до 8%мас [61, 245, 292, 296] з решта рівних умов призводить до зміну структури, фазового та хімічного складів покриття. Металографічно перша гетерогенна зона складається з фази світло-сірого кольору з окремими темними включеннями, друга – майже безпористий шар сірого кольору, який поділений на дві частини точковими білими включеннями , третя – світло-сіра зона. Загальні товщина отриманих покриттів складає 17,0-20,0мкм. При цьому товщина зовнішнього шару на основі нітридів–становить 5,0-6,5 мкм. Основною відмінністю покриттів отриманих з підвищеною кількістю активатора є наявність на поверхні покиттів тонкого шару товщиною 5,0-6,5 мкм, що відповідає фазам TiN , Ti_2AlN.

Формування нітридних фаз відбувається з рахунок утворення азоту в результаті дисоціації NH_4C1, що відбувається за наступними реакціями [151]:

$NH_4C1 \rightarrow NH_3 + HC1;$ (4.1)

$NH_3 \rightarrow 1/2N_2 + 3/2H_2;$ (4.2)

Дифрактограми, зняті з поверхні зразків сплаву ВТ6 з отриманими покриттям, показав наявність дифракційних максимумів, характерних для нітридів TiN та Ti_2AlN, відповідно з кубічною (а = 0,42451 нм) та тетрагональною (а = 0,29721 нм, с = 1,35714 нм) кристалічними гратками, (рис.4.32). По мірі просування вглиб покриття фіксується зона на основі інтерметалідів за участі титану та алюмінію Al_3Ti (а= 0,38339 нм, с=0,85613 нм), Al_2Ti з тетрагональною кристалічною граткою (а = 0,39561нм, с = 2,44090 нм).

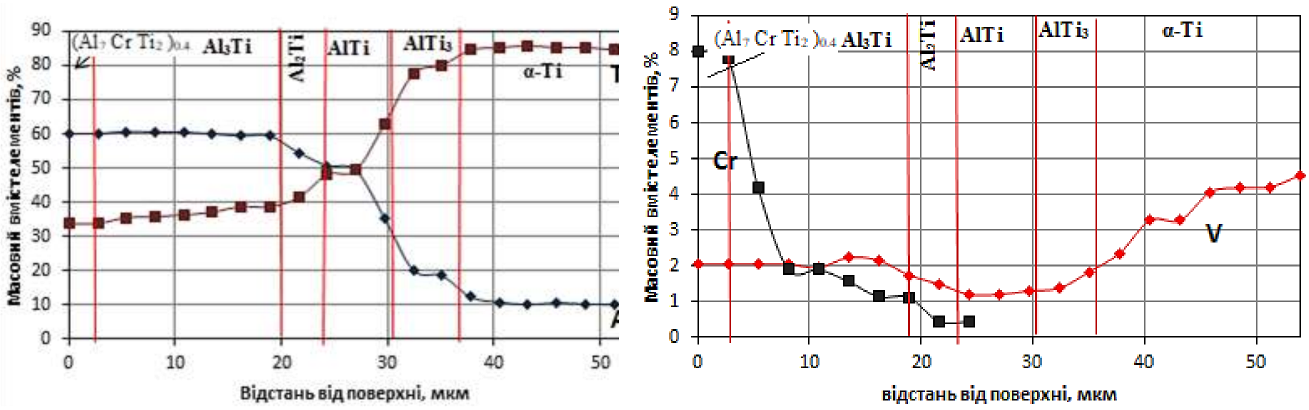


Рис. 4. 31- Розподіл елементів по перерізу шліфа титанового сплаву ВТ6 після хромоалітування в насичуючій суміші, що містить: А1(42 %мас.), Cr (28 %мас.), $A1_2O_3$ (25%мас.) , NH_4Cl (5% мас.) Т=1050 °С, час - 4 години

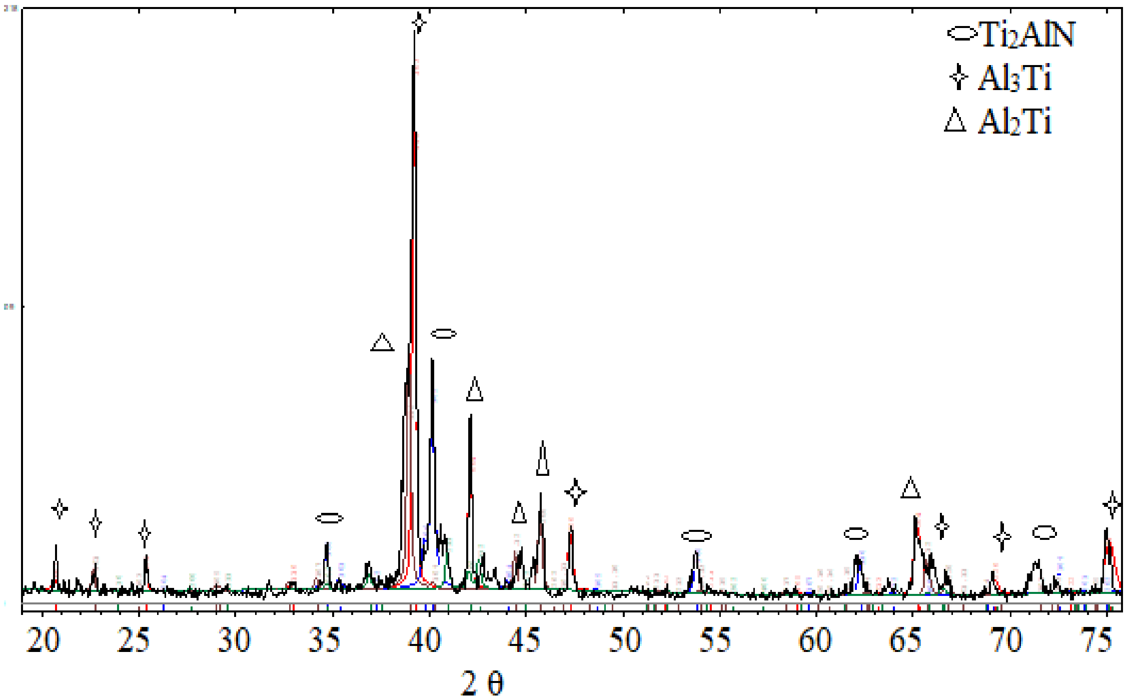


Рис. 4. 32- Дифрактограма титанового сплаву ВТ6 після хромоалітування в насичуючій суміші, що містить: А1(42 %мас.), Cr (28

%мас.), $A1_2O_3$ (25%мас.) , NH_4Cl (8% мас.) T=1050 °C, час - 4 години (знято 5 мкм)

Мікрорентгеноспектральним аналізом був вивчений хімічний склад отриманих покриттів. Встановлено, що при прийнятих умовах насичення на зовнішній зоні покриття на основі нітриду титану TiN, товщиною 1,5-2,0 мкм, міститься 7,9-8,0% мас. алюмінію, 78,2-78,5% мас. титану, 1,0%мас. ванадію. Крім цього, цей шар містить 12,6-12,8% мас. азоту. Далі розташовано шар товщиною 3,5-4,0 мкм на основі Ti_2AlN з підвищеним вмістом алюмінію (17,9-19,2% мас.), вміст азоту, титану, ванадію в ньому становить : 5,5-6,3%мас, 74,4-74,8%мас., 0,9-1,0%мас., відповідно. Безпосередньо під нітридними фазами розташовується шар на основі інтерметаліду за участю титану, алюмінію, хрому Al_3Ti, товщиною 3,0-3,5 мкм, який містить 53,5-60,2%мас. алюмінію, 30,3-31,7% мас. титану, 0,6-0,9%мас. ванадію. В даному шарі спостерігається підвищений вміст хрому-7,4-15,6%мас. Азот в даній зоні зникає. Таким чином, отриманий шар був ідентифікований нами як сполука $Al_3(CrTi)$ Далі по мірі просування вглиб покриття спостерігається шар товщиною 6,5-7,0 мкм на основі Al_2Ti, що містить 50,3-50,6%мас. алюмінію, 44,2-46,5% мас. титану, 1,0-1,8% мас. ванадію. Кількість хрому в цій фазі зменшується і становить 1,4-4,2%мас.. До основи примикає шар товщиною 2,5-3,0 мкм, що містить 19,4-19,9%алюмінію, 77,0-77,5%мас титану, 0,8-1,3 хрому, 1,8-2,3%мас.ванадію. За хімічним складом та у відповідності до діаграми рівноважного стану подвійної системи Al-Ti ця фаза була ідентифікована нами як $AlTi_3$[169]. За межею розділу покриття-матриця знаходиться шар з підвищеним вмістом алюмінію (11,3-11,7%мас), що відповідає α-Ti(Al). При прийнятих умовах комплексного хромоалітування спостерігається також незначна дифузія хрому (1,26-0,76%мас.) в основу, що має забезпечити покращену адгезію покриття з основою [89, 292, 300]. Отримані данні мікрорентгеноспектрального аналізу добре узгоджуються з даними рентгеноструктурного аналізу.

Таким чином, у випадку підвищеного вмісту активатору NH_4Cl у складі насичуючої суміші на поверхні титанового сплаву ВТ6 формується шар нітридів TiN та Ti_2AlN, які повинні виконувати захисні бар’єрні функції і перешкоджати взаємодії покриття з контактуючим матеріалом та зменшувати налипання в умовах тертя. Окрім того, наявність в поверхневій зоні покриття фаз Ti_2AlN та $Al_3(Ti,Cr)$ з підвищеним вмістом алюмінію та хрому повинно забезпечувати підвищену стійкість проти окислення.

4.3. Механізм формування титаноалітованих, титаноалюмохромових покриттів на сталі У8А.

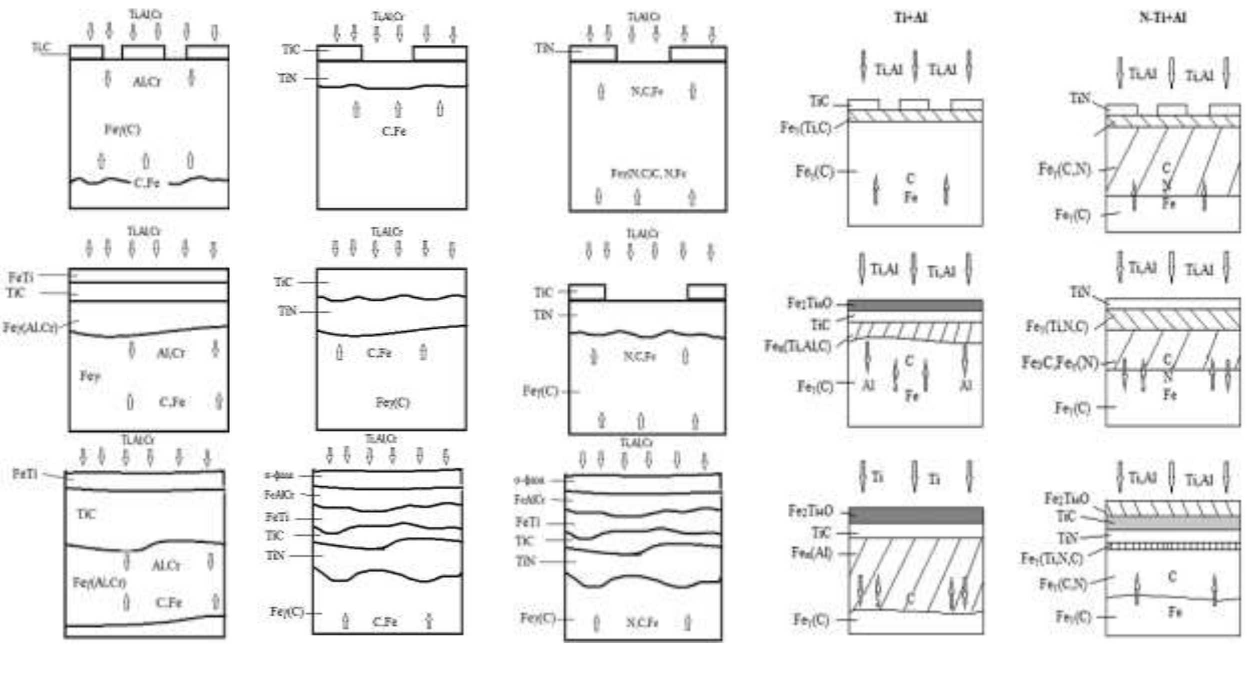
При аналізі механізму формування титаноалітованих, титаноалюмохромових покриттів на сталі У8А використовували результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів багатокомпонентного насичення. Загальною особливістю утворення досліджених в роботі покриттів (покр.№ 1 – 6, табл 4.1) є те, що сполуки TiC, TiN, інтерметаліди складаються з елементів екстрагованих з основи. Шар TiN на сталі У8А отриманий методом фізичного осадження, або на азотованій сталі сформований в процесі титаноалітування виконує бар’єрні функції – заважає дифузійному проникненню алюмінію [346, 351].

Можна вважати, що при температурах ХТО прийнятих в роботі утворення зародків карбідної, нітридної фази визначається в значній мірі дифузією вуглецю або азоту до адсорбованих атомів титана (рис. 4.33(а, б, в). [346, 351]. Зародки розростаються по поверхні та висоті, стають трьохмірними, змикаються, утворюють покриття. Швидкість процесу значна, що не дозволяє проникнути алюмінію в основу. Формування титаноалітованих, титанохромоалітованих покриттів на сталях та твердих сплавах з бар’єрним шаром TiN отриманим методом фізичного осадження відбувається за рахунок екстракції елементів основи до поверхні з утворенням карбідів, інтерметалідів; на азотованих зразках при екстракції елементів до поверхні в першу чергу утворюється шар нітриду титану TiN з бар’єрними функціями, частково азот присутній в зоні інтерметалідів.

При титаноалітуванні хромованих вуглецевих сталей відбувається часткова деградація шарів карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, екстракція хрома та вуглецю до поверхні, утворення карбіду титану TiC та інтерметалідів титана, алюмінія, хрома, заліза. Шари карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ повністю гальмують проникнення в основу титана, алюмінія.

Таким чином, формування традиційних титаноалітованих, хромотитаноалітованих покриттів відбувається за механізмом Д.А. Прокошкина, з бар’єрним шаром TiN, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ - за механізмом В.З. Бугакова.

Механізм наведений на рис.4.36 може бути використаним для покриттів №1- 6 (табл.4.1), 12-13 (табл.4.2).



а б в г д

Рис. 4.33- Механізм формування титаноалюмохромових покриттів на сталі У8А з газової фази при температурі насичення: а- вихідна сталь У8А; б- сталь У8А з шаром TiN; в- сталь У8А азотована; титаноалітованих покриттів на сталі У8А з газової фази при температурі насичення: г-вихідна сталь У8А; д- сталь У8А з шаром TiN

Як вже зазначалось в роботах дисертанта [346, 351] здатність до бар'єрної дії відносно алюмінію фази TiN, відсутність такої здатності фази TiC, можна пояснити результатом аналізу електронної будови TiN, TiC, Al [112]. В фазі TiN, на відміну від TiC, зона провідності заселена слабозв'язаними електронами провідності та електронами, які заселяють антизв'язуючі стани. При контакті з алюмінієм електрони антизв'язуючих станів можуть переходити в 3р стани зі спіном протилежним до спіну електронів атомів Al. Утворення синглетових станів може привести до виникнення обмеженої кількості зв'язків Ti – N – Al, оскільки кількість електронів в антизв'язуючих станах обмежена. В результаті можливе утворення на сполуці TiN плівки Ti – N – Al незначної товщини, що розділяє шар TiN з адсорбованим шаром алюмінію і гальмує проникнення алюмінію в сталеву основу [346, 351].

4.4. Висновки до розділу 4.

1. Вперше встановлено вплив шару TiN, шарів Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ в якості бар'єрних на сталях У8А, 9ХС та твердому сплаві ВК8 на фазовий, хімічний склади, структуру, властивості покриттів отриманих поєднанням методів азотування, фізичного осадження з газової фази сполуки TiN, дифузійного хромування з наступним титаноалітуванням, хромотитаноалітуванням, хромоалітуванням. Основна новизна фазового, хімічного складів, структури отриманих в роботі титаноалітованих, хромоалітованих, хромотитаноалітованих покриттів зумовлені впливом бар'єрних шарів. Бар'єрні шари TiN, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ окрім бар'єрних властивостей можуть виконувати певні експлуатаційні функції.

2. Вперше показано, що бар'єрні шари на досліджених сплавах можуть бути утворенні:

- методом хіміко-термічної обробки – хромування з утворенням шарів карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ та σ- фази на сталі У8А;
- методом фізичного осадження з газової фази TiN на сталі У8А, 9ХС;
- азотуванням сталі У8А, твердий сплав ВК8 з наступним титаноалітувнням; формування бар'єрного шару TiN відбувається під час титаноалітування вказаних сплавів;
- формування бар'єрного шару TiN на титановому сплаві ВТ6 відбувається під час хромоалітування.

3. Вперше показано, що при дифузійній металізації шари карбідів хрома і нітриду титана виконують наступні бар'єрні функції:

- шар TiN при титаноалітуванні, титанохромоалітуванні сталей У8А, 9ХС повністю гальмує проникнення алюмінія в підкладку;
- шар TiN при титаноалітуванні твердого сплаву ВК8 повністю гальмує проникнення алюмінію та кисню в підкладку;
- шар Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ при титаноалітуванні, титанохромоалітуванні, хромоалітуванні сталі У8А повністю гальмує проникнення алюмінія та хрома в підкладку;

4. Вперше встановлено, що при титаноалітуванні сталей У8А, 9ХС з шаром TiN утворюються багатошарові покриття на основі TiN, TiC, Fe_2Ti_4O,Al_2O_3; При цьому, титан та алюміній зосереджені в зоні сполуці Fe_2Ti_4O над шаром карбіду TiC та нітриду TiN. Двошарова композиція за участю карбіду TiC та нітриду TiN гальмує дифузію алюмінію в основу і запобігає таким чином формуванню шару Feα(Al).

5. Вперше встановлено, що при титаноалітуванні твердого сплаву ВК8 з шаром TiN утворюються багатошарові покриття на основі TiN, TiC, $TiAlCo_2$, Al_2O_3.; При цьому, титан та алюміній зосереджені в поверхневому шарі $TiAlCo_2$ над шаром карбіду TiC та нітриду TiN. Двошарова композиція за

участю карбіду TiC та нітриду TiN гальмує дифузію алюмінію в підкладку і запобігає формуванню шару з підвищеним вмістом останніх в підкладці.

6. Вперше встановлено, що при титаноалітуванні, хромоалітуванні сталі У8А з бар'єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ утворюються багатошарові покриття:

- при титаноалітуванні на основі Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$,TiC, Ti_3Al, Ti_3Al_2, Cr_2Ti, При цьому алюміній зосереджений в поверхневих шарах інтерметалідів Ti_3Al, Ti_3Al_2, Cr_2Ti;
- при хромоалітування на основі TiN, TiC, $AlCr_2$; При цьому алюміній зосереджений в поверхневому шарі $AlCr_2$, який майже не містить заліза.

7. Вперше встановлено, що при хромотитаноалітуванні сталі У8А з шаром TiN утворюються багатошарові покриття на основі TiN, TiC ,Ti(N,O), $Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$ легований азотом; TiAlCr; $Ti_{12}Al_{16}Cr_{50}Fe_2$

8. Встановлено, що при хромоалітуванні титанового сплаву ВТ6 за умов надлишку азоту у реакційному просторі утворюються багатошарові покриття на основі TiN, Ti_2AlN, Al_3Ti , Al_2Ti, Tiα(A1) . При цьому бар'єрний шар TiN знаходиться на поверхні покриття.

9. Показано, що для титаноалітованих, титанохромоалітованих покриттів на сталях У8А, 9ХС та твердому сплаві ВК8 з бар'єрним шаром TiN, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ характерна присутність шарів TiC. Шари TiC на досліджених в роботі сплавах при ХТО утворюються шляхом екстракції вуглецю основи до поверхні адсорбованим титаном.

10. Вперше встановлено, що особливістю розподілу елементів в титаноалітованих покриттях з шаром TiN на сталях У8А, 9ХС, твердому сплаві ВК8 є присутність в зовнішньому шарі Fe_2Ti_4O (на сталях), $AlCoTi_2$ (на твердому сплаві) певної кількості азоту. В хромотитаноалітованих покриттях з шаром TiN на сталі У8А азот присутній в фазі $Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$. Джерелом азота може бути азот в азотованих сталях після титаноалітування, в кобальті в твердих сплавах , так і нітрид титана. Азот нітрида титана дифундує до

поверхні і розчиняється в шарі Fe_2Ti_4O (на сталях), $AlCoTi_2$ (на твердому сплаві).

11. Встановлено, що отримані покриття на досліджених сплавах практично безпористі, виявляються у вигляді окремих шарів.

- Шар TiN має жовто-золотавий колір, що свідчить про близькість складу до стехіометричного

- Шари карбідів титана, хрома, інтерметалідів світло-сірі, відшарувань, сколів в отриманих покриттях після ХТО виявлено не було.

12. Визначено, що формування традиційних титаноалітованих, хромотитаноалітованих покриттів відбувається за механізмом Д.А. Прокошкина, з бар'єрним шаром TiN, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ - за механізмом В.З. Бугакова.

14. Отримані в роботі покриття за фазовим, хімічним складами та матеріалом основи можна поділити за очікуваними властивостями на наступні групи:

*Зносостійкі покриття на інструментальних сплавах:

титаноалітовані сталі У8А, 9ХС, твердий сплав ВК8 з бар'єрним шаром TiN, TiC;

-титаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiC;

- хромотитаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром TiN, TiC;

*Жаростійкі покриття на сталі У8А, титановому сплаві ВТ6:

- титаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiC з концентрацією алюмінія на поверхні 10,9-8,98%мас.;

- хромоалітована сталь У8А з бар'єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ з концентрацією алюмінія на поверхні 6,5-7,0%мас., заліза - 0,7-1,0%мас.;

- хромотитаноалітована сталь У8А з бар'єрним шаром TiN, TiC з концентрацією алюмінія на поверхні 14,0%мас., хрома – 50,0%мас.;

- хромоалітований титановий сплав ВТ6 з бар'єрним шаром TiN на поверхні з концентрацією алюмінія на поверхні 7,9-8,0 %мас.;

* Корозійностійкі покриття в середовищах з кисневою та окислювальною деполяризацією:

- титаноалітована сталь У8А з бар’єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiC;
- хромоалітована сталь У8А з бар’єрним шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$;
- хромоалітований титановий сплав ВТ6 .

Група покриттів повинна мати універсальні властивості: жаростійкість, корозійну стійкість, зносостійкість.

РОЗДІЛ 5

Властивості багатошарових покриттів за участю титану, алюмінію, хрому, азоту, вуглецю на інструментальних та конструкційних сплавах

5.1. Мікротвердість багатошарових дифузійних покриттів за участю титана, хрома, алюмінія, азоту, вуглецю на сталях та сплавах

Вимірювання мікротвердості це один з найбільш відомих методів дослідження властивостей покриттів внаслідок простоти та інформативності. Однозначна інтерпретація результатів дюрометричних випробувань в багатьох випадках складна внаслідок високої чутливості твердості до структури, складу та залежності результатів від методології (навантаження та інденторів, товщини покриття, характеру взаємодії покриття з основою) [112-115, 159, 179, 212, 280, 342, 343].

При вимірюванні мікротвердості багатошарових покриттів перевагу слід віддавати аналізу поперечних та косих шліфів. Зрозуміло, що експериментальні дослідження мікротвердості покриттів малої товщини здійснюється з порушенням правила відповідності розмірів діагоналі відбитку алмазної піраміди товщині покриттів.

Аналіз отриманих нами даних [63, 89, 95, 121, 209, 210, 223, 229, 231-233, 235, 238, 246- 249, 267, 290, 292, 300, 323, 335, 337,342, 344, 345, 356], які наведені в табл.5.1, 5.2 показав залежність мікротвердості від технологій ХТО та складу вихідних сплавів. Встановлені сполуки покриттів з максимальною мікротвердістю це: TiN -23,6-20,4 ГПа; TiC- 29,0-36,0 ГПа, $Cr_{23}C_6$ - 22,0-18,0ГПа. В порядку зростання мікротвердості на сталі У8А способи ХТО можна розташувати в наступному ряду: титаноалітування; хромоалітування сталі з карбідами хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, титаноалітування сталі з карбідами хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, хромотитаноалітування сталі з TiN, титаноалітування сталі з TiN.

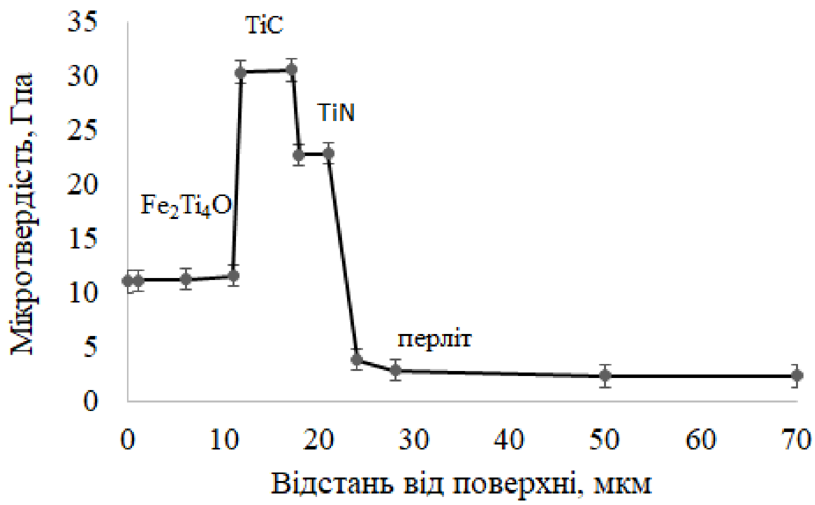
Таблиця 5.1 - Мікротвердість покриттів на інструментальних сталях та сплавах

№ покриття	Марка сплаву	Вид обробки, температура, ^0C; час насичення, год	Фазовий склад	Мікротвердість, ГПа
1	Сталь 9ХС	Титаноалітування , 1050,4	Fe_2Ti_4O TiC Feα(Al).	6,8-8,0 35,0 2,8-1,5
2	Сталь У8А	Титаноалітування, 1050, 4	Fe_2Ti_4O TiC Feα(Al)	8,0 34,5 2,9-2,0
3	ВК8	Титаноалітування,1050,4	$AlCoTi_2$ TiC Зона з підвищеним вмістом кисню, алюмінію: WC,Co(Al), Me_2O_3. Зона з підвищеним вмістом алюмінію WC,Co(Al),Co_3W_3C.	10,5 29,5 12,5 14,0
4	Сталь У8А	TiN, фізичне осадження;	TiN	19,8
5	Сталь У8А	Азотування 540; 20;	Fe_2N Fe_4N	5,7 7,4
6	Сталь 9ХС	Титаноалітування, сталь з шаром TiN; TiN, фізичне осадження; титаноалітування 1050; 4.	Fe_2Ti_4O TiC TiN Feα	9,5 35,6 23,4
7	Сталь У8А	Титаноалітування, сталь з шаром TiN; TiN, фізичне осадження; титаноалітування 1050; 4.	Fe_2Ti_4O TiC TiN	11,0 30,3 22,0
8	Сталь У8А	Азототитаноалітування*; азотування, 540;20; титаноалітування; 1050; 4;	$Fe_2(Ti,Al)_4O$	14,0
			TiC	34,2
			TiN	22,5
9	ВК8	Азототитаноалітування; азотування, 540;20; титаноалітування; 1050; 4	AlCoTi2 TiC TiN	12,6 29,0 23,6

Таблиця 5.2 - Мікротвердість покриттів за участю хрому на сталі У8А.

№ покриття	Вид обробки, температура,^{0}C; час насичення, год	Фазовий склад	Мікротвердість, ГПа
10	Хромування, 1050, 4	FeCr	6,5-7,0
		$Cr_{23}C_6$	17,5-16,0
		Cr_7C_3	15-13,5
11	Титаноалітування*; сталь з шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$; σ – фаза; хромування; 1050; 3; титаноалітування; 1050; 4	Ti_3Al	5,8-10,0
		Cr_2Ti	
		TiC	30,0-34,0
		$Cr_{23}C_6$	22,0
		Cr_7C_3	14,0
12	Титаноалюмохромування **, сталь з шаром TiN; TiN, фізичне осадження; титаноалюмохромування 1050; 4.	σ-фаза	-
		$Ti_{12}Al_{16}Cr_{50}Fe_{22}$	9,0
		TiAlCr	-
		$Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$	12,4
		TiC	30,6
		TiN	20,4
13	Хромоалітування*; сталь з шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$; σ – фаза; хромування; 1050; 4; титаноалітування; 1050; 4	Cr_2Al	10,0-11,5
		$Cr_{23}C_6$	20,5-18,0
		Cr_7C_3	15,0-13,5

Найвищу мікротвердість з наведених (табл.5.1., 5.2, рис.5.1) мають покриття отримані титаноалітуванням сталей У8А, 9ХС та твердого сплаву ВК8 з шаром TiN. Мікротвердість шару TiC на сталях У8А, 9ХС вища за мікротвердість TiC на твердому сплаві ВК8. Слід зазначити, що період кристалічної ґратки TiC, як показано в роботі (розділ 4, табл.4.1), залежить від складу вихідного сплаву та способу обробки. Встановлено, що період кристалічної ґратки карбіда титана TiC на сталі У8А найменший серед досліджених в роботі покриттів TiC на сплавах і становить 0,4304. Встановлений період ґратки не відповідає максимуму на кривій залежності періода ґратки карбіда титана від вмісту вуглецю, який відповідає складу $TiC_{0,85}$ [114,159, 305]. Відомо [305], що позиція максимума не визначається вакансіями у металевій підгратці. Методом нейтронної дифракції було показано, що атоми вуглецю розташовані в октаедричних позиціях статистично без порядку, а металеві вузли ґратки зайняті атомами титана.



А б

Рис. 5.1 - Розподіл мікротвердості по перерізу покриття (а) та мікростуктура (б)(х1000) сталі У8А з шаром TiN після титаноалітування (покр.№7, табл.5.1)

В роботах [212, 343] показано, що збільшення концентрації легуючих елементів в сталях супроводжується зменшенням вмісту вуглецю в карбідному покритті. Відомо [159], що мікротвердість монокарбіду титана

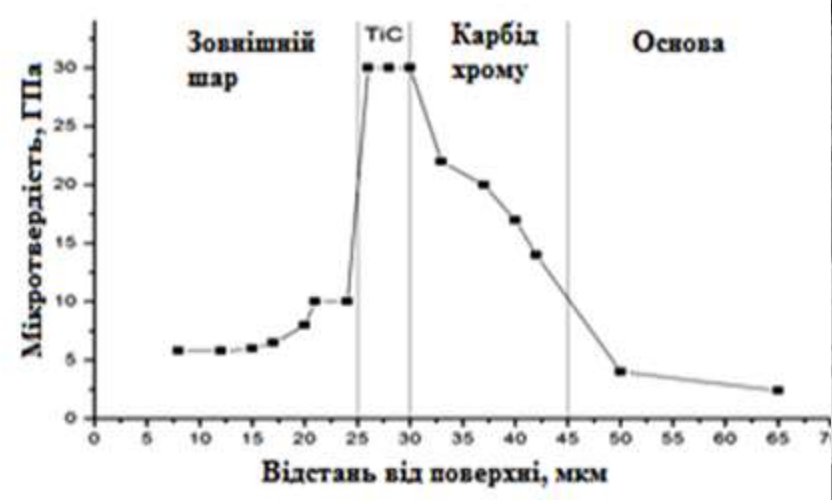
TiC збільшується по мірі приближення складу по вуглецю до стехіометричного. Відмінність мікротвердості карбідів TiC отриманих титаноалітуванням, азототитаноалітуванням обумовлена різним вмістом вуглецю, а також легуванням покриття відповідно азотом, алюмінієм, азотом та алюмінієм.

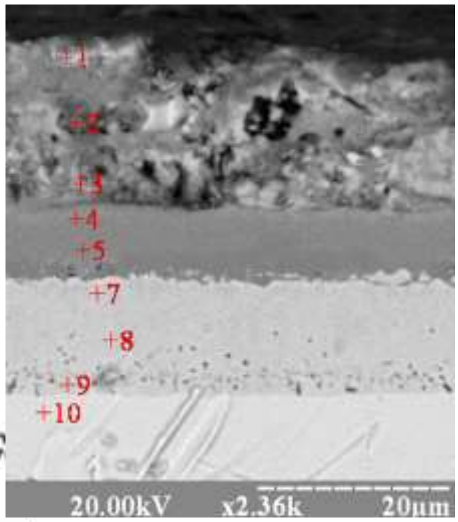
Мікротвердість шарів на основі TiN на сталях У8А, 9ХС і твердому сплаві ВК8 відрізняються в незначній мірі і становлять 23,6-22,0 ГПа . В той же час мікротвердість полікристалічних монолітних об‘єктів з нітриду титана $TiN_{0,97}$ не перевищує за даних робіт [64, 112] 19,0-20,5 ГПа і монотонно падає із зменшенням вмісту азоту. Більш висока мікротвердість поверхневого азототитаноалітованого шару в порівнянні з титаноалітованими зумовлена, скоріш за все, розчинністю в зовнішніх шарах азоту з формуванням сполуки $Fe_2(Ti, Al)_4O_xN_{1-x}$.

Звертає увагу на себе наявність в покриттях отриманих при традиційному хромоалітуванні, титаноалітуванні з порошкових сумішей на сталях окрім зони сполук на зовнішній стороні дифузійної зони шару значної товщини $Fe_\alpha(Al)$ на внутрішній на границі з основою. Шар $Fe_\alpha(Al)$ утворився при дифузії алюмінія в аустеніт за рахунок поліморфного Fe_γ-Fe_α перетворення. При температурі ХТО 1050°С перетворення аустеніту в ферит протіка при вмісті алюмінія 0,5-08% мас. [295]. Очікувати від покриттів з перехідною зоною на основі твердого розчину $Fe_\alpha(Al)$, $Fe_\alpha(Al,Cr)$ твердістю 1,5-4,0ГПа високих властивостей не доводиться. Зовнішній шар в умовах контактної взаємодії, буде продавлюватися.

Мікротвердість зони сполук отриманої при традиційному хромоалітуванні сталі У8А [267] достатня висока і на зовнішній стороні покриття становить 5,0-6,1 ГПа, в центральних зонах 4,5-5,0 ГПа, на внутрішніх зонах 3,0-4,0 ГПа. Слід зазначити, що мікротвердість поверхневого шару, представляє собою інтегральну характеристику двох фазових складових. Визначити мікротвердість фаз окремо одна від одної не було можливості внаслідок незначних розмірів структурних складових.

Мікротвердість покриттів на основі Cr_7C_3 майже не залежить від вмісту вуглецю в насичуваних сталях, що обумовлено малою областю гомогенності по вуглецю [42]. Максимальне значення мікротвердості покриттів на основі карбідів хрому встановлено для центральної зони шару Cr_7C_3 - 17,2 ГПа, мінімальне для шару $Cr_{23}C_6$ 16,0 ГПа.(табл.5.2, покр.№10). Наступне хромоалітування, титаноалітування попередньо хромованої сталі призводить до зміни мікротвердості по перерізу отриманих покриттів (табл. 5.2, покр.№11, 13, рис.5.2) [223, 233].





а б

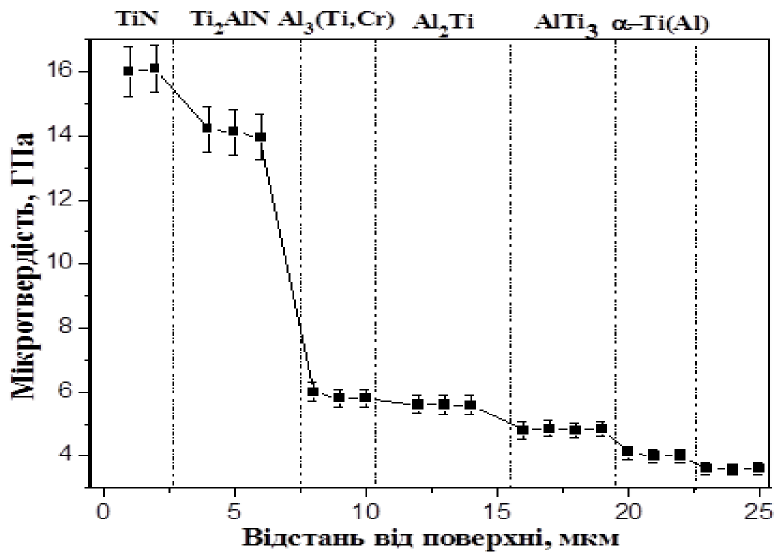
Рис. 5.2 - Розподіл мікротвердості по перерізу покриття (а) та мікроструктура (б) сталі У8А з шаром карбідів хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 після титаноалітування (покр.№11, табл.5.2)

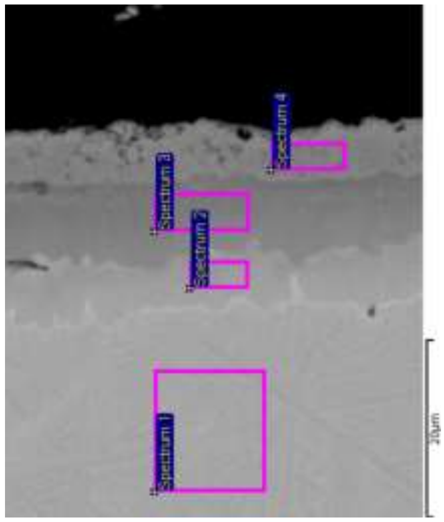
Мікротвердість зовнішнього шару, отриманого при титаноалітуванні попередньо хромованої сталі У8А (табл.5.2, покр.№11) складає на поверхні 5,8 ГПа і поступово до основи збільшується до 10,2 ГПа [223, 233]. Безпосередньо під цим шаром розташована зона на основі карбіду титану, мікротвердістю якого становить 30,0-34,0 ГПа. До підкладки примикає шар на основі карбідів хрому, мікротвердість якого складає 22,0 ГПа біля границі з шаром карбіду титана і поступово знижується до 13,8-14,0 ГПа. Значення мікротвердості перевищує мікротвердість хромованого шару до титаноалітування Це обумовлено зміною його хімічного складу за рахунок взаємного легування дифузійних шарів. Слід відзначити, що такий розподіл мікротвердості по перерізу покриття призводить до зменшення внутрішніх напружень в покритті і сприяє підвищенню його зчепленню з основою [223].

Мікротвердість окремих складових покриття отриманих хромотитаноалітуванням сталі У8А з шаром TiN змінюється в широкому діапазоні : від мікротвердості шарів на основі карбіду TiC – 30,4 ГПа, нітриду TiN – 20,4 ГПа до твердості інтерметалідів (табл. 5.2, покр.№12) [346].

Мікротвердість зовнішнього шару, отриманого при хромоалітуванні попередньо хромованої сталі У8А (табл.5.1, покр.№12) складає 10-11,5ГПа, шару карбідів хрому - 19,0-20,5 ГПа, тобто перевищує значення мікротвердості хромованого шару. Деякі відхилення в значеннях мікротвердості отриманих фаз пов'язані, скоріше за все, з перерозподілом хімічних елементів в покритті, а саме розчинністю алюмінія [233].

Мікротвердість алюмохромованих покриттів, нанесених на конструкційний сплав ВТ6 залежить від режиму нанесення та змінюється в залежності від фазового складу кожного дифузійного шару. Так, мікротвердість покриттів отриманих в насичуючій суміші з меншим вмістом активатору (NH_4Cl 5%мас.) становить 5,8-4,0 ГПа. Підвищення кількості активатору у складі насичуючої суміші у відповідності до отриманих даних щодо фазового складу покриттів (табл.4.3, покр.№14) призводить до формування на поверхні покриттів отриманих хромоалітуванням сплаву ВТ6 зони сполук на основі TiN та Ti_2AlN, мікротвердість яких становить 16,0 ГПа, 14,0Га, відповідно (рис.5.3) [148, 225, 226, 237, 253, 247, 290, 292-295, 356]. Більш низька мікротвердість отриманих фаз від відомих [149, 208] обумовлено, з нашої точки зору, взаємним легуванням отриманих фаз, а саме алюмінієм (до 8,0 мас.%) та ванадієм (до 1,0 мас.%). Дещо вища мікротвердість наступних шарів на основі інтерметалідів за участі алюмінію, титану та хрому зумовлена, скоріше за все, можливою присутність дисперсних включень оксидів, нітридів елементів, що входять до складу покриття. Формування шару α-Ti(Al), який розташовано безпосередньо під покриттям, мікротвердість 4,0ГПа, повинно сприяти більш плавному розподілу мікротвердості по перерізу зразків сплаву ВТ6 після хромоалітування. Наявність шару TiN з бар'єрними властивостями на поверхні хромоалітованого сплаву ВТ6 повинна забезпечувати гальмування небажаного дифузійного перерозподілу елементів при експлуатації покриттів та виконувати окремі захисні функції.





а б

Рис. 5.3 - Розподіл мікротвердості за товщиною покриття на титановому сплаві ВТ6 після хромоалітування з шаром TiN (покр.№14)

Таким чином, мікротвердість окремих складових покриттів змінюється в широкому інтервалі: від мікротвердості шарів карбіда TiC – 30,3 – 35,6 ГПа, нітрида TiN – 16,0 – 22,0 ГПа; карбідів Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ – 13,0 – 20,5 ГПа, до мікротвердості інтерметалідів, оксидів – 1,9 – 12,6 ГПа.

Найвищу мікротвердість з наведених мають покриття отримані титаноалітуванням сталей У8А, 9ХС та твердого сплаву ВК8 з шаром TiN. Мікротвердість шару TiC на сталях У8А, 9ХС вища за мікротвердість TiC на твердому сплаві ВК8. Мікротвердість шарів на основі TiN на сталях У8А, 9ХС і твердому сплаві ВК8 відрізняються в незначній мірі і становлять 23,6-20,4 ГПа.

Відмінність мікротвердості карбідів TiC отриманих титаноалітуванням, азототитаноалітуванням, хромотитаноалітуванням обумовлена різним вмістом вуглецю, а також легуванням покриття відповідно азотом, алюмінієм, хромом.

Більш висока мікротвердість поверхневого азототитаноалітованого шару в порівнянні з титаноалітованими зумовлена, скоріш за все, розчинністю в зовнішніх шарах азоту з формуванням сполуки $Fe_2(Ti, Al)_4O_xN_{1-x}$.

Наявність шару TiN з бар’єрними властивостями на поверхні хромоалітованого сплаву ВТ6 повинна забезпечувати гальмування небажаного дифузійного перерозподілу елементів покриття при їх експлуатації. Окрім того, сполуки бар’єрних шарів можуть виконувати додаткові захисні функції.

Отримані дані щодо мікротвердості отриманих покриттів добре узгоджуються з результатами досліджень фазового та хімічного складів, що наведені в розділі 4, і, дозволяють рекомендувати в якості зносостійких на інструментальних сплавах - покриття отримані титаноалітуванням сталей У8А, 9ХС, твердого сплаву ВК8, хромотитаноалітуванням сталі У8А з бар’єрними шарами TiN, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, на конструкційному сплаві ВТ6-хромоалітуванням з шаром TiN.

5.2. Зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування, різання багатошарових дифузійних покриттів за участю титана, хрома, алюмінія, азоту, вуглецю на сталях та сплавах

Експлуатація деталей машин, інструментів, оснастки в умовах тертя ковзання без змащування супроводжується значними контактними та фрикційними навантаженнями, високими швидкостям деформації та значними температурами. В лабораторних випробовуваннях сталей та твердих сплавів з покриттями визначали наступні триботехнічні характеристики – інтенсивність зношування та коефіцієнт в умовах тертя ковзання без змащування.

Слід зазначити, що на думку багатьох авторів [151, 211, 212, 249] традиційні компактні матеріали для пар тертя свої можливості вичерпали. Можна вважати, що одним з перспективних напрямків з вирішення трибологічних проблем є поверхнева модифікація виробів. В цьому напрямку традиційні вже відомі та нові методи хіміко – термічної обробки ще не вичерпали своїх можливостей.

Розвиток технологій хіміко – термічної обробки, накопичення інформації щодо структури, складу, властивостей значно випереджають результати щодо практичної доцільності запропонованих методів при обмеженій базі даних щодо результатів лабораторних випробувань і практично відсутній базі даних щодо теоретичних уявлень поверхневого зміцнення.

Аналіз отриманих даних, які наведені в табл.5.1,5.2, показав залежність мікротвердості від технологій ХТО та складу вихідних сплавів.

Мікротвердість окремих складових покриттів змінюється в широкому інтервалі: від мікротвердості шарів карбіда TiC – 30,3 – 35,6 ГПа, нітрида TiN – 16,0 – 22,0 ГПа;карбідів Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ – 13,0 – 20,5 ГПа, до мікротвердості інтерметалідів, оксидів – 1,9 – 12,6 ГПа.

Результати досліджень зносостійкості в умовах тертя ковзання без змащування сталі 9ХС з покриттями наведено рис.5.4. Аналіз отриманих даних показав, що за прийнятих в роботі швидкостях ковзання (1,2-3,6 м/с) та навантаженні (50Н) найбільш високу зносостійкість показали титаноалітовані покриття на сталі 9ХС з шаром TiN (табл.5.1). Можна вважати, що висока зносостійкість таких покриттів визначається високою мікротвердістю окремих шарів, бар‘єрними властивостями шарів Al_2O_3 та TiN. Характерним для встановлених залежностей є зростання інтенсивності зношування при збільшенні швидкості ковзання для одних типів покриттів, а також наявність екстремумів для інших (рис.5.4).

Досвід експлуатації інструментів з покриттями дозволив виявити екстремальну швидкість, для якої знос буде мінімальний [281]. Отримані в роботі результати дозволили підтвердити, що причиною виявленого є залежність виду зносу покриття від швидкості ковзання.

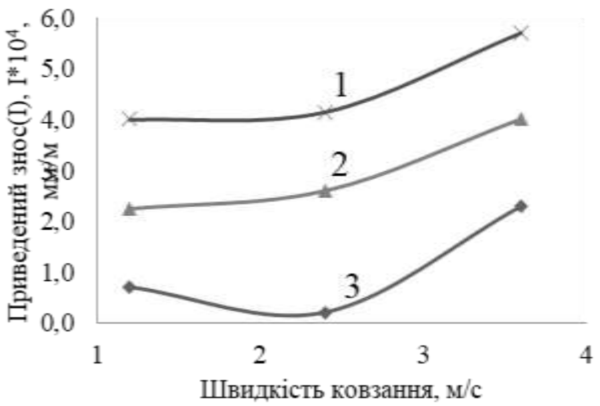


Рис.5.4 - Залежність інтенсивності зношування від швидкості ковзання; навантаження -50 Н, час -120 с; 1- сталь 9ХС (60-62 HRC); 2 – титаноалітовання сталі 9ХС; 3- титаноалітовання сталі 9ХС з шаром TiN (табл.4.1, покр.№6).

Відомо [98, 281], що зношування при швидкостях тертя менших за швидкість мінімального зносу має адгезійний характер, за вищих - окислювальний. Можна вважати, що при швидкості тертя, близької до екстремальної, між покриттям та контр-тілом встановлюється щільний, стабільний за властивостями контакт за участю оксидів титана, алюмінія [281]. Останні виконують при терті роль сухого мастила, відрізняються високою жаростійкістю, бар’єрними властивостями і достатньою мікротвердістю.

На рис.5.5 наведено ділянку титаноалітованого покриття на сталі 9ХС з шаром TiN. Після випробувань в умовах тертя ковзання без змащування при навантаженні 50Н, швидкості ковзання 1,2 м/с, час-120с. вибрана ділянка з адгезійним руйнуванням. Покриття діаметром 10,0-15,0 мкм було в процесі випробувань зруйновано, відірвано і видалено з зони контакту. Останнє підтверджується характерною перлітною структурою сталі 9ХС в центрі зруйнованої зони.

Зміни геометричних параметрів поверхні інструментів в процесі експлуатації супроводжується в багатьох випадках зменшенням радіуса кривизни краю покриття в лунці зношування. Це супроводжується зростанням нормальних до поверхні напружень і відокремленням покриття. Нормальні напруження можуть бути ініційовані адгезійною взаємодією з оброблюваним матеріалом, контактними напруженнями, які виникають внаслідок різних коефіцієнтів термічного розширення сполук покриття і основи. Нормальні напруження $\sigma_н$ викликані дотичними (σ_τ) можна визначити за виразом $\sigma_н = t \cdot \sigma_\tau / \gamma$, де t- товщина покриття, γ- радіус кривизни шару покриття в зоні нормальних напружень.

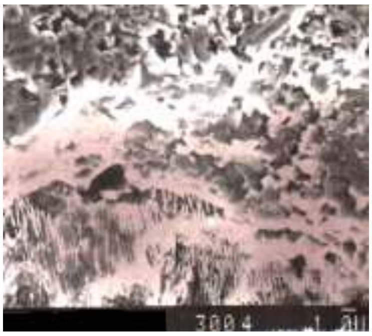


Рис.5.5 - Структура титаноалітованої сталі 9ХС з шаром TiN (табл.4.1,покр.№6) після випробувань на зносостійкість; навантаження -50Н; швидкість – 1,2 м/с; час-120 с .

В роботі проведені стійкісні випробування багатогранних непереточуванних твердосплавних пластин (БНТП) виготовлених із твердого сплаву ВК8 з запропонованими покриттями (рис. 5.6). Випробування проводили відповідно з рекомендаціями, в жорстких умовах різання [281]. Ріжучі властивості БНТП із сплаву ВК8 визначали за розмірами лунки на задній поверхні. Збільшення стійкості розраховували за відношенням періода стійкості БНТП з покриттям до періода стійкості без покриття.

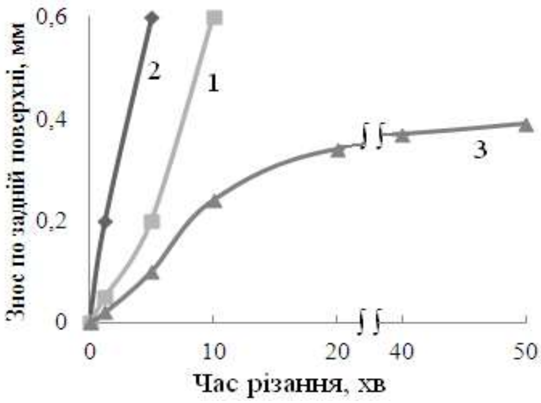
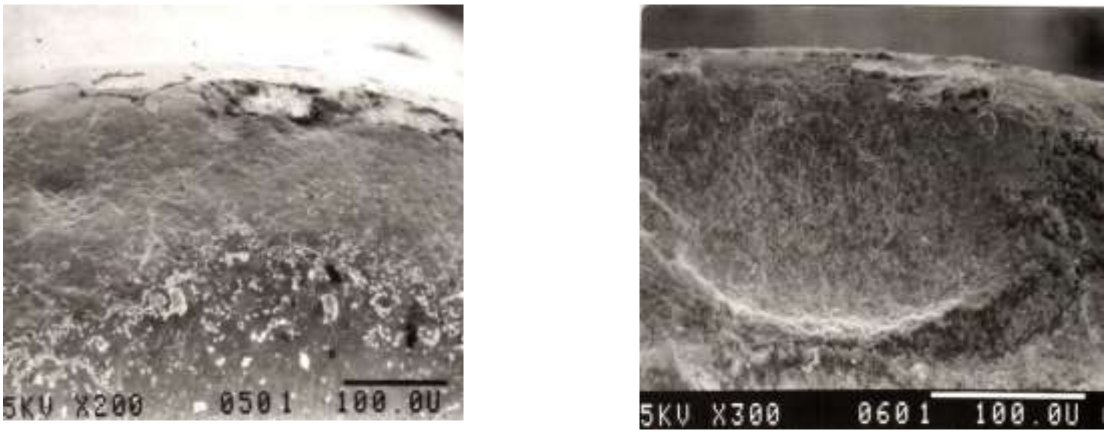


Рис. 5.6- Кінетика зносу багатогранної непереточуваної твердосплавної пластини без покриття (1), з титаноалітуванним покриттям (2, табл.4.1, покр.№3), з титаноалітуванним покриттям на сплаві ВК8 з TiN (3, табл.4.1, покр.№9), точіння сталі 40Х13; v=2,5 м/с; s=0,434 мм/об, t=1,0 мм

Показано, що стійкість титаноалітованих БНТП з покриттями TiN вища за стійкість вихідних у 8,3 рази. При цьому стійкість титаноалітованих виявилось нижча за стійкість вихідних.

Аналіз структур контактних площин на різних етапах експлуатації БНТП із сплаву ВК8 показав наступне (рис. 5.7). За перші 2,5 хв. різання лунка зносу на задній поверхні ще не сформувалась. Поблизу ріжучої кромки можна виявити сліди локального руйнування основи і покриття. Рельєф поверхні, отриманої через 15,0 хв. різання інший; лунка розмірами 0,2мм добре виражена; з напливом. Вважають [166], що подібна структура стабілізує швидкість руйнування покриття на даному етапі, подовжує цей етап і сприяє зносостійкості. Крім того, наявність в покритті бар‘єрних шарів Al_2O_3, TiN буде зменшувати дифузійний перерозподіл елементів основи, покриття, оброблювального сплаву в зоні контакту.



а б

Рис.5.7- Структура контактної площадки титаноалітованої багатогранної неперетачуваної твердосплавної пластини із сплаву ВК8 з шаром TiN (табл.4.1, покр.№9) отримана при різанні сталі 40Х13; v=2,5 м/с; s=0,434 мм/об, t=1,0 мм; час різання 2,5 хв (а), 15 хв (б)

Отже, зносостійкість в умовах сухого тертя сталі 9ХС з титаноалітованими покриттями з шаром TiN зростає в порівнянні з вихідною в 6,9 разів, стійкість титаноалітованих БНТП з покриттями TiN вища за стійкість вихідних у 8,3 рази.

Ефективність титаноалітованих покриттів на сталі 9ХС, твердому сплаві ВК8 з шаром TiN зумовлена поєднанням наступних позитивних властивостей: висока мікротвердість шарів TiC -29,0-35,6; TiN -23,4-23,6ГПа; наявність бар'єрних шарів Al_2O_3, TiN, які гальмують перерозподіл елементів в контактній зоні покриття і сприяють стабілізації властивостей при терті, дії високих температур; наявність на поверхні шару Al_2O_3, сполук за участю алюмінія, які підвищують жаростійкость; висока адгезія окремих шарів покриття між собою та з основою, що характерно для дифузійних покриттів.

Зносостійкість досліджених в роботі покриттів отриманих на поверхні сталі У8А шляхом: азотування з наступним титаноалітуванням (табл.4.1, покр.№8); нанесенням шару TiN за наступним титаноалітуванням (табл. 4.1, покр.№7); хромуванням з наступним титаноалітуванням (табл.4.2, покр.№11); нанесенням шару TiN з наступним хромотитаноалітуванням (табл.4.2, покр.№12). При цьому величину зносу оцінювали за розмірами лунки тертя, зносостійкість виявилась вищою у 1,8 – 4,5 рази за зносостійкість вихідної сталі У8А (рис. 5.8) [346]. При цьому зносостійкість обумовлена структурою та властивостями отриманих покриттів, їх високою мікротвердістю, жаростійкістю, а саме наявністю шарів карбідів, нітридів TiC, TiN; Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, інтерметалідів; оксиду алюмінію Al_2O_3. Вважали, що випробування на зносостійкість за розмірами лунки може змоделювати розвиток процесів тертя як в часі так і просторі, на відміну від результатів випробувань з притертою поверхнею. Топографія поверхні контакту і поверхні біля лунки зносу наведено на рис. 5.9 [346].

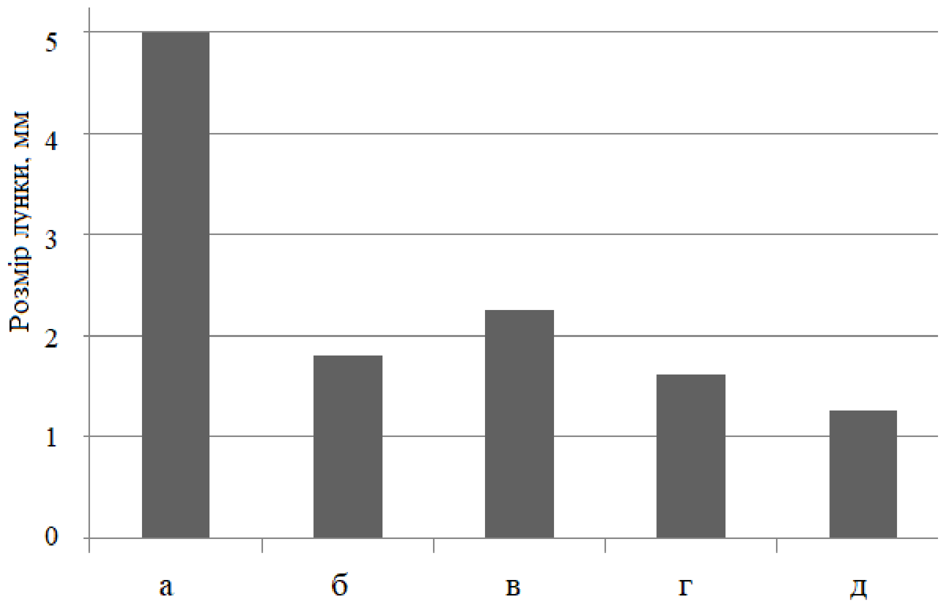
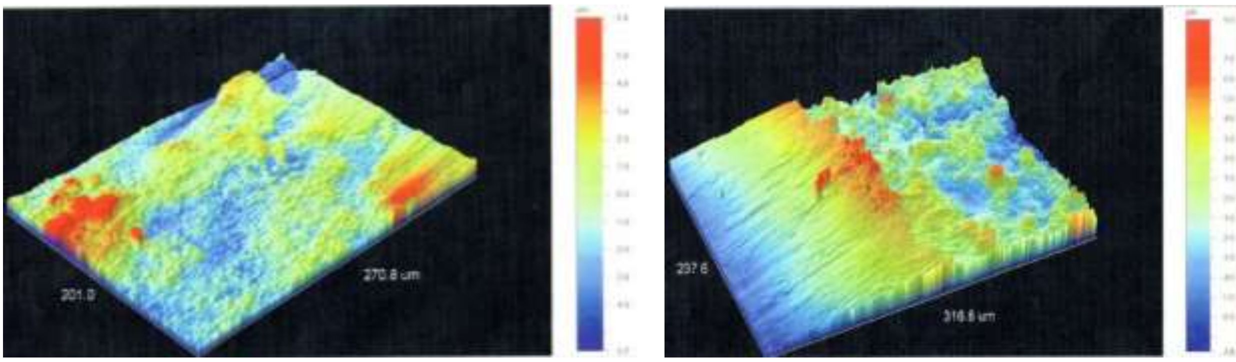


Рис. 5.8- Зносостійкість сталі У8А з покриттями в умовах сухого тертя; а – вихідна сталь У8А (HRC 61); б – азотування з наступним титаноалітуванням (табл.4.1, покр.№8); в – нанесення шару TiN за наступним титаноалітуванням (табл.4.1, покр.№7); г – хромування з наступним титаноалітуванням (табл.4.2, покр.№11); д – нанесення шару TiN з наступним хромотитаноалітуванням (табл.4.1, покр.№12). Швидкість ковзання 5,0 м/с; навантаження 1,5 Н; час випробовування 300с [346].



а б

Рис. 5.9- Топографія поверхні тертя сталі У8А з титаноалітованими покриттями з шаром карбідів хрому Cr_7C3, $Cr23C6$; (табл.4.2, покр.№11) – а; з хромотитаноалітованими покриттями з шаром нітриду титана TiN (табл. 4.2, покр.№12) – б; умови тертя: навантаження 1,0 Н; швидкість ковзання 5,0 м/с; час випробувань – 300 с [346].

Ділянки з максимальною та мінімальною висотою поверхні сталі У8А з титаноалітованими покриттями з шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ (табл.4.2, покр.№11) та з хромотитаноалітованими покриттями з шаром TiN (табл.4.2, покр.№12) в області тертя показані на рис.5.9. Визначено, що розтріскування, розшарування, відокремлення окремих часток, а також появи сітки тріщин при випробуваннях досліджуваних покриттів не було виявлено.

Наявність в отриманих покриттях біля підкладки шарів карбідів, нітридів TiC, TiN, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, шару оксиду алюмінію Al_2O_3 на зовнішній стороні покриття сприятиме підвищенню зносостійкості сталі У8А [346]. Шар на основі оксиду алюмінію, який розташований на зовнішній стороні покриття, хоч і поступається мікротвердістю карбіду титану TiC, проте суттєво зменшує взаємодію контр-тіла із сталлю У8А при терті [346]. При цьому на поверхні тертя (рис. 5.10) спостерігаються лінії абразивного мікрорізання, які розташовані в напрямку ковзання. В якості абразиву, при цьому виступають окремі тверді частки покриття, а саме карбіди, нітриди, оксиди або відокремлені частинки контр-тіла. Окрім цього в зоні контакту будуть відбуватися процеси пружної, пластичної деформації та руйнування. Поверхня лунки тертя в процесі випробувань згладжується [346].

Аналіз мікроструктури, хімічного складу хромотитаноалітованими покриттів з шаром TiN на сталі У8А (табл.4.1, покр.№12) в ділянці лунки зношування дозволив визначити дві різні зони особливостями будови (табл.5.3). Перша зона – світло сіра зона з темними вкрапленнями із слідами різання вздовж руху контр-тіла, що відповідає матеріалу основи;. Друга зона – деформоване і частково зруйноване покриття [346].

Мікрорентгеноспектральним аналізом показано, що сполука спектру №1 в першій зоні, №5 в другій зоні відповідає оксиду $(Cr, Al)_2O_3$ (рис. 5.10). Вказаний оксид мог сформувався як при ХТО, так і в процесі тертя ковзання в контактній зоні, в якій температура нагріву може досягати значних величин. Ділянки в другій зоні відповідають сполукам, які входять до складу покриття: TiN, TiC, $Fe(Ti, Al)_4O$ [346].

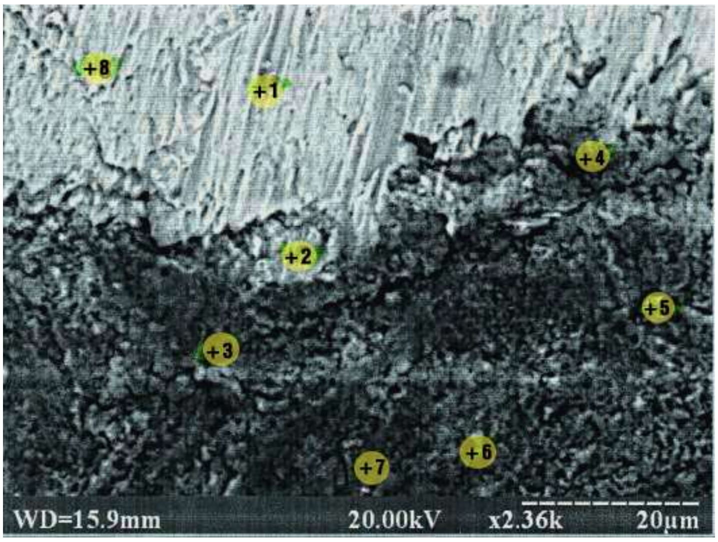


Рис.5.10 - Мікроструктура зони тертя сталі У8А з хромотитаноалітованими покриттями з шаром TiN (табл. 4.2, покр.№12); навантаження 1,0 Н; швидкість ковзання 5,0 м/с; час випробувань – 100 с; (електронний мікроскоп) [346].

Таблиця 5.3. Розподіл елементів на поверхні лунки зносу хромотитаноалітованого покриття на сталі У8А з шаром TiN (табл.4.2, покр№12) [346].

Зона	№ спектру	Фазовий склад (можливий)	Вміст елементів, % мас					
			Ti	Al	Cr	Fe	O	N
Перша зона	1	$(Al, Cr)_2O_3$	0,6	30,4	7,0	1,0	41,0	-
Основа сталь У8А	8	$Fe_{\alpha}(Cr, Si)$ $(Cr, Fe)_7C_3$	0,1	0,3	0,5	основа	-	-
Друга зона Зона сполук	2	TiN	основа	2,5	1,5	1,0	-	15,0
	3	$(Al, Cr)_2O_3$	1,0	25,5	9,0	1,5	63,0	-
	4	TiC	основа	2,8	2,2	1,8	1,4	0,6
	5	$(Al, Cr)_2O_3$	0,8	28,5	8,6	2,0	40,1	-
	6	$Fe_2(Ti, Al)_4O$	63,0	16,0	0,5	15,0	5,5	-
	7	$Fe_2(Ti, Al)_4O$	62,0	18,0	0,9	14,6	5,5	-

Отже, зносостійкість в умовах сухого тертя сталі У8А з захисними покриттями отриманими шляхом: азотування з наступним титаноалітуванням (табл.4.1, покр.№8); нанесенням шару TiN за наступним титаноалітуванням (табл. 4.1, покр.№7); хромуванням з наступним титаноалітуванням (табл.4.2, покр.№11); нанесенням шару TiN з наступним хромотитаноалітуванням (табл.4.2, покр.№12), для яких величину зносу оцінювали за розмірами лунки тертя, виявилась вищою у 1,8 – 4,5 рази за зносостійкість вихідної сталі У8А (HRC 61). Висока зносостійкість зумовлена будовою та властивостями покриттів: високою мікротвердістю, наявністю шарів TiC, TiN; Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, інтерметалідів; Al_2O_3.

В роботі була досліджена зносостійкість сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (покр.№14) в умовах тертя ковзання без змащування. Результати роботи наведені на рис.5.11, табл.5.4. Аналіз отриманих даних показав (рис.5.11), що на поверхні в сформованій лунці зносу спостерігаються окремі лінії абразивного мікрорізання витягнуті в напрямку тертя. Цілком зрозуміло, що в якості абразиву виступають зруйновані і відокремлені від покриття частки нітрида титана та оксидів TiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3. Останній оксид, цілком вірогідно, міг утворитися на поверхні під час ХТО. Два інших оксида, TiO_2, Cr_2O_3- сформувались під час тертя. Відомо [104], що температура в зоні контакту при терті може досягати значних температур. Як показано в роботі при температурі 700ºС на поверхні формуються оксиди TiO_2 (рутил,анатаз), Cr_2O_3. Відокремлені під час тертя оксиди попадають в зону тертя і виконують роль абразивна.

Мікрорентгеноспектральним аналізом сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (покр.№14) в лунці зносу в лунці зносу виявлена присутність алюмінія, хрома, титана, кисня, азота, що дає можливість передбачати присутність оксидів в якості абразива. Крім того, оксид титана TiO_2 може виконувати роль сухого мастила і сприяти, таким чином зростанню зносостійкості [19].

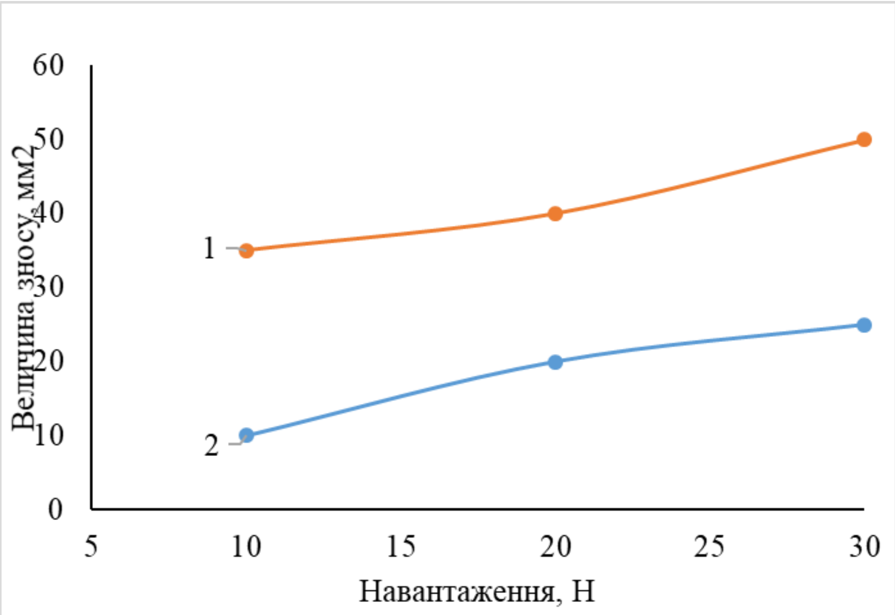


Рис.5.11 – Залежність величини зносу сплаву ВТ6 від навантаження; 1 – вихідний стан, 2 – після хромоалітування з шаром TiN (покр.№14)

Таблиця 5.4 – Концентрація хімічних елементів на поверхні лунки зносу хромоалітованого сплаву ВТ6

№спектра	Зона лунки зношування	Вміст елементів, %мас.					
		Al	Ti	Cr	N	O	V
1	Лунка	38,0	39,3	4,1	0,6	15,0	3,0
2	лунка-покриття	35,0	38,6	1,7	8,0	12,1	4,6
3	Покриття	30,3	53,6	0,3	4,7	11,0	0,1
4	покриття-лунка	29,1	55,1	0,8	3,4	11,5	0,1
5	Покриття	29,6	44,7	0,6	14,1	10,5	0,5
6	Покриття	28,1	48,9	0,8	10,0	12,1	0,1
7	Покриття	26,0	53,8	1,0	13,0	6,0	0,2
8	Лунка	35,5	41,6	6,4	0,9	13,2	2,4

Отже, зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (покр.№14) виявилась вищою у 2,0 – 3,5 рази за зносостійкість вихідного сплаву ВТ6 (HRC 3,6). Висока зносостійкість зумовлена будовою та властивостями покриттів: високою мікротвердістю, наявністю шарів TiN, Ti_2AlN; інтерметалідів; TiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3

5.3. Абразивна зносостійкість багатошарових дифузійних покриттів за участю титана, хрома, алюмінія, азоту, вуглецю на сталі У8А

Неоднозначність лінійної залежності "абразивна зносостійкість - твердість" навели дослідників на пошуки інших характеристик матеріалу, які могли дозволити прогнозувати стійкість покриттів в умовах абразивного зношування. За результатами досліджень абразивної зносостійкості сталей різного класу після гартування та низького відпуску автори роботи [148] дійшли висновку, що найкраще, порівняно з іншими параметрами, зносостійкість відповідає границя міцності та плинності. Це пов'язано з механізмом дії абразивної частинки на поверхню тертя при випробуванні. На думку [148], границя міцності та плинності може бути мірою опору переміщення абразивної частки поверхнею тертя, в той час як твердість є лише мірою опору проникнення в основу. Процеси руйнування запропонованих в роботі покриттів на основі карбідів та нітридів перехідних металів в процесі абразивного зношування (розтріскування, відшарування, відлущування) залежать від багатьох факторів. Не дивлячись на значні успіхи механіки контактного руйнування способи та методи визначення тріщиностійкості, міцності тонких покриттів відсутні, не розроблені прийоми диференційної оцінки впливу тріщиностійкості, міцності, твердості покриттів на несучу здатність композиції покриття – основа.

В роботі було використано два методи випробувань, в яких покриття взаємодіє з абразивом - карбідом бора. В першому випадку контактна взаємодія покриття з абразивом відбувається в фіксованому місці (закріплений абразив). В процесі випробування утворюється лунка з інтенсивним зношуванням матеріалу в центрі зони контакту. Можливе зношування не тільки покриття, але і основи. При другому методі випробування відбувається рівномірне руйнування покриття абразивом по всій поверхні [211]. Можна вважати, що в реальних умовах експлуатації існують обидва варіанти зношування.

Як було раніше зазначено нами в роботах [52, 210, 323] аналіз результатів дослідження процесів зношування вільним абразивом захисних покриттів на сталі У8А показав, що ряд у якому розташовуються покриття при зростанні зносостійкості добре співпадає з рядом розташування покриттів по збільшенню показника мікрокрихкості (табл.5.4). У роботах [22, 54, 166] при розробці моделі зношування в потоці абразиву використано уявлення механіки контактного руйнування з використанням наступних характеристик матеріалу: твердості, модуля пружності, тріщиностійкості. В роботах [22, 54, 151, 166, 353, 355] наведено результати експериментальних досліджень і показано існуючий взаємозв'язок між мікротвердістю, мікрокрихкістю, мікроміцностю покриттів та абразивною зносостійкістю.

Фазовий склад та деякі властивості дифузійних покриттів на сталі У8А наведено в табл.5.5. Мікротвердість хромованого шару на основі карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ та азототитаноалітованого на основі $Fe_2(Ti,Al)_4(O)$ практично однакова – 16,0 – 17,0 ГПа.

Результати дослідження зносостійкості вихідної сталі У8А (після гартування та низькотемпературного відпуску, твердість становить 60-62 HRC) та з покриттями наведені на рис. 5.11.

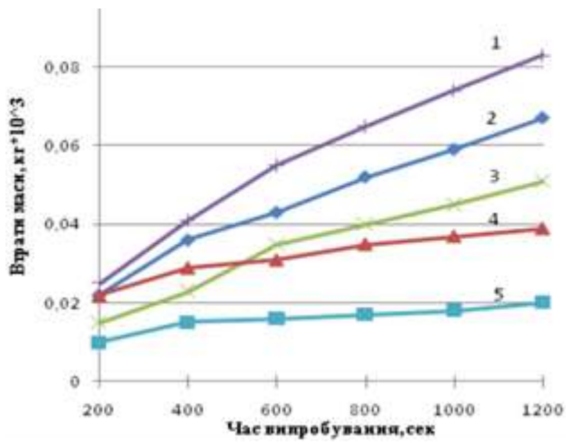


Рис.5.11- Абразивне зношування закріпленим абразивом сталі У8А у вихідному стані та з отриманими покриттями; навантаження 9,8Н; швидкість зношування 0,159 м/с. 1 - загартована та відпущена сталь без покриття; 2 - титаноалітування; 3 - титанування; 4- азотування з наступним титаноалітуванням;5 - хромування.

Аналіз отриманих даних показав, що зносостійкість сталі У8А з покриттям підвищується в 1,9-4,8 рази. Ефект підвищення стійкості зумовлений як високою мікротвердістю окремих складових покриттів, параметрами тріщиностійкості, так і особливостями структури. В порядку збільшення стійкості в умовах абразивного зношування закріпленим абразивом дослідженні в роботі покриття, за способами нанесення, можна розташувати в ряду: титаноалітування- титанування-азототитаноалітування- хромування.

Аналіз причин відмінності параметрів зносостійкості досліджених покриттів встановив, що титаноалітування, супроводжується формуванням і утворенням на поверхні сполук за участю титану, алюмінію, заліза, мікротвердість яких поступається мікротвердості шару на основі карбіду титану та нітриду титану. Швидкість зношування цього шару для обох комплексних покриттів приблизно однакова до часу 200 і 300 сек. За цей час покриття руйнується в місці самого значного контакту до основи. При подальшому для обох комплексних покриттів зношуванні протидіє композиція. При титаноалітуванні це поверхнева зона - карбід титана - твердий розчин α-заліза, при азототитаноалітуванні - поверхнева зона - карбід титана - нітрид титана - основа.

Остання композиція виявилася за прийнятих умов стійкішою за покриття на основі карбіда TiC при часі випробування більшому за 600 сек, але поступилася покриттям з участю карбідів хрома.

Таким чином, в залежності від технології хіміко-термічної обробки на поверхні сталі У8А формуються карбідні, багатошарові карбонітридні та покриття за участю карбідів, нітридів і інтерметалідів. За методикою кінетичної мікротвердості визначено мікротвердість, мікроміцність та тріщиностійкість покриттів.

Визначено, що високу зносостійкість при випробовуванні закріпленим абразивом показали азототитаноалітована та хромована сталь У8А, при цьому зносостійкість в порівнянні з вихідною збільшилась в 2,1 та 4,1 рази, відповідно.

Зносостійкість отриманих покриттів при випробуваннях вільним абразивом буде визначатися показником мікрокрихкості γ – чим вище γ тим більше зносостійкість. Зносостійкість титаноалітованої та азототитаноалітованої сталі У8А перевищує зносостійкість вихідної після гартування та відпуску (HRC 60-62) відповідно в 3,2 та 4,3 разів, хромотитаноалітованої з шаром TiN – в 4,8 рази.

Таблиця 5.5 -Фазовий склад та властивості дифузійних покриттів на сталі У8А

Вид обробки	Фазовий склад покриття	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа	Навантаження утворення тріщини, $P_т$, Н	Розміри тріщини С, мкм	Коефіцієнт збільшення зносостійкості при випробовуванні вільним
1	2	3	4	5	6	10
Титанування	TiC	16,5	39,5	0,50	39,0	6,5
Хромування	$Cr_{23}C_7$ Cr_7C_3	7,0 11,5	16,0 17,1	0,75 0,70	33,0 34,0	1,9
Титаноалітування з шаром TiN	Fe_2Ti_4O TiC $Fe_{\alpha}(Al)$	10,0 14,5 35,0	10,0-12,0 34,5 1,5-3,0	0,40 - -	50,0	3,2
Азототитаноалітування	$Fe_2(TiAl)_4O$ TiC TiN	16,5 4,5 6,0	13,5-17,0 32,0 28,6	0,50 - -	52,0	4,3
Хромотитаноалітування з шаром TiN		4.0	36.6	0.55	40.0	4.8

5.4. Жаростійкість багатошарових дифузійних покриттів за участю титана, хрома, алюмінія, азоту, вуглецю на сталі У8А

Як відомо, вуглецева сталь У8А за характеристиками складу та властивостей відноситься до сталей високої твердості, які не володіють теплостійкістю. Після термічної обробки (гартування і низького відпуску сталь У8А має твердість 60-62 HRC)[274]. Підвищенню експлуатаційних властивостей виробів виготовлених зі сталі У8А методами ХТО присвячена значна кількість робіт [151, 211, 317]. Покриття на основі карбідів перехідних металів володіють унікальним поєднанням фізико-хімічних і механічних властивостей, формуються на вуглецевих сталях при дифузійному насиченні в сумішах порошків перехідних металів, активаторів, інертних добавок[151,211,317]. Відомо [193, 208, 364], що найбільш високі захисні властивості при газовій корозії мають оксиди на основі алюмінію, хрому, кремнію, що зумовило широке використання покриттів за участю цих елементів. Один із широковживаних методів дифузійної металізації є процеси хромоалітування та титаноалітування [193, 208].

Відомо, що руйнування покриття за умов дії високої температури , викликано, насамперед, взаємодією сполук покриття з зовнішнім середовищем. Окрім того можлива взаємодія покриття з підкладкою, що спричинятиме зменшення концентрації жаростійкого елементу на зовнішній стороні зразка. Попередити цей процес повністю маловірогідно, проте його можливо загальмувати, що може бути досягнуто шляхом формування в отриманих покриттях бар’єрних шарів [76, 108, 121, 193, 232, 234, 240, 244,331, 334].

Окрім того, готові сталеві вироби з отриманими покриттями для попередження можливості продавлення отриманих шарів в процесі їх подальшої експлуатації (за умов ударних, підвищених контактних навантажень) рекомендовано піддавати зміцнюючій термічній обробці, що сприятиме зміцненню підкладки. Найбільш економічним є нагрівання виробів з покриттями під гартування в повітряній атмосфері без пошкодження останніх, що представляє безсумнівний практичний інтерес [151].

Результати досліджень жаростійкості покриттів на сталі У8А окислених на протязі 1-8 годин наведено на рис. 5.12. Аналіз отриманих даних показав, що найбільш високі результати характерні для покриття отриманого титаноалітуванням попередньо хромованої сталі У8А(табл.4.1, покр.№11). Слід зазначити, що жаростійкість має велике значення при виборі нагрівальних середовищ під загартування виробів зі сталі У8А з покриттями. За даними робіт [149, 198, 211] температура окислення покриттів на основі карбіду титану знаходиться на рівні 800-850 ° С, карбідів хрому 950 - 1000° С. Титаноалітування підвищує жаростійкість сталей 15Х25Т, 12Х18НЮТ, 31Х19Н9ВМБТ при 1000°С в декілька разів.

У роботі показано, що замість покриття отриманого титаноалітуванням сталі У8А з шарами карбідів хрому після витримки на повітрі протягом 8 годин при температурі утворюється нове покриття, яке складається з окалини на зовнішній стороні, зони внутрішнього окислення, зони з'єднань і перехідної зони. Порівняно висока жаростійкість покриття обумовлена формуванням при окисленні окалини на основі оксидів алюмінію Al_2O_3, хрому Cr_2O_3 та титану TiO_2. Інтенсивне відведення в першу чергу алюмінію, а також титану та хрому в окалину, підведення кисню в покриття супроводжується зміною фазового та хімічного складів поверхні. Відведення елементів покриття в підкладку практично повністю заблокований бар'єрними шарами Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiC [234].

Фаза Cr_2Ti присутня в покритті після випробування на жаростійкість у вигляді шару на кордоні з карбідом TiC з одного боку і зоною внутрішнього окислення з іншого. В останній присутні оксиди Al_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2, з'єднання $TiCr_2$. Вміст кисню в зоні внутрішнього окислення досягає 12,5-18,4% мас.

Стабільно існує в структурі покриття після окислення шари карбіду титану TiC і карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$. Композиція шарів TiC, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ виконує роль бар'єрів, перешкоджаючих проникненню кисню, азоту, повітря, елементів покриття, в першу чергу алюмінію в підкладку, а елементів підкладки в покриття. Таким чином, наявність бар'єрного шару подовжує захисні функції покриття при випробуваннях на жаростійкість[234].

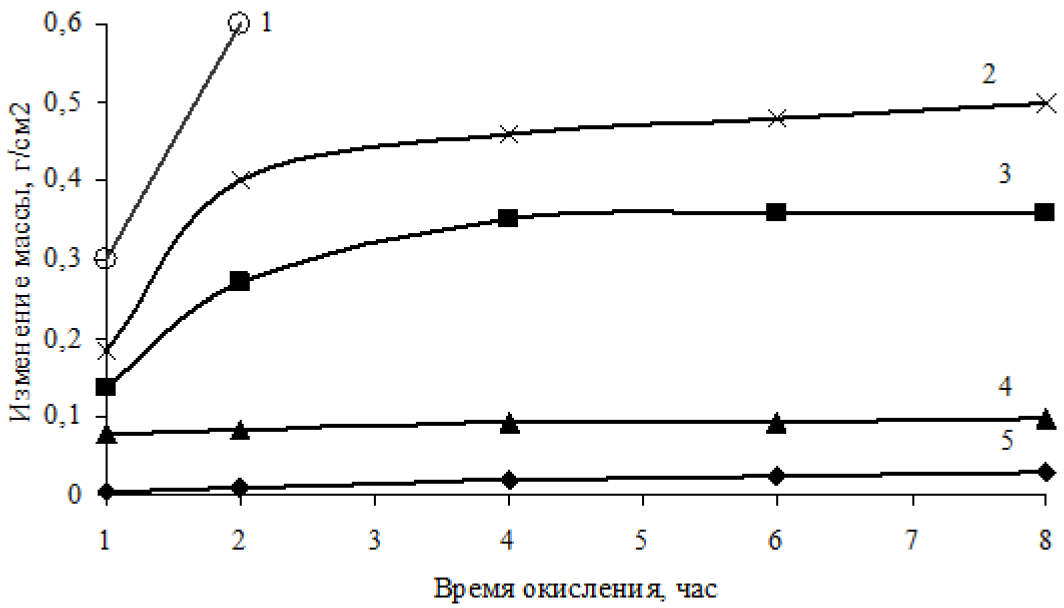


Рис. 5.12. - Кінетика окислення вихідної сталі У8А (1) та сталі У8А після титанування (2) [234, 240], хромування та наступного титанування (3) [234, 240], хромування (4) (табл.4.2, покр.№10), хромування та наступного титаноалітування (5) (табл.4.2, покр.№10), температура 900 °С

Мікроструктура покриття після випробування на жаростійкість наведена на рис.5.13. Зона внутрішнього окислення складається з окремих світло-сірих і темних включень. При цьому, за даними мікрорентгеноспектрального аналізу, світло-сірі включення багаті титаном, темні хромом. Вміст алюмінію в даних включених практично однаковий і становить 2,1-2,6% мас. Окремі включення, найімовірніше це оксиди титану, леговані в невеликих кількостях хромом (1,5% мас) і залізом (4,1% мас), спостерігаються на межі поділу шарів карбіду титана - карбіди хрома [234].

Темні включення на колишній границі карбід хрома - підкладка найімовірніше оксиди титану, хрому, на першому етапі дані включення сформувалися при хромуванні і розташовувалися на межі карбід хрому - основа. При наступному титаноалітуванні і зменшені шару карбіду хрому, при окисленні сформувалися морфологія і склад даних включень [234].

Рис.5.13.- Мікроструктура хромованої сталі У8А після титаноалітування та подальшого окислення на повітрі при температурі 900 °С впродовж 8 годин; електронний мікроскоп[234].

Якщо вважати, що положення шарів TiC, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ залишилося після окислення незмінним внаслідок незначних дифузійних потоків елементів з підкладки в покриття і навпаки, відсутність переважаючих дифузійних потоків, то зменшення відстані від шарів карбідів до поверхні буде відповідати товщині окисленого покриття. Було встановлено, що при прийнятих в роботі умовах випробувань з урахуванням збільшення товщини зони внутрішнього окислення в порівнянні з вихідною товщиною покриття товщина окисленого шару склала 3,5-5,0 мкм, що не перевищує 7,0 - 12,5% від початкової [234].

Таким чином, жаростійкість хромоалюмотитанованих покриттів на сталі У8А при температурі 900 °С виявилося вище титанованих в 10,0 разів, хромотитанованих в 7,4 рази, хромованих в 2,0 рази. Композиція шарів TiC, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ при випробуванні на жаростійкість виконує роль бар'єру, що перешкоджає відтоку алюмінію, хрому, титану покриття, кисню та азоту в підкладку, а також елементів підкладки, до поверхні. Можна вважати, що бар'єрна композиція сприяє підвищенню жаростійкості покриттів.

Аналіз наведених у роботі результатів показав можливість нагрівання сталі У8А під гартування з розробленим покриттям в повітряній атмосфері [234].

Результати проведених при температурі 800^0C випробувань на протязі 100 годин підтвердили досить високу жаростійкість досліджених в роботі покриттів (рис. 5.14). Аналіз літературних джерел [6, 26] показав, що в умовах безперервного окислення сплавів Ti-Al-Cr, на поверхні формується оксидна плівка за участю оксидів Cr_2O_3, Al_2O_3 , які мають високий опір до окислення. Таким чином, саме шар на основі цих оксидів буде визначати жаростійкість досліджуваних покриттів при подальших випробуваннях.

Найвищу жаростійкість при температурі 800^0C впродовж 100 годин серед представлених в роботі, проявили покриття отримані хромоалітуванням сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому. Мікроструктурним аналізом визначено, що в процесі окислення на поверхні покриття формується щільна, рівномірна, без відшарувань захисна оксидна плівка від темно-сірого до майже чорного кольору. Перевага покриттів , що містять хром зумовлена формуванням при окисленні якісної захисної плівки $(Al,Cr)_2O_3$ [6, 26, 346]. За тих же умов окислення, на поверхні титаноалітованої сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому формується менш щільна, пухка плівка на основі оксидів Al_2O_3 та TiO_2, останні мають незадовільні захисні властивості [6, 26, 346].

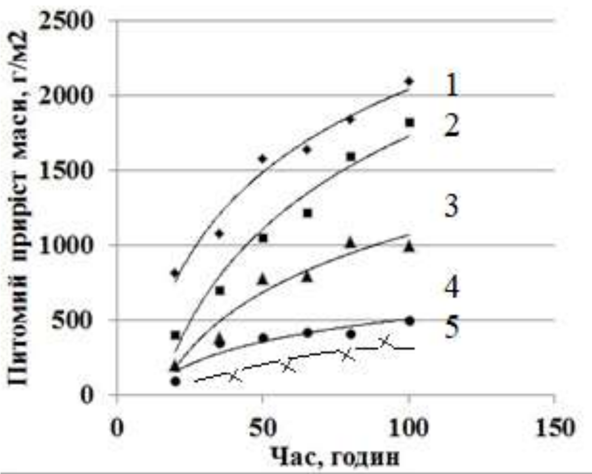


Рис. 5.14. - Кінетичні криві окислення сталі У8А з покриттями, температура 800^0C, час 100 годин: 1-азотування з наступним титаноалітуванням (табл.4.1,покр.№8), 2-TiN з наступним титаноалітуванням(табл.4.1,покр.№7), 3- хромування з наступним титаноалітуванням(табл.4.2,покр.№11), 4 - TiN з

наступним хромотитаноалітуванням(табл.4.2,покр.№12), 5- хромування з наступним хромоалітуванням (табл.4.2,покр.№13) [346].

Аналіз результатів отриманих після окислення при температурі 900^{0}С впродовж 100 годин показав, що жаростійкість сталі У8А з покриттями збільшується у наступному ряду: вихідна сталь У8А – титанування-алітування- TiN з наступним хромотитаноалітуванням(табл.4.2,покр.№12)-хромування з наступним титаноалітуванням(табл.4.2,покр.№11)- хромування з наступним хромоалітуванням (табл.4.2,покр.№13) (рис.5.15).

Для визначення механізму газової корозії отримані дані необхідно прологарифмувати та побудувати графік в координатах lg Δm = f(lg τ) [175] (рис.5.16). Встановлено, що газова корозія сталі У8А з багатокомпонентними покриттями системи Ti – Al – Cr протікає за дифузійним механізмом, так як отримані залежності мають лінійний характер.

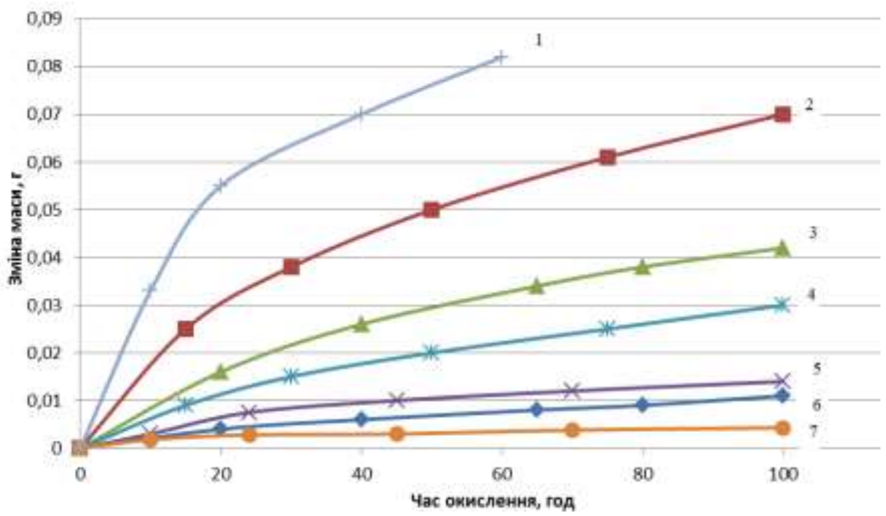


Рис. 5.15. - Кінетичні криві окислення сталі У8А та сталі У8А з покриттями, температура 900^{0}С, час 100 годин: 1-вихідна сталь, 2-титанована, 3 – алітована, 4- TiN з наступним хромотитаноалітуванням(табл.4.2,покр.№12), 5- хромування з наступним титаноалітуванням(табл.4.2,покр.№11), 6 – хромування, 7- хромування з наступним хромоалітуванням (табл.4.2,покр.№13).

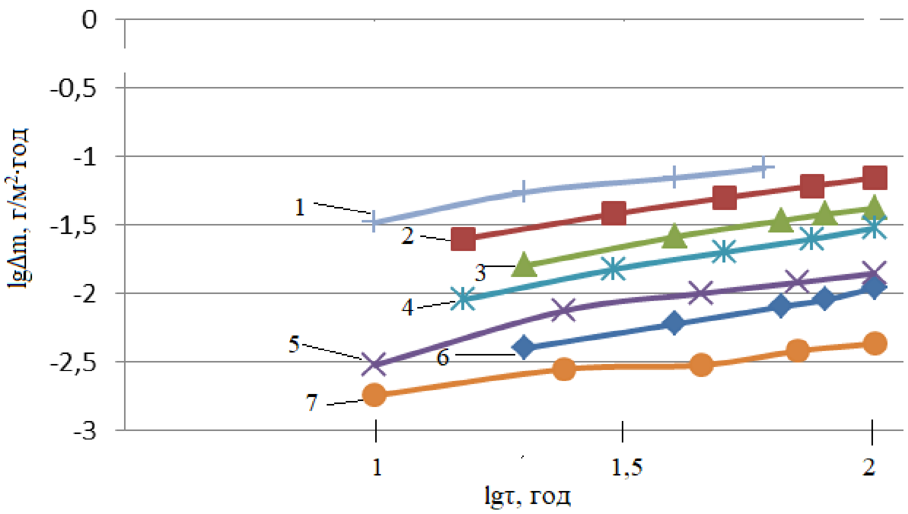


Рис.5.16. – Прологарифмована залежність зміни маси досліджуваних зразків від часу: 1-вихідна сталь, 2-титанована, 3 – алітована, 4- TiN з наступним хромотитаноалітуванням(табл.4.2,покр.№12), 5- хромування з наступним титаноалітуванням(табл.4.2,покр.№11), 6 – хромування, 7-хромування з наступним хромоалітуванням (табл.4.2,покр.№13).

Для порівняння швидкості атмосферної корозії розраховуємо константу швидкості реакції окислення:

$$\lg k_1 = \lg \Delta g * n, \text{ при } \tau=1.$$

Розраховані константи швидкості газової корозії для покриттів системи Ti– Al – Cr на сталі У8А наведені у табл.5.6.

Таблиця 5.6. – Константи швидкості газової корозії для випробовуваних матеріалів

Тип покриття	k_1
Хромування з наступним хромоалітуванням	$2,6*10^{-9}$
Хромування	$5,7*10^{-6}$
Хромотитаноалітування з шаром TiN	$3,5*10^{-5}$
Алітування	$5,4*10^{-5}$
Титанування	$7,4*10^{-5}$
Вихідна сталь У8А	$1,1*10^{-4}$

Виходячи з другої теорії жаростійкого легування сталей [175], нижча жаростійкість покриттів, що мають у своєму складі Ti пояснюється:

- низькою розчинністю кисню в оксиді титану TiO_2, ніж в металі основи, а тому при високих температурах оксид деградує, що призводить до утворення рихлих плівок [282];
- теплотою утворення оксиду TiO_2, яка є близькою до теплоти утворення оксиду заліза Fe_2O_3, а значить оксид титану не є стабільним і може відновлюватись основним металом [282];
- оксид титану TiO_2 при температурі 915К змінює свою модифікацію з α-анатазу в β-анатаз (рис.5.17), який має інші параметри кристалічної решітки, що спричинює легшу дифузію атомів заліза основи дифундувати до поверхні[282];
- атомний радіус титану (1,49 Å)[282] більший від атомного радіусу заліза (1,29 Å), що уповільнює дифузію титану до поверхні, де утворюється оксидна плівка.

а

б

Рис. 5.17 – (а) -Криві зміни маси (ТГ), швидкості зміни маси (ДТГ) та зміни вмісту тепла (ДТА) та (б)- мікроструктура зразків з покриттями отриманими при титануванні при окисленні впродовж 1 години [240]

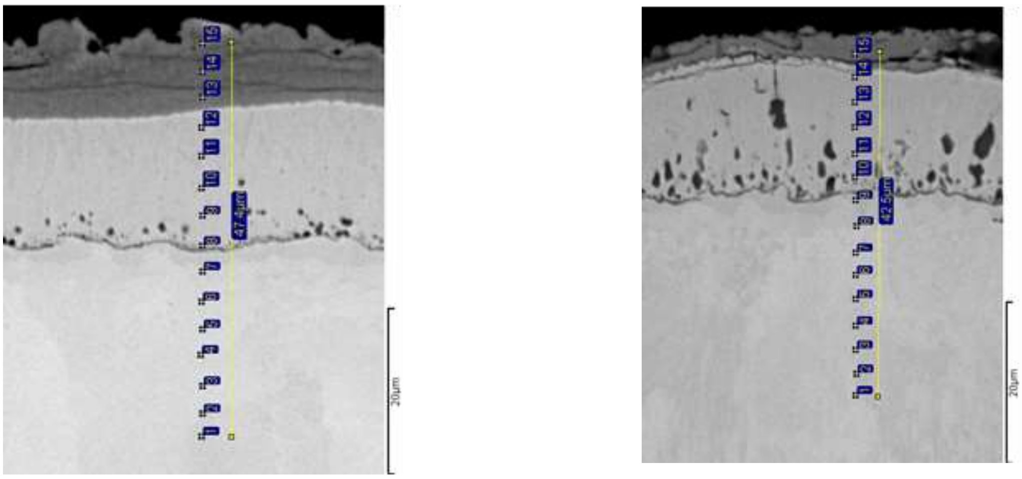
Результати, досліджень жаростійкості сталі У8А з покриттями отриманими при однокомпонентному титануванні [240] показали, що на диференціальних термічних кривих зміни вмісту тепла (ДТА) протягом часу спостерігається два спади при температурах 915 К і 1188 К. Перший спад відповідає поліморфному перетворенню TiO_2 (α-анатаз) → TiO_2 (β-анатаз), другий - TiO_2 (β-анатаз) → TiO_2 (рутил), та супроводжуються поглинанням тепла [271]. Таким чином, однокомпонентні титанові покриття мають незадовільну жаростійкість – до 993 К (рис.5.17(а) [132]. На кривих зміни маси (ТГ) та швидкості зміни маси (ДТГ) сталі У8А з даними покриттями за цієї температури спостерігається інтенсивний приріст маси, що вказує на його окислення. Металографічні дослідження показали, що окислений шар складається з двох зон.(рис.5.17(б): зовнішньої компактної зони окалини, що відповідає рутилу стехіометричного співвідношення та внутрішньої пористої – рутилу нестехіометричного співвідношення.

Мікроструктурним аналізом встановлено, що після витримки на повітрі протягом 24 годин при температурі 800°С на поверхні зразків сталі У8А після хромування з наступним хромоалітуванням (табл.4.2,покр.№13) утворюється шар окалини з підвищеним вмістом хрому та алюмінію (рис.5.18 (а). Звертає увагу відведення алюмінію до поверхні покриття, що напевно пов’язано з його більшою термодинамічною активністю, ніж у хрому при взаємодії з киснем [282].

Під окалиною фазовий склад покриття майже не змінився. Відведення кисню та елементів покриття в основу практично повністю заблоковано бар'єрним шаром на основі карбідів Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$.

Замість фази Cr_2Al після випробування на жаростійкість на поверхні, відповідно до даних рентгеноструктурного аналізу (рис. 5.19 (а)), формується суцільний шар на основі оксидів хрому Cr_2O_3 та алюмінію Al_2O_3, який саме забезпечує підвищення жаростійкості покриттів. Сполуки мають гексагональну гратку з параметрами Cr_2O_3 (а : 0,4959, с : 1,3572), Al_2O_3 (а : 0.4745, с : 1,2998). Вміст кисню в зоні зовнішнього окислення досягає 34% мас. (рис.5.19 (б). Стабільно існуючі в структурі покриття після окислення шари карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, виконують роль бар'єрів,перешкоджаючи не тільки проникненню кисню, азоту, повітря та елементів покриття в основу, а елементів основи в покриття. Товщина шару окалини на основі оксидів хрому та алюмінію складає 10,0-12,0 мкм, карбідів хрому - 14,0-16,0 мкм.

Збільшення часу окислення приводить до появи зони внутрішнього окислення, що утворилася на межі поділу карбід хрому – основа (рис. 5.18(б). Мікроструктурно зона внутрішнього окислення складається з окремих темних включень фази на основі оксидів хрому Cr_2O_3, витягнутих у напрямку дифузії. Шар окалини при цьому розтріскується і починає відшаровуватись.



а б

Рис. 5.18. – Мікроструктура хромованої з наступним хромоалітуванням сталі У8А (табл.4.2, покр.№13), після окислення при температурі 800ºС протягом 24 годин(а) та 100 годин (б).

За тих же умов окислення в покриттях отриманих титаноалітуванням попередньо хромованої сталі У8А зона окислення обмежена шаром карбіду титану TiC (рис.5.20,5,21).

При окисленні протягом 24 годин в зовнішнім шарі на основі інтерметалідів Ti_3Al, Cr_2Ti, спостерігаються окремі включення з підвищеним вмістом кисню (до 32%мас.). Мікротвердість карбідних складових після випробування на жаростійкість практично не змінилася. Слід відзначити досить високий рівень мікротвердості зони окислення, який становить 6,5 – 7,8 ГПа на зовнішній стороні зони і 5,5 – 6,0 ГПа – на внутрішній.

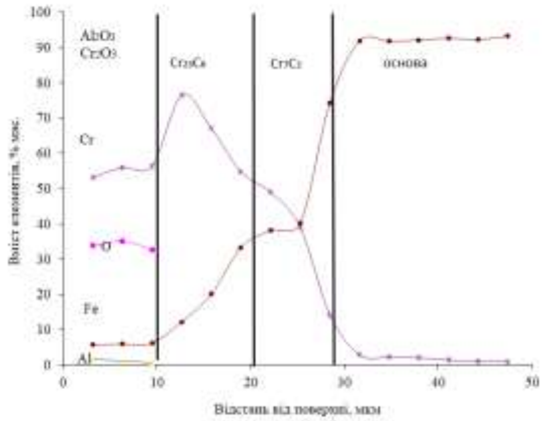
Збільшення часу окислення до 100 годин призводить до інтенсивного окислення гетерогенної зони покриття. Відповідно до даних мікрорентгеноспектрального аналізу кисень повітря гальмується і не проникає крізь шари карбіду титану та карбідів хрому, які виконують бар’єрні функції. Захисні функції зовнішніх зон покриття будуть на перших етапах окислення обумовлені присутністю алюмінію, а після 100 годин експлуатації – присутністю хрому, концентрація якого відповідно до отриманих даних досягає 50 % мас. (рис.5.21). Більш низька жаростійкість отриманих покриттів шляхом титаноалітування попередньо хромованої сталі У8А, у порівнянні з хромоалітованою, за тих же умов окислення, обумовлена формуванням на поверхні покриттів окрім плівок на основі оксидів хрому та алюмінію, нещільних, пухких плівок оксидів титану TiO_2 з незадовільними захисними властивостями [6,26].

Таким чином, нагрівання сталі У8А під гартування з розробленим покриттям можна здійснювати в повітряній атмосфері. Тривала витримка виробів з покриттями даного типу потребує застосування печей із без окислювальним нагріванням, або використання спеціальних засипок (прожарений річний пісок, чавунну стружку, відпрацьований технічний карбід бору та ін. [361].

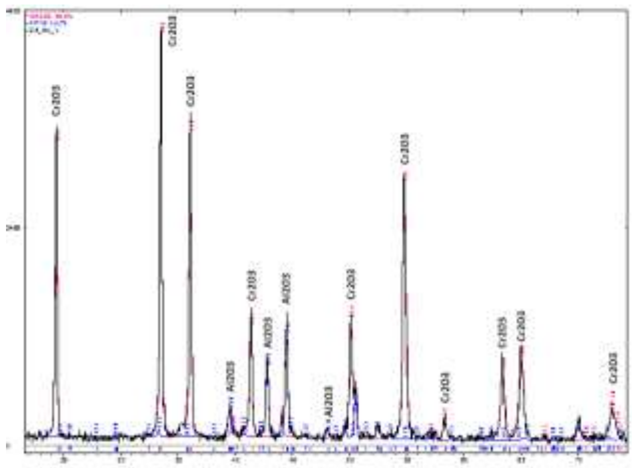
Таким чином, найвищу жаростійкість серед представлених в роботі покриттів, проявили покриття отримані хромоалітуванням сталі У8А з шаром карбідів хрому. Мікроструктурним аналізом визначено, , що в процесі окислення формується щільна, суцільна оксидна плівка темно-сірого кольору. Перевага покриттів , що містять хром зумовлена формуванням при окисленні якісної захисної плівки $(Al,Cr)_2O_3$ [6, 26, 346]. На поверхні сталі У8А з шаром карбідів хрому після титаноалітування за тих же умов окислення формується менш щільна, пухка плівка за участю як оксидів Al_2O_3

так і оксидів титану TiO_2 , що мають незадовільні захисні властивості [6, 26, 346].

Композиція шарів Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ при випробуванні на жаростійкість виконує роль бар'єру, що перешкоджає відтоку алюмінію, хрому покриття, кисню та азоту в основу, а також елементів основи, до поверхні. Можна вважати, що бар'єрна композиція сприяє підвищенню жаростійкості покриттів. Крім того, в процесі тертя, при контактній взаємодії висока жаростійкість в зоні контакту буде сприяти підвищенню зносостійкості [26].

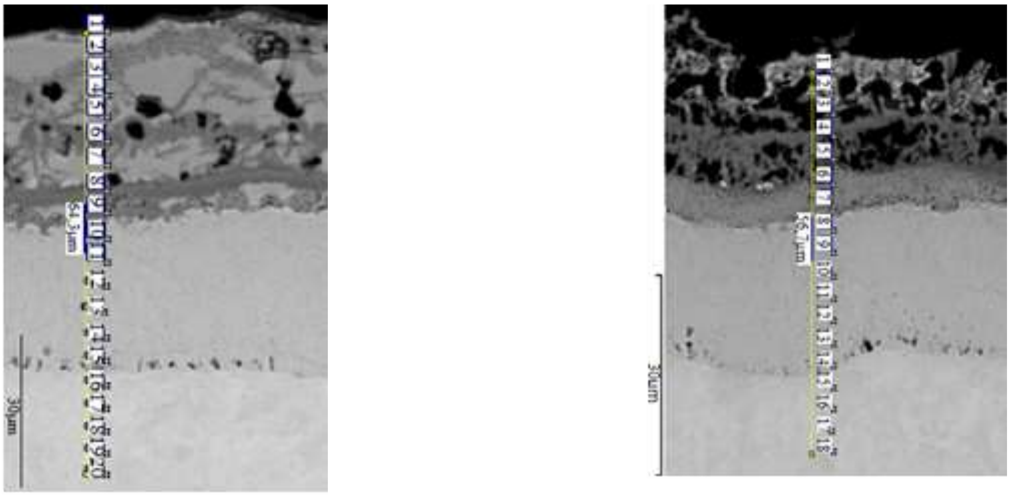


А



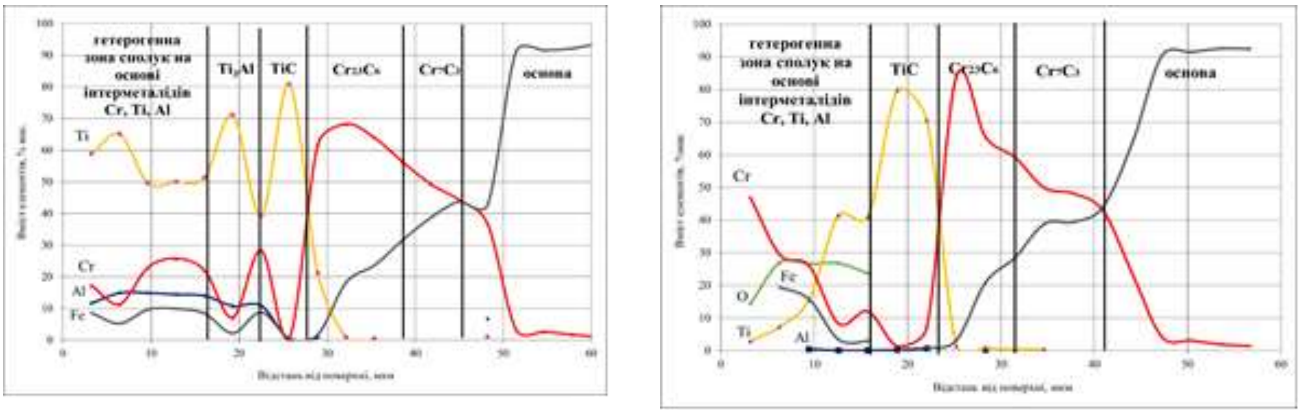
Б

Рис. 5.19 – (а)- дифрактограма (поверхня) та (в) розподіл хімічних елементів по товщині зразків хромованої з наступним хромоалітуванням сталі У8А (табл.4.2, покр.№13), після окислення при температурі 800ºC протягом 24 годин.



а б

Рис. 5.20 - Мікроструктура сталі У8А з шаром карбідів хрому після титаноалітування(табл.4.2, покр.№11), після окислення при температурі 800ºС протягом 24 годин(а) та 100 годин (в).



а б

Рис.5.21 –Розподіл хімічних елементів по перерізу зразків сталі У8А з шаром карбідів хрому після титаноалітування(табл.4.2, покр.№11), після окислення при температурі 800ºС протягом (а)- 24 годин, (б)- 100 годин

5.5. Жаростійкість багатошарових дифузійних покриттів за участю титана, хрома, алюмінія, азоту на титанових сплавах

Зразки необробленого та сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями, отриманими з використанням 8%мас активатору (табл.4.3, покр.№14) піддавали випробуванням на жаростійкість при температурі 700 °С впродовж 1-36 годин.

Аналіз отриманих результатів, як було розглянуто нами [237, 294 - 296, 300] показав залежність зміни маси зразків від часу випробувань(рис.5.22). Зростання швидкості окислення сплаву ВТ6 в часі зумовлено утворенням на його поверхні крихкого шару рутилу TiO_2, який легко руйнується в інтервалі температур 400-800 °С, що полегшує доступ кисню в матрицю сплаву.

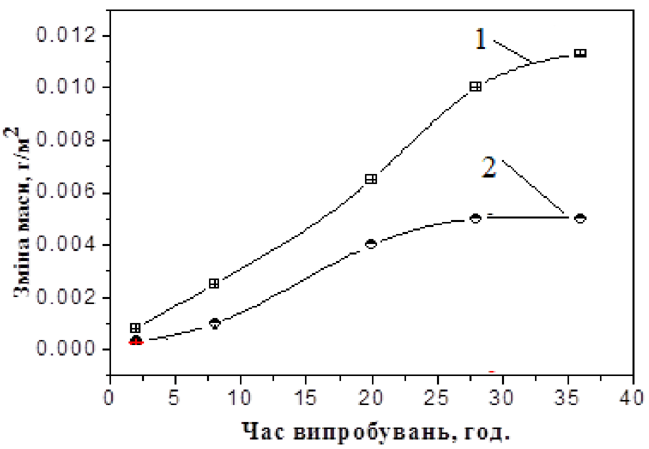
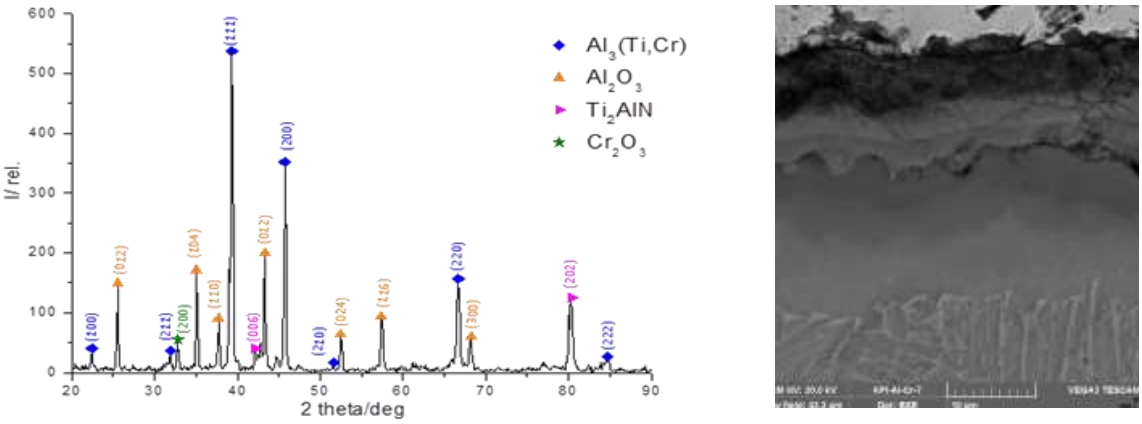


Рис.5.22.-Залежність зміни маси від часу витримки вихідного сплаву ВТ6 (1) та сплаву ВТ6 з алюмохромовими покриттями (2) в процесі окислення при температурі 700ºС [297]

При дослідженні жаростійкості зразків сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями отриманими з 8%мас.NH_4Cl (табл.4.1, покр.№14) встановлено, що при температурі окислення 700 ºС додатково фіксують формування на поверхні покриття оксидів на основі алюмінію та хрому: Al_2O_3 та хрому Cr_2O_3 (рис.5.23(а). Решта фазових складових покриття залишаються без змін: TiN, Ti_2AlN, Al_3Ti , Al_2Ti, Tiα(A1) (табл.4.3, покр.№14). Відповідно до даних мікроструктурного аналізу окалина , що утворилася має темно-сірий колір , рівномірна розташована по всьому периметру зразка, видимих сколів та відшарувань не спостерігається (рис.5.23(б). Відповідно до даних мікрорентгеноспектрального аналізу поверхневий шар містить 41,5-43,0 мас.%кисню, 35,1-38,0%мас.алюмінію, 14,1-15,8мас. % хрому. Крім того, в поверхневому шарі спостерігається невелика кількість титану та ванадію, у кількості 3,2-3,5 мас. 3 ,5-3,8 мас. % відповідно. Наявність в поверхневому шарі ванадію може негативно відобразиться на жаростійкість отриманих покриттів. Останній може утворювати оксид ванадію V_2O_5, що має температуру плавлення 670ºС і буде оплавлятися за підвищених температур окислення [277]. Наявність хрому та алюмінію, напроти, будуть позитивна впливати на опір окисленню сплаву ВТ6 з покриттями даного типу завдяки утворенню оксидів Al_2O_3, Cr_2O_3.



а б

Рис.5.23. – Дифрактограма знята з поверхні (а) та мікроструктура (б) окисленого при температурі 800 С протягом 8 годин титанового сплаву ВТ6 після хромоалітування з використанням 8% мас. NH_4Cl: 1050; 4 [297]

Таким чином, нанесення на поверхню титанового сплаву ВТ6 хромоалітованого покриття призводить до підвищення жаростійкості вихідного сплаву в 2,75 рази за умов окислення Т=700С, час – 36 годин. Більш висока жаростійкість обумовлена формуванням на поверхні покриття оксидів на основі алюмінію та хрому: Al_2O_3 та хрому Cr_2O_3.

Таким чином, висока жаростійкість покриттів визначається їх фазовим та хімічним складом. При окислені покриттів, що містять хром та алюміній на поверхні формуються якісні захисні плівки на основі $A1_2O_3$, Cr_2O_3 [6, 26, 346]. Наявність титану та ванадію призводить до формування за тих же умов окислення менш щільна, пухких плівок оксидів TiO_2, V_2O_5 з незадовільними захисними властивостями [277].

5.6. Корозійна стійкість багатошарових дифузійних покриттів за участю титана, хрома, алюмінія, азоту, вуглецю на сталі У8А .

Відомо, що нанесення дифузійних покриттів призводить до змін фазового, хімічного складів, структури поверхневих шарів металів та сплавів. Це може сприяти підвищенню корозійної стійкості останніх у різних, промислово важливих агресивних середовищах [151, 211, 212, 249, 254, 273].

Корозійні випробування показали [62, 118, 122, 209, 223, 232, 233, 266, 267, 270]. , що корозійна стійкість сталі У8А, алюмінію, титану та сталі У8А з шарами карбідів хрому, нітриду титану після титаноалітування, хромотитаноалітування, хромоалітування, суттєво залежить від природи металу та природи кислоти. Для зручності отримані покриття були позначені: титаноалітування з карбідами хрому: Cr-(Ti-Al), хромоалітування з карбідами хрому: Cr-(Ti-Al), хромотитаноалітування з нітридом титану: TiN-(Cr-Ti-Al), хромотитаноалітування : (Cr -Ti-Al).

5.6.1 Корозійна стійкість сталі У8А, титану, алюмінію, та багатошарових дифузійних покриттів за участю титана, хрома, алюмінія, вуглецю на сталі У8А у водних розчинах кислот.

У результаті проведених корозійних, електрохімічних, мікрорентгеноспектральних досліджень встановлено, що опір корозії та захисні властивості отриманих покриттів у промислово поширених агресивних середовищах залежать від низки факторів: природи корозійного середовища, часу випробувань, складу та структури отриманих покриттів Швидкість корозії сталі У8А в досліджуваних органічних кислотах, визначена гравіметричним методом (табл.5.7), зростає при переході від розчинів молочної, щавлевої та оцтової до лимонної та мурашиної кислот. Кореляції струмових показників корозії (i_c), визначених із даних поляризаційних вимірювань (рис.5.27-5.33) і даних гравіметричних вимірювань, не спостерігається. Струмові показники, отримані масометричним методом (окрім показника для сталі У8А в 20% розчині лимонної кислоти), зазвичай, значно більші, ніж показники, що визначені із поляризаційних кривих. Так, швидкість корозії сталі У8А в розчинах щавлевої, мурашиної та оцтової кислот на 2 порядки більша в випадку масометричних вимірювань, а в розчині молочної кислоти на 1 порядок в порівнянні із аналогічними даними, отриманими за допомогою вольт-амперометричних вимірювань. Також порушується розташування кислот по їх агресивності до сталі У8А, оскільки для струмових показників корозії, отриманих із вольт-амперометричних вимірювань, по відношенню до сталі вона зростає в наступному ряду: мурашина < молочна < оцтова < щавлева < лимонна кислоти. Отримана розбіжність між експериментальними даними пов’язана, вірогідніше за все, зі зміною швидкості корозії сталі в часі та зміною pH агресивного середовища (табл. 5.8).

Таблиця 5.7. Захисні властивості титаноалітованих дифузійних покриттів на сталі У8А з шаром σ – фаза;Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ (табл.2, покр.№11) (температура - 25ºС).

Агресивне середовище /час випробувань, годин	Показники			
	K_M^C, г/м²год	$K_M^П$, г/м²год	γ	Z, %
15% водний розчин нітратної кислоти HNO_3/24	3057	0,386	7909	99.98
10% водний розчин оцтової кислоти CH_3COOH/192	0,661	0,115	5,14	80.54
1,5% водний розчин адепинової кислоти $C_6H_{10}O_4$/336	0,538	0,0566	9,02	88.91
H_2O тех./48	0,073	0,018	4,16	76
10% водний розчин соди Na_2CO_3/48	0,007	0,030	0,24	Стимулює корозію
10%водний розчин щавлевої кислоти $C_2H_2O_4$/48	1,607	0,335	4,78	79,1
10%водний розчин молочної кислоти $CH_3CHCOOH$/48	0,494	0,439	1,13	11,18
20%водний розчин лимонної кислоти $C_6H_8O_7$/48	2,252	0,903	2,49	59,87
10%водний розчин мурашиної кислоти HCOOH/48	3,643	0,341	10,66	90,62

де K_m і K_m' відповідні масометричні показники швидкості корозії сталі без покриття та з покриттям, г/м²год; $\gamma = K_m / K_m'$ - коефіцієнт гальмування корозії сталі покриттям, $Z=(1-1/\gamma)\cdot 100\%$ - ступень захисту від корозії

Таблиця 5.8- Зміна pH в процесі корозійних випробувань

Назва кислот	pH вихідних розчинів	pH опісля корозійних випробувань		
		Сталь У8А	Al	Cr-(Ti-Al)
20 % Лимонна кислота	1	2	2	2-3
10 % Молочна кислота	2	2	2	4
10 % Оцтова кислота	4	5	4	4(3)
10 % Мурашина кислота	2	5	2	3
10 % Щавлева кислота	1	1	1	1

Аналогічна закономірність спостерігається при співставленні даних вольтамперометричних вимірювань, згідно яких агресивність кислот по відношенню до алюмінію зростає в ряду: лимонна = молочна < мурашина < оцтова < щавлева. В усіх досліджуваних розчинах значення струму корозії Al згідно вольтамперометричних даних на 1-1,5 порядки більше, ніж аналогічні результати, визначені масометричним методом. Також, як і у випадку сталі У8А, найбільша зміна pH при корозії алюмінію спостерігається в розчині лимонної кислоти, а для інших розчинів зміни цієї характеристики не відбувається (табл. 5.8).

Нанесення на поверхню сталі У8А Cr-(Ti-Al) покриттів призводить до зниження швидкості корозії сталі в усіх досліджуваних розчинах органічних кислот. Згідно до даних масометричних вимірювань, проведених в досліджуваних електролітах, швидкість корозії сталі У8А з нанесеним Cr-(Ti-Al) покриттям, незначно, не більше, ніж на 3%, зростає при переході від оцтової та молочної до щавлевої та мурашиної кислот, а далі істотно, приблизно в 3 рази, при переході до розчину 20 % лимонної кислоти.

Струмові показники швидкості корозії сталі У8А з Cr-(Ti-Al) покриттям, розраховані із поляризаційних кривих, також як і у випадку самого алюмінію (табл.5.9), незначно змінюються при переході від молочної кислоти (i_c = 4·10^{-7} А/см^2) до розчинів мурашиної (i_c = 1,25·10^{-6} А/см^2), лимонної (i_c = 7,9·10^{-6} А/см^2) та оцтової (i_c = 7,9·10^{-6} А/см^2) кислот, а в подальшому стрімко зростають у розчині щавлевої кислоти (i_c = 6,3·10^{-5} А/см^2). Спостерігається розбіжність показників корозії, розрахованих вище вказаними методами, що в першу чергу зв'язано зі зміною швидкості корозії в часі та зміною рН середовища (табл. 5.8), збільшенням істинної поверхні кородуючого металу, а також хімічним складом захисного покриття.

Швидкість корозії сталі У8А, визначена масометричним методом, зменшується при переході від розчину соди, технічної води та 10% розчинів слабо дисоційованих кислот (табл.5.9): адипінової (Кд(1)= 3,7*10^{-5} , оцтової (Кд = 1,76*10^{-5}) до більш сильних кислот : мурашиної (Кд= 2,14*10^{-4}), молочної(Кд=1,37* 10^{-4}) і особливо щавлевої(Кд=3,8*10^{-4}); 20% розчину лимонної (Кд=1,4* 10^{-4}) та 15%розчину нітратної кислоти

Таблиця 5.9. - Константи дисоціації досліджуваних кислот [282]

Назва кислот	*Кд*
Лимонна кислота	1,4·10^{-4}
Молочна кислота	1,37·10^{-4}
Оцтова кислота	1,76·10^{-5}
Мурашина кислота	2,14·10^{-4}
Щавлева кислота	3,8·10^{-2}

Ці експериментальні дані дозволяють припустити, що в першому проміжку корозійних випробувань корозійна та електрохімічна поведінка покриттів визначається алюмінієм, вміст якого в поверхневому шарі покриття дорівнює 10.9% (рис.4.23, табл. 4.2, покр.№11). Однак, при проведенні довготривалих корозійних випробувань протягом 600 годин кореляція між корозійною стійкістю покриття і алюмінію порушується. Так, за винятком лимонної кислоти, швидкість корозії покриття в усіх досліджуваних органічних кислотах приблизно однакова, в той час, як в випадку алюмінію, вона суттєво залежить від природи кислот. Невисока швидкість корозії алюмінію та Cr-(Ti-Al) покриття в розчинах кислот дозволяє припустити, що в даних електролітах, за винятком лимонної кислоти, корозія протікає з кисневою деполяризацією. В той же час, як в розчині 20 % лимонної кислоти (pH 1) корозійні руйнування протікають із змішаною киснево-водневою деполяризацією.

Коефіцієнти гальмування корозійних процесів, визначені із поляризаційних кривих, також суттєво відрізняються від коефіцієнтів отриманих за даними при довготривалих корозійних випробуваннях. Відповідно до вольтамперометричних вимірювань, найбільшу захисну дію покриття проявляють у 20 % розчині лимонної кислоти (γ = 316), на 1,5 порядку меншу в розчинах мурашиної (γ = 12,5) та молочної (γ = 51,3) кислот, і ще на порядок меншу в щавлевій (γ = 5,1) та оцтовій (γ = 2,38) кислотах.

Співставлення корозійної стійкості покриттів з корозійною стійкістю алюмінію свідчить про те, що в перший момент часу захисна дія покриттів обумовлена наявністю в ньому Al, оскільки спостерігається чітка кореляція між їх стійкістю і поведінкою самого алюмінію в досліджуваних кислотах. Так, в 20 % розчині лимонної кислоти, корозійна стійкість алюмінію приблизно в 1200 разів більша корозійної стійкості сталі У8А. В розчинах мурашиної, оцтової та молочної кислот корозійна стійкість Al, відповідно, в 445, 196 та в 76,5 рази більша стійкості сталі У8А. Найменша корозійна стійкість алюмінію спостерігається в 10 % розчині щавлевої кислоти, також в цьому розчині Cr-(Ti-Al) покриття, в перший момент часу, проявляє найменшу захисну дію.

Нанесення Cr-(Ti-Al) покриття на поверхню сталі У8А призводить до збільшення корозійної стійкості у всіх наведених органічних кислотах (табл.5.7), визначеної двома методам. Коефіцієнти гальмування корозії сталі У8А дифузійним Cr-(Ti-Al) покриттям варіюються в інтервалі 1,13-10,66 – для довготривалих корозійних випробувань та 2,38-326 – для вольт-амперометричних вимірювань. Кореляції між зміною коефіцієнту гальмування, обчисленого з 1-го та 2-го методів, не спостерігається, що обумовлено зміною хімічного складу покриття з часом випробувань. Так, коефіцієнт гальмування корозії в розчині лимонної кислоти рівний 316, це пояснюється високою корозійною стійкістю алюмінію в цьому розчині (γ =316). З часом кількість Al в поверхневому шарі покриття зменшується, відбувається його розчинення, як більш електронегативного металу [175, 282], що спричиняє зменшення корозійної стійкості покриття в розчинах лимонної та молочної кислот, де він є більш стійким, ніж кородуюча сталь. Напроти, вміст титану та заліза на поверхні покриття з часом зростає, що забезпечує зменшення швидкості корозії в розчинах оцтової та щавлевої кислот. Коефіцієнт гальмування корозії та ступінь захисту сталі У8А Cr-(Ti-Al) покриттям, обчислені із даних корозійних випробувань, зростають при переході від молочної та лимонної кислот до щавлевої, оцтової та мурашиної кислот.

Визначено, що Cr-(Ti-Al) покриття проявляє свою найбільшу захисну дію в розчині мурашиної кислоти, котра є найбільш агресивним середовищем для сталі У8А (K_M=3,64 г/м^2·год), але проявляє незначну агресивність по відношенню до алюмінію (K_M=0,0082 г/м^2·год). Трохи меншу в розчинах оцтової та щавлевої кислот, які є найбільш агресивними по відношенню до алюмінію, але мають невисоку агресивність по відношенню до сталі (K_M=1,67 г/м^2·год та K_M=1,61 г/м^2·год), відповідно. Така захисна дія Cr-(Ti-Al) покриття обмовлена його складом (рис.4.23), з одної сторони захищає від корозії в розчині вмурашиної кислоти за рахунок алюмінію, а в розчинах щавлевої та оцтової кислот за рахунок титану або включень заліза.

Такимчином , нанесення на поверхню сталі У8А Cr-(Ti-Al) покриття призводить до підвищення її корозійної стійкості в досліджуваних розчинах органічних кислот в 1,13-10,66 рази та гарантує ступінь захисту 12-91 %. Корозійна стійкість сталі з покриттями збільшується при переході від розчинів лимонної та молочної кислот до розчинів мурашиної та щавлевої кислот і значно зростає при переході до розчину оцтової кислоти. Захисна дія покриття незначна в розчинах молочної та лимонної кислоти та максимальна в розчинах оцтової та мурашиної кислот.

Зміна швидкості корозії сталі У8А та сталі У8А з Cr-(Ti-Al) покриттями у розчинах агресивних кислот збільшується при переході від органічних кислот до нітратної кислоти, де значення масометричних показників найбільші.

Деяке прискорення процесу корозії у розчині соди зумовлено наявністю у поверхневих шарах Cr-(Ti-Al) покриття алюмінію, який в силу своєї амфотерної природи розчиняється у лужному середовищі (pH 12) (табл.5.7).

Отже корозійна стійкість Cr-(Ti-Al) покриттів в досліджуваних середовищах знижується в наступному напрямку: 15%водний розчин нітратної кислоти (HNO_3) – 10%водний розчин мурашиної кислоти (HCOOH) – 1,5%водний розчин адипінової кислоти ($C_6H_{10}O_4$)- 10%водний розчин оцтової кислоти (CH_3COOH)- 10%водний розчин щавлевої кислоти ($C_2H_2O_4$) – технічна вода (H_2O)- 20%водний розчин лимонної кислоти ($C_6H_8O_7$) – 10%водний розчин молочної кислоти ($CH_2CHCOOH$)- – 10%Na_2CO_3. Отримані покриття підвищують стійкість сталі У8А в 7909 разів у розчині 15%HNO_3, в 1,3-10,66 разів у розчинах досліджених органічних кислот, в 4,16 разів у водопровідній воді . Але збільшує швидкість корозії сталі У8А у розчині 10%Na_2CO_3 (табл.5.7).

Захисна дія комплексних Cr-(Ti-Al) у розчинах нітратної та оцтової кислот, насамперед, пов’язано з наявністю в поверхневих шарах покриттів алюмінію, який є більш активним, ніж залізо, але викликає більшу схильність до пасивації. Амфотерні властивості алюмінію і можливість утворення його легко розчинних алюмінатів обумовлюють меншу, ніж у сталі, корозійну стійкість отриманих покриттів в розчині соди. Але, більша схильність алюмінію, ніж заліза, до пасивації забезпечує більшу корозійну стійкість покриттів в розчині нітратної та органічних кислот.

Аналогічні дослідження були проведені для сталі У8А з комплексними TiN-(Cr-Ti-Al), Cr-(Cr-Al) покриттями в водних розчинах 10% оцтової кислоти (CH_3COOH), 1,5% адипінової кислоти ($C_6H_{10}O_4$), 15% нітратної кислоти (HNO_3) (табл.5.11).

Для 15% розчину нітратної кислоти (HNO_3), який відповідно до отриманих даних є найбільш агресивним середовищем, спостерігається зменшення значень коефіцієнтів гальмування корозії для комплексних Cr-(Cr-Al), Ti-(Cr-Al) покриттів з бар'єрним шаром карбідів хрому з K_m = 3057 для сталі У8А до 0,3865 та 0,0452 г/(м^2· год). При чому найбільший показник захисту притаманний Cr-(Cr-Al) покриттю. Для покриттів TiN-(Cr-Ti-Al) відповідає менший коефіцієнт гальмування корозійного руйнування (табл. 5.10).

Швидкість корозії сталі У8А та сталі У8А з TiN-(Cr-Ti-Al) покриттями збільшується при переході від розчинів адипінової($C_6H_{10}O_4$) та оцтової (CH_3COOH) кислот к розчину нітратної (HNO_3) кислоти. Для даних покриттів відповідає менший коефіцієнт гальмування корозійного руйнування (табл. 5.11).

Порівняння корозійної стійкості покриттів Cr-(Cr-Al), Ti-(Cr-Al) з бар'єрним шаром на основі карбідів хрому показує, що більш високі показники корозійної стійкості в вище наведених агресивних середовищах проявляє покриття отримане шляхом хромоалітування попередньо хромованої сталі У8А - Cr-(Cr-Al). Так у розчині 1,5% адипінової ($C_6H_{10}O_4$) кислоти Cr-(Cr-Al) покриття має захисну дію більшу ніж в 2 рази порівняно з Cr-(Ti-Al) (γ = 21,96 та 9,02 відповідно), а в розчині 10% оцтової (CH_3COOH) кислоти – більш ніж в 4 рази (γ =19,04 та 5,14 відповідно).

Таблиця 5.11 – Результати корозійних випробувань сталі У8А з покриттям у розчинах досліджуваних кислот при температурі 20ºС

Параметри корозійних випробувань	Покриття, середовище			
	У8А	TiN-(Cr-Ti-Al)	Cr-(Ti-Al)	Cr-(Cr-Al)
	10% оцтова кислота CH_3COOH			
K_m, г/(м^2· год)	0,661	2,7599	0,115	0,062
Г	-	0,21	5,14	19,04
τ, год	192	192	192	192
	1,5% адипінова кислота $C_6H_{10}O_4$			
K_m, г/(м^2· год)	0,538	0,6641	0,0566	0,0233
Г	-	0,73	9,02	21,96
τ, год	336	144	336	336
	15% нітратна кислота HNO_3			
K_m, г/(м^2· год)	3057	390,9356	0,3865	0,0452
Г	-	7,18	7909	67561
τ, год	24	24	336	336

Примітка: $\gamma = K_m/K_m^{'}$, де K_m, $K_m^{'}$ - масометричний показник корозій сталі У8А та сталі У8А з покриттям.

Порівняння гальмування процесу корозії дифузійними покриттями у різних агресивних середовищах, показало, що в органічних кислотах комплексні покриття є захисними, при цьому в 15% розчині нітратної кислоти захисна дія проти корозії значно найбільша.

Отже, найбільший коефіцієнт гальмування корозії дифузійними покриттями спостерігається у розчинах нітратної кислоти γ = 7909 та 67561. При цьому найбільший ступінь захисту забезпечує покриття отримане Cr-(Cr-Al).

Зміна швидкості корозії сталі У8А та покриттів у різних агресивних середовищах відбувається у наступному ряді :

Сталь У8А: 1,5% $C_6H_{10}O_4$<10% CH_3COOH<15% HNO_3

TiN (Cr-Ti-Al): 1,5% $C_6H_{10}O_4$<10% CH_3COOH<15% HNO_3

Cr(Cr-Al): 1,5% $C_6H_{10}O_4$< 15% HNO_3< 10% CH_3COOH

Cr(Ti-Al): 1,5% $C_6H_{10}O_4$<10% CH_3COOH< 15%HNO_3

Наведені ряди співпадають для сталі У8А та сталі У8А з TiN (Cr-Ti-Al), покриттями. Проте, відрізняються для покриттів з бар’єрним шаром з карбідів хрому.

За даними гравіметричних досліджень також було розраховано коефіцієнти гальмування корозії сталі У8А з отриманими дифузійними покриттями. Так, для 15% водного розчину HNO_3 спостерігається зменшення значень коефіцієнтів гальмування корозії для ряду покриттів: Cr(Cr-Al) > Cr(Ti-Al) > TiN(Cr-Ti-Al) (табл. 5.11). У 1,5% водному розчині $C_6H_{10}O_4$ зменшення значень коефіцієнтів гальмування корозії для ряду покриттів: Cr(Cr-Al) > Cr(Ti-Al) > TiN(Cr-Ti-Al) (табл. 5.11). У 10% водному розчині CH_3COOH найвищі значення коефіцієнтів гальмування корозії сталі У8А спостерігались для Cr(Ti-Al), Cr(Cr-Al) покриттів (γ =19,04 та 5,14, відповідно).

Покриття, отримані TiN(Cr-Ti-Al) сталі У8А не значно впливають чи навідь прискорюють корозію сталі У8А в розчинах 15% CH_3COOH, 1,5% $C_6H_{10}O_4$, де корозія протікає в умовах змішаної воднево – кисневої деполяризації. Але вони підвищують у 7,18 рази корозійну стійкість сталі У8А в розчині нітратної кислоти, де забезпечують ступень захисту від корозії - 86-87%, що обумовлене утворенням в розчинах окислювальних кислот захисних плівок на основі оксидів хрому та алюмінію.

Отже, найбільший коефіцієнт гальмування корозії дифузійними покриттями спостерігається у розчинах нітратної кислоти. Найбільш стійкими покриттями у досліджуваних розчинах є хромоалітовані покриття з бар’єрним шаром карбідів хрому.

5.6.2.Електрохімічна поведінка сталі У8А, алюмінію та багатошарових дифузійних покриттів за участю титана, хрома, алюмінія на сталі У8А у водних розчинах кислот.

Електрохімічну поведінку сталі У8А, легуючих елементів Cr-(Ti-Al) покриття (алюмінію, титану та хрому), а також сталі У8А з дифузійним Cr-(Ti-Al) покриттям вивчали методом поляризаційних вимірювань.

Основними катодними реакціями процесу є виділення водню: $2H_3O^+ + 2e = H_2 + 2H_2O$, та відновлення кисню:$O_2 + 4e + 2H^+ = 2H_2O$, а анодного розчинення заліза $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

Результат поляризаційних вимірювань показали (рис.5.27), що корозія сталі У8А в розчинах органічних кислот, протікають в активній області зі змішаною киснево-водневою деполяризацією. На катодних кривих, знятих в досліджуваних кислотах спостерігаються слабо виражені ділянки граничного струму відновлення кисню ($i=10^{-4}$А/см^2) з наступним переходом в лінійну область тафелевих залежностей відповідаючих виділенню водню. При значній анодній поляризації спостерігається перехід сталі в область пасивного стану і появу струмів її пасивації, величина яких суттєво залежить від природи кислоти.

Швидкість корозії сталі У8А, згідно із даних поляризаційних вимірювань (рис.5.26) в значній мірі залежить від природи кислоти і зростає в наступному ряді: молочна ($i_c=2\cdot10^{-5}$А/см^2),мурашина ($i_c=2\cdot10^{-5}$А/см^2),оцтова ($i_c=4\cdot10^{-5}$А/см^2), щавлева ($i_c=1,5\cdot10^{-4}$А/см^2), лимонна ($i_c=2,5\cdot10^{-3}$А/см^2). Таким чином, найбільшу корозійну стійкість проявляє сталь У8А в молочній, оцтовій та мурашиній кислотах, і зі значно більшою швидкістю вона кородує в розчинах лимонної та щавлевої кислоти. Приведений ряд агресивності кислот знаходиться в кореляції зі значеннями швидкостей анодного розчинення сталі У8А, оскільки розрахунки показують, що швидкість анодного розчинення сталі У8А в активній області збільшується в такому ж ряду. В меншій мірі величина швидкості корозії, визначена із поляризаційних кривих, корелює із значеннями швидкості виділення водню на сталі У8А в цих середовища. Так, найменша швидкість виділення водню на сталі У8А спостерігається в розчинах мурашиної та оцтової кислот, декілька більша в розчинах лимонної та молочної кислоти та найбільша в 10 % розчині щавлевої кислоти. Приведений ряд зміни швидкості виділення водню на сталі добре корелює із значеннями констант дисоціації досліджуваних кислот, згідно до якого найбільш слабодисоційованою є оцтова (Кд=$1,7\cdot10^{-5}$), середньої міри – молочна, мурашина та лимонна (1,37-2,14 $\cdot10^{-5}$) і найбільш кислою є щавлева кислота (Кд=$2,37\cdot10^{-2}$). Результати виміряних pH (табл. 5.8) показують, що в вихідних розчинах для щавлевої та лимонної кислоти pH1 , а для оцтової – 4.

Таким чином, згідно до даних поляризаційних вимірювань (рис.5.26), в перший момент часу з найбільшою швидкістю сталь У8А кородує в лимонній та щавлевій кислотах, що обумовлено, як високою кислотністю досліджуваних розчинів, так і високою активуючою дією аніонів щавлевої та лимонної кислот на анодне розчинення сталі. Дійсно, з поляризаційних кривих видно, що анодне розчинення сталі У8А в лимонній та щавлевій кислотах скоріше за все обумовлено як більшою концентрацією вільних аніонів в розчині, так і структурою самих органічних кислот, які вміщують декілька гідроксид-іонів у своїх молекулах, два – для щавлевої і три – для лимонної кислот.

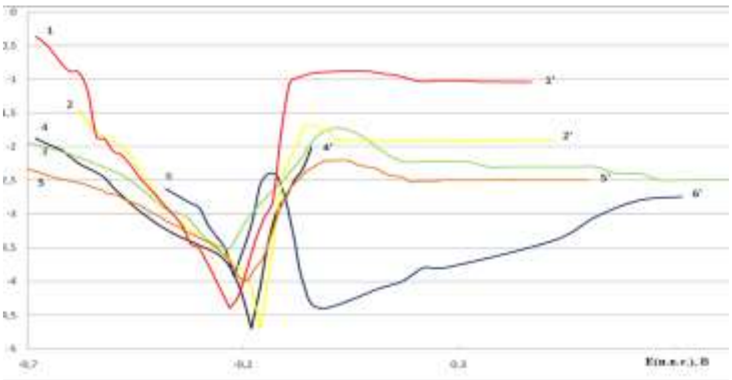


Рис.5.26.- Поляризаційні криві зняті на сталі У8А в розчинах кислот: 1, 1’ – 5 % сірчана кислота; 2, 2’– 10 % молочна кислота; 3, 3’ – 20 % лимонна кислота; 4, 4’ – 10% мурашина кислота; 5, 5’ – 10 % оцтова кислота; 6, 6’– 10 % щавлева кислота.

Таким чином, найбільшу схильність до пасивації сталь У8А, відповідно до поляризаційних кривих, проявляє в щавлевій та молочній кислотах, дещо меншу в розчинах оцтової та лимонної кислот, і майже не пасивується в розчині мурашиної кислоти. У зв'язку з цим, при довготривалих корозійних випробуваннях відбувається часткова пасивація сталі в усіх розчинах і майже не пасивується в розчині мурашиної кислоти.

Вплив Cr-(Ti-Al) покриття на електрохімічну поведінку сталі в розчинах органічних кислот.

Швидкість корозії Cr-(Ti-Al) покриття в розчинах органічних кислот розрахована із поляризаційних кривих (рис.5.27) змінюється в ряду: молочна < мурашина < лимонна < оцтова < щавлева, в цьому ж напрямку збільшується швидкість виділення водню на досліджуваних Cr-(Ti-Al) покриттях. Швидкість анодного розчинення збільшується при переході від молочної і мурашиної до лимонної, оцтової та щавлевої кислот.

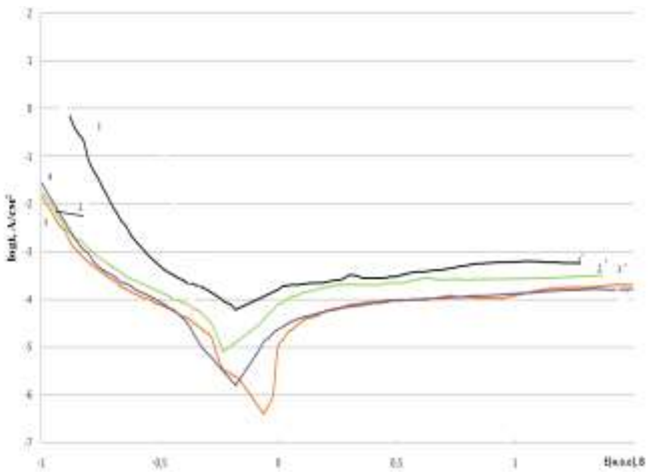


Рис. 5.27. - Поляризаційні криві зняті на Cr-(Ti-Al) покритті в розчинах кислот: *1, 1'* 10 % щавлева кислота; *2, 2'*– 20 % лимонна кислота; *3, 3'* – 10 % молочна кислота;*4, 4'* – 10% мурашина кислота.

Таким чином, спостерігається кореляція між швидкістю протікання окремих парціальних процесів та швидкістю корозії Cr-(Ti-Al) покриття. Наявність кореляції із поведінкою сталі У8А дозволяє зробити висновок, що висока швидкість корозії покриття в розчині щавлевої кислоти обумовлена кислотністю розчину та каталізуючою дією аніонів кислоти на процес розчинення покриття.

Електрохімічна поведінка алюмінію в розчинах органічних кислот Результати вольт-амперометричних вимірювань проведених на зразках виготовлених з чистого алюмінію показали (рис.5.28), що електрохімічна поведінка останнього в суттєвій мірі залежить від природи досліджуваних агресивних кислот, і визначаються взаємозв'язком між швидкістю протікання парціального процесу та структурою обраних кислот.

На катодних поляризаційних кривих, знятих на чистому алюмінії в розчинах молочної, сульфатної, лимонної та оцтової кислот при невисоких поляризаціях електрода, спостерігаються виражені ділянки граничного струму, обумовлені іонізацією кисню (відновлення оксидної плівки алюмінію), з подальшим переходом в область лінійних тафелевих залежностей, що відповідають процесу виділення водню. Однак, у випадку щавлевої та мурашиної кислот перегини на катодних кривих менш виражені, що відповідає більш швидкому відновленню оксидної плівки на алюмінії.

При високих поляризаціях на анодній кривій, в широкій області потенціалів, спостерігається явно виражені ділянки граничного струму пасивації алюмінію, відбувається гальмування дифузії іонів металу, що розчиняється, через утворену оксидну плівку.

Швидкість катодної реакції виділення водню на алюмінії збільшується при переході від 10 % розчину молочної, оцтової та мурашиної кислот і 20 % розчину лимонної кислоти, та стрімко зростає при переході до 10 % щавлевої кислоти. Така залежність знаходиться в кореляції із зміною швидкості корозії, визначеної як із масометричних даних, так і струмів корозії (i_c). Так, для 10 % розчину молочної кислоти струм корозії алюмінію дорівнює $1 \cdot 10^{-6}$ А/см^2, а в 10 % розчині щавлевої – $1 \cdot 10^{-5}$ А/см^2.

Загальна швидкість корозії в меншій мірі корелюється зі швидкістю анодного розчинення алюмінію в досліджуваних кислотах. Згідно експериментальних даних, перенапруга анодного процесу (η_A) в активній області змінюється відповідно до ряду: лимонна < молочна < оцтова =

щавлева < мурашина кислоти. Подібна закономірність проглядається і при побудові ряду зростання струму пасивації ($i_{пас}$): лимона = молочна < оцтова = щавлева < мурашина.

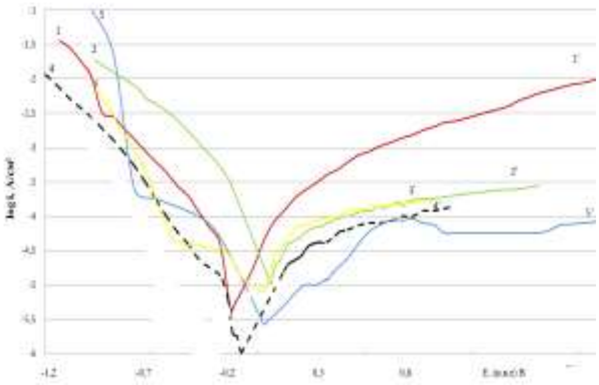


Рис. 5.28.- Поляризаційні криві зняті на алюмінію в розчинах кислот: *1, 1'* – 10 % мурашина кислота; *2, 2'*– 10 % щавлева кислота; *3, 3'* – 10 % оцтова; *4, 4'* – 10 % молочна кислота; *5, 5'* – 20 % лимонна кислота

Таким чином, результати вольт-амперометричних вимірювань, свідчать про те, що швидкість корозії алюмінію в даних середовищах лімітуються швидкістю парціальної реакції виділення водню і корозійні процеси протікають з переважним катодним контролем.

Відповідно до відомих теоретичних даних [175], в розчинах досліджуваних органічних кислот протікають процеси електролітичної дисоціації. Мінімальне значення константи дисоціації притаманне для оцтової кислоти (10^{-5}), а максимальне – для щавлевої кислоти (10^{-2}).

Процес виділення водню із цих розчинів може протікати з молекулярної форми кислоти та з наявних в розчині іонів водню. Концентрація йонів водню, молекул та аніонів кислоти, напряму залежить від структури та константи дисоціації кислоти. Так, відповідно Чичебаніну (рис 5.29), відбувається вплив на атом водню кисневого атома, зв'язаного з ним не безпосередньо, а тільки через посередництво атома вуглецю.

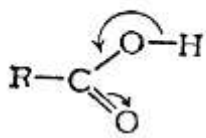


Рис 5.29 Напрямок зміщення електронної густини в молекулі кислоти

Однак, з другого боку, на кислотність карбоксильної групи впливають, також, зв'язані з нею радикали. Так, наявність електродонорного замісника (*CH_3*) призводить до зменшення агресивності розчину. Найбільш дисоційованою являється щавлева кислота ($K_{дис}= 3,8 \cdot 10^{-2}$) і для неї саме низьке значення перенапруги виділення водню. Найменше значення константи дисоціації притаманне для оцтової кислоти ($K_{дис}= 1,76 \cdot 10^{-5}$), за рахунок екрануючої дії радикалу CH_3. Решта кислот займають проміжні значення і константи їх дисоціації варіюються в межах від $1,37 \cdot 10^{-4}$ до $2,14 \cdot 10^{-4}$. Ці висновки підтверджуються значеннями рН (табл. 5.8) і у відповідності до зростання кислотності розташовуються у ряду: оцтова < молочна < мурашина < лимонна < щавлева.

Аналізуючи вплив Cr-(Ti-Al) дифузійного покриття та елементів, що входять до складу покриття, на електрохімічну поведінку сталі У8А в 10% розчині мурашиної кислоти встановлено, що корозія *в 10 % розчині мурашиної кислоти (НСООН)* протікає з змішаною деполяризацією. Нанесення на поверхню сталі У8А Cr-(Ti-Al) покриття згідно поляризаційних вимірювань (рис. 5.30), призводить до підвищення перенапруги як катодної, так і анодної реакції. Співставлення із поведінкою легуючих елементів дозволяє зробити висновок, що гальмування катодної реакції відбувається за рахунок алюмінію, перенапруга виділення водню на якому вища, ніж на сталі з Cr-(Ti-Al) покриттям. В свою чергу, гальмування анодного процесу, переважно, за рахунок титану.

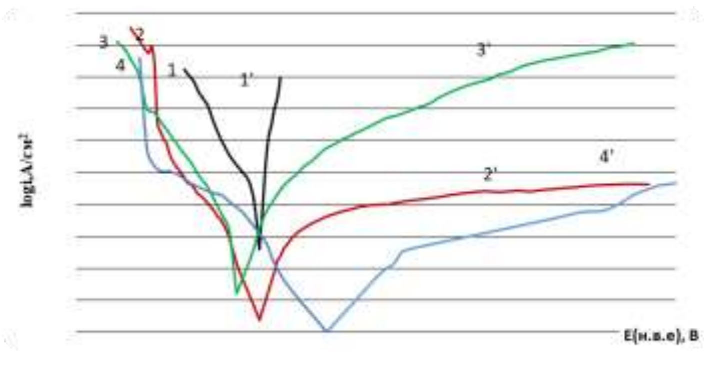


Рис.5.30.- Поляризаційні криві в розчині 10% мурашиної кислоти (НСООН): 1, 1' – сталь У8А; 2, 2'– покриття Cr-(Ti-Al); 3, 3' – алюміній; 4, 4' – титан;

В 10 % розчині щавлевої кислоти ($C_2H_2O_4$) корозія сталі У8А протікає зі змішаною катодно-анодною деполяризацією. Нанесення на поверхню сталі У8А Cr-(Ti-Al) покриття, згідно поляризаційних вимірювань (рис. 5.31), призводить до зміни швидкості протікання окремих парціальних реакцій. Так, алюміній впливає як на катодний процес, підвищуючи перенапругу виділення водню, так і на анодний – підвищуючи перенапругу анодної реакції, та знижує струми пасивації. Розчинення карбіду титану в щавлевій кислоті характеризується появою граничного струму, що скоріш за все відповідає відновленню молекул кислоти. Титан знаходиться в області пасивного стану, але відбувається відновлення оксидної плівки та іонна перезарядка сполук титану. Не виключено також, що при потенціалах більш негативних ніж -1 В, можливе відновлення щавлевої кислоти до гліоксилової, що і зумовлює різке зростанні швидкості катодної реакції в цій області потенціалів на алюмінії.

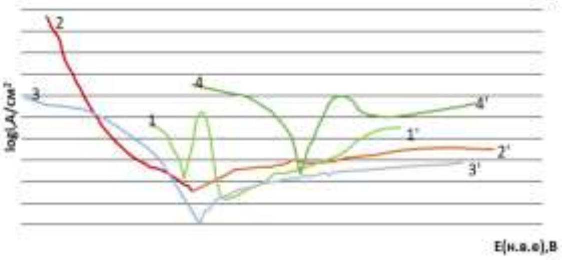


Рис.5.31.- Поляризаційні криві в розчині 10% щавлевої кислоти ($C_2H_2O_4$): 1, 1' – сталь У8А; 2, 2'– покриття Cr-(Ti-Al); 3, 3' – алюміній; 4, 4' – титан.

В 10% розчині молочної кислоти ($CH_3CHCOOH$) нанесення Cr(Ti-Al) покриття призводить до зростання перенапруги парціальних реакцій. Катодні криві (рис.5.32), зняті на покритті та алюмінію, практично співпадають і свідчить про протікання корозії зі змішаною киснево-водневою деполяризацією. Анодні криві, зняті на покритті та алюмінію, мають приблизно однакових хід і характеризуються переходом в область пасивного стану (log i= -4). Корозія титану протікає з кисневою деполяризацією з переходом в область пасивного стану. Струм пасивації на всіх досліджуваних електродах практично однаковий.

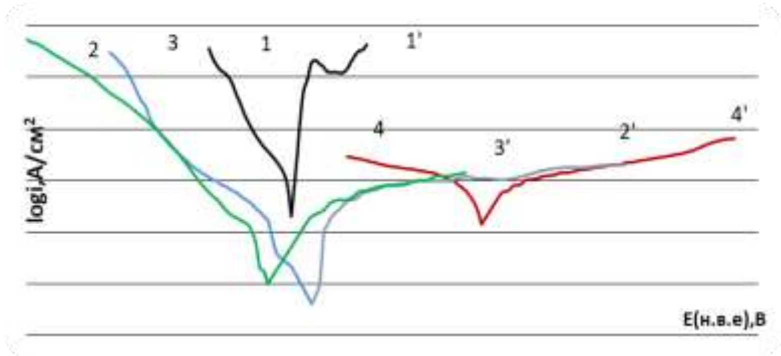


Рис. 5.32.- Поляризаційні криві в розчині 10% молочної кислоти ($CH_3CHCOOH$):*1, 1'* – сталь У8А; *2, 2'*– покриття Cr-(Ti-Al); *3, 3'* – алюміній; *4, 4'* – титан;

В 20% розчині лимонної кислоти ($C_6H_8O_7$) нанесення Cr(Ti-Al) покриття призводить до зростання перенапруги парціальних реакцій (рис.5.33). В даному середовищі корозійні процеси протікають зі змішаною деполяризацією.

Гальмування анодного процесу обумовлено наявністю як і титану, так і алюмінію, але роль останнього більш виражена, оскільки він більш схильний до пасивації в даному розчині кислоти.

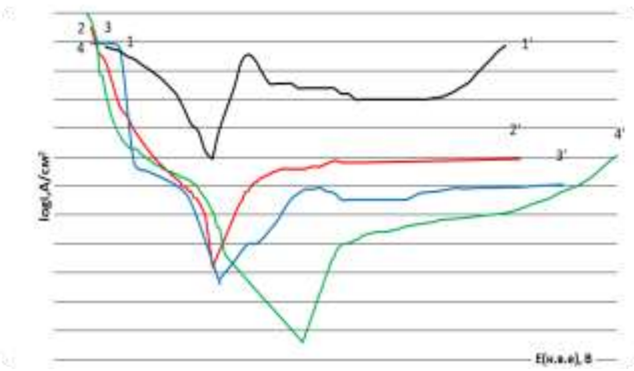
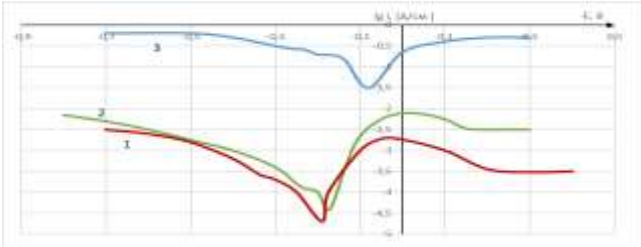


Рис. 5.33.- Поляризаційні криві в розчині 20% лимонної кислоти($C_6H_8O_7$): 1, 1' – сталь У8А; 2, 2'– покриття Cr-(Ti-Al); 3, 3' – алюміній; 4, 4' – титан;

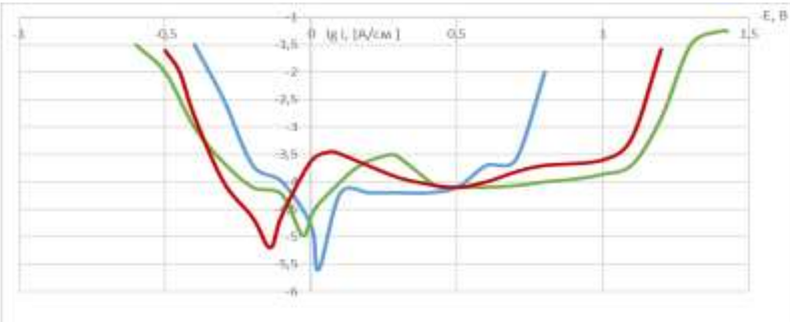
Таким чином, з використанням електрохімічних вимірювань досліджено механізм електрохімічної корозії сталі У8А та сталі У8А з Cr-(Ti-Al) покриттями в водних розчинах органічних кислот. Показано, що електрохімічна поведінка досліджуваних матеріалів залежить від ряду факторів: природи кислоти та константи її дисоціації, pH, наявності в середовищі молекулярних та аніонних форм, здатності сталі і легуючих елементів покриття до процесу пасивації.

Результати електрохімічної поведінки сталі У8А та сталі У8А з Cr-(Ti-Al) дифузійними покриттями в 10% розчині оцтової кислоти, 1,5% розчині адипінової кислоти, 15% розчині нітратної кислоти показали (рис.5.34,5.35), що найбільшу швидкість корозії сталь У8А проявляє у розчині нітратної кислоти, при чому можливими катодними реакціями є, як відомо [175], відновлення молекул або іонів кислоти HNO_3 та виділення водню.



1 — 1,5% $C_6H_{10}O_4$ 2 — 10% CH_3COOH 3 — 15% HNO_3

Рис. 5.34 – Електрохімічна поведінка сталі У8А в різних агресивних середовищах



1 — 1,5% $C_6H_{10}O_4$ 2 — 10% CH_3COOH 3 — 15% HNO_3

Рис. 5.35 – Поляризаційні криві комплексного Cr-(Ti-Al) покриття в розчинах різних кислот

Процес виділення водню на сталі У8А без покриття та сталі У8А із Cr-(Ti-Al) покриттям у розчинах кислот описується рівнянням Тафеля. Нанесення Cr-(Ti-Al) дифузійних покриттів призводить до деякого збільшення швидкості виділення водню на сталі У8А, що обумовлено низькою перенапругою водню в кислих середовищах.

Нанесення на поверхню хромованої сталі У8А титаноалітованих покриттів призводить до зменшення швидкості анодного розчинення та призводить до переходу сталі в пасивний стан. Проте на анодних поляризаційних кривих спостерігаються області перепасивації. Це може бути пов’язаним як з переходом в розчин іонів карбідоутворюючих елементів так і з виділенням кисню на поверхні металу та утворенням оксидів (рис. 5.35.)

У 1,5% розчині адипінової кислоти корозія, як і в оцтовій кислоті, перебігає зі змішаною воднево-кисневою деполяризацією. Нанесення на поверхню сталі У8А Cr-(Ti-Al) покриття згідно поляризаційних вимірювань (рис. 5.35), суттєво не впливає на перебіг катодних реакцій корозійного процесу, однак, значно гальмує швидкість анодного розчинення сталі та зміщує потенціал корозії у більш позитивному напрямку. Потенціал вільної корозії сталі з покриттям Cr-(Ti-Al) складає -0,1 В. При потенціалах більше 1,2В на анодних поляризаційних кривих, знятих у 1,5% розчині адипінової кислоти спостерігаються перегини, які свідчать про вихід сталі із пасивного стану, що обумовлено переходом в розчин легуючих елементів.

Нанесення на поверхню сталі У8А Cr-(Cr-Al) покриття згідно поляризаційних вимірювань (рис. 5.36) у 1,5% розчині адипінової кислоти, як і у випадку нанесення Cr-(Ti-A1) покриттів суттєво не впливає на перебіг катодних реакцій корозійного процесу, однак, значно гальмує швидкість анодного розчинення сталі та зміщує потенціал корозії у більш позитивному напрямку. Потенціал вільної корозії сталі з покриттям Cr(Ti-Al) складає, як зазначалось раніше -0,1 В, а з Cr(Cr-Al) покриттям +0,2 В. Таким чином, нанесення на поверхню сталі У8А Cr(Cr-Al) покриття призводить не тільки до значного гальмування швидкості анодної реакції, але й викликає зміну характеру деполяризації корозійного процесу від воднево-кисневої (яка можлива при Ест<0) до кисневої деполяризації, оскільки корозійний процес перебігає при потенціалах, більш позитивних, ніж рівноважний потенціал водневої реакції. При потенціалах більше 1,2В на анодних поляризаційних кривих, знятих у розчині адипінової кислоти спостерігаються перегини, які свідчать про вихід сталі із пасивного стану, що обумовлено переходом в розчин легуючих елементів.

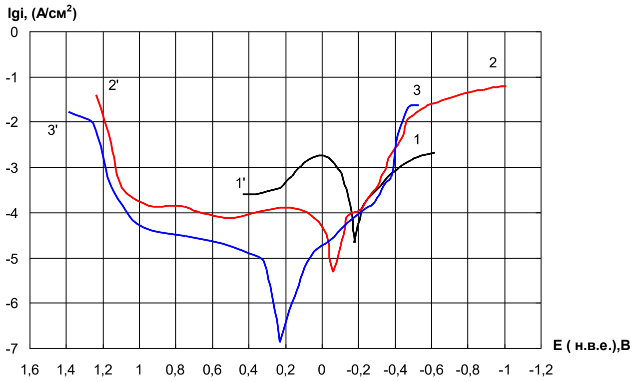


Рис 5.36 –Поляризаційні криві для досліджуваних зразків у 1,5% розчині $C_6H_{10}O_4$: 1, 1' – сталь У8А; 2, 2' – покриття Cr-(Ti-Al); 3, 3' – покриття Cr-(Cr -Al)

В розчині 15% нітратної кислоти Cr-(Ti-Al) покриття (рис.5.35, 5.37) значно гальмують швидкість корозії сталі У8А. Це обумовлено наявністю в ньому всіх трьох легуючих елементів (хрому, титану, алюмінію), яке сприяє підвищенню перенапруги виділення водню і гальмуванню анодної реакції, може полегшувати перехід сталі з покриттям в область пасивного стану.

Корозія сталі та сталі з покриттями в 15% водному розчині HNO_3 (pH1) протікає зі змішаною деполяризацією, при цьому основними реакціями якими є виділення водню (2H_3O^+ + 2e = H_2 + 2H_2O) та відновлення аніонів нітратної кислоти за реакціями ($NO_3^- + 3H^+ + 2\bar{e} = HNO_2 + 3H_2O$).

Стаціонарний потенціал сталі У8А більш від'ємний, ніж рівноважний потенціал водневого електроду, що свідчить про ймовірність виділення водню на поверхні кородуючої сталі. Окрім цього, катодними реакціями його корозійного руйнування можуть бути низка реакцій, які пов’язані поступовим відновленням нітратвмісних оксидів, такі як: $H^+ + NO_3^- + HNO_2 =$ $N_2O_4 + H_2O$, $N_2O_4 = 2NO_2$, $NO_2 + e = NO_2^-$,

$NO_2^- + H^+ = HNO_2$ [175].

Нанесення досліджених покриттів призводить до значного підвищення поляризації катодного та анодного корозійного процесу та зміщення стаціонарного потенціалу у більш позитивному напрямку (рис.5.37). Найбільший вплив на парціальні реакції його процесу виявляє покриття Cr-(Ti-Al). При цьому змінюється хід як катодних, так і анодних поляризаційних кривих. Потенціал сталі У8А з Cr-(Ti-Al) покриттям виявляється більш позитивним, ніж потенціал водневого електроду, що свідчить про неможливість протікання реакції виділення водню, і тільки при значних поляризація спостерігається лінійна тафелева залежність процесу виділення водню. Анодне розчинення сталі з покриттями поблизу стаціонарних потенціалів протікає в активному стані, але при подальшій поляризації спостерігається перехід в область нестійкого пасивного стану і вихід з нього при значних поляризаціях.

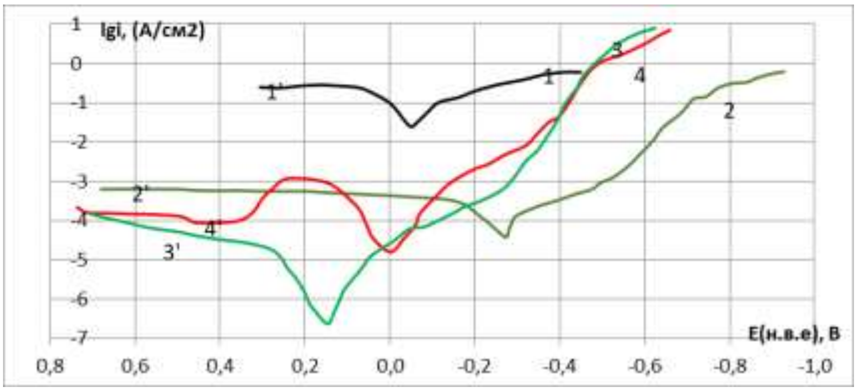


Рисунок 5. 37 - Поляризаційні криві зняті на сталі У8А та сталі з дифузійними покриттями у 15% водному розчині HNO_3: 1,1' – вихідна сталь У8А, 2,2' – Al-покриття 3, 3' – покриття Cr-(Ti-Al), 4, 4' - покриття Cr-(Cr-Al)

Зсув потенціалу електроду у більш позитивному напрямку до 0,2 В, який супроводжуються відновленням аніонів, може призводити до утворення на поверхні зразка важкорозчинних сполук сталі, хрому та титану і гальмування катодної та анодної реакції корозійного процесу.

Анодне розчинення алюмінію при цьому потенціалі також повинно супроводжуватись утворенням важкорозчинних гідроксидів і пасивацією металу. Із аналізу діаграм Пурбе витікає, що у перший період корозійних випробовувань процес розчинення алюмінію може протікати за реакцією Al

$= Al^{3+} + e$, але накопичення іонів алюмінію з часом у розчині та пасивуюча дія оксидів хрому та титану призводить до гальмування його анодного розчинення, яке буде супроводжуватись утворення важкорозчинної сполуки $Al(OH)_3$: $2Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+$. Таким чином, висока захисна дія багатокомпонентних Cr(Ti-Al) покриттів у 15% розчині HNO_3 обумовлена процесом відновленням аніонів нітратної кислоти, який призводить до переходу сталі з покриттям в область більш позитивних стаціонарних потенціалів, утворенням на його поверхні важкорозчинних гідроксидів хрому та алюмінію.

5.6.3.Хімічний склад Cr-(Ti-A1) дифузійних покриттів після корозії в 10% розчині оцтової кислот, 1,5% розчині адипінової кислоти, 15% розчині нітратної кислоти

Мікроструктурним аналізом встановлено, що внаслідок корозійної дії 1,5% розчину адипінової кислоти руйнування покриття (покр.№11, табл.4.2) відбувається нерівномірно, але суттєвому пошкодженню піддається лише поверхневий шар, що представлений у вигляді інтерметалідів, шар, який складається з карбідів хрому та титану залишається незмінним та зберігає сталь від корозійного руйнування (рис. 5.38). В даному випадку можна судити про захисні властивості бар'єрного шару. Мікрорентгеноспектральним аналізом визначена зміна хімічного складу по перерізу покриття Cr-(Ti-Al) після корозії в 1,5% розчину адипінової кислоти (таблиці 5.12).

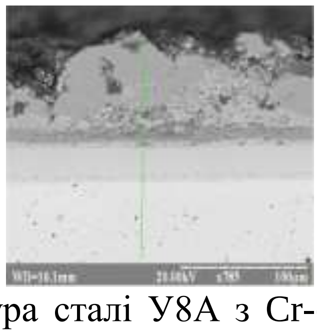


Рис. 5.38 – Мікроструктура сталі У8А з Cr-(Ti-Al) покриттям після корозії в 1,5% розчині адипіновій кислоті

Таблиця 5.12 – Хімічний склад Cr-(Ti-Al) покриття після корозії в 1,5% розчині адипінової кислоти

Точка Вимірювання	Вміст елементів, %мас.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Al	16,33	13,78	11,1	9,22	3,85	0,08	0	0,02	0,06	0	0,04	0,07
Ti	79,14	71,43	61,83	49,22	87,94	0,04	0,09	0	0,01	0	0,01	0,03
Cr	3,6	12,42	21,63	31,09	0,72	87,03	56,01	0,73	0,15	0,04	0,01	0
Fe	0,82	2,22	5,16	9,77	6,74	12,63	43,78	98,9	99,4	99,7	99,7	99,6

При порівнянні хімічного складу комплексного Cr-(Ti-Al) у вихідному стані (покр.№11, табл.4.2) та після корозії в 1,5 % розчині адипінової кислоти встановлено, що відбувається зменшення кількості хрому з 28,74 мас% до 3,6 мас% та майже повне розчинення заліза (0,82%мас.). При цьому спостерігається збільшення масового вмісту титану до 79,14 мас% та алюмінію з 10,9 до 16,33 мас%. Зміна кількості елементів в покритті внаслідок дії кислоти наведена на рис 5.39

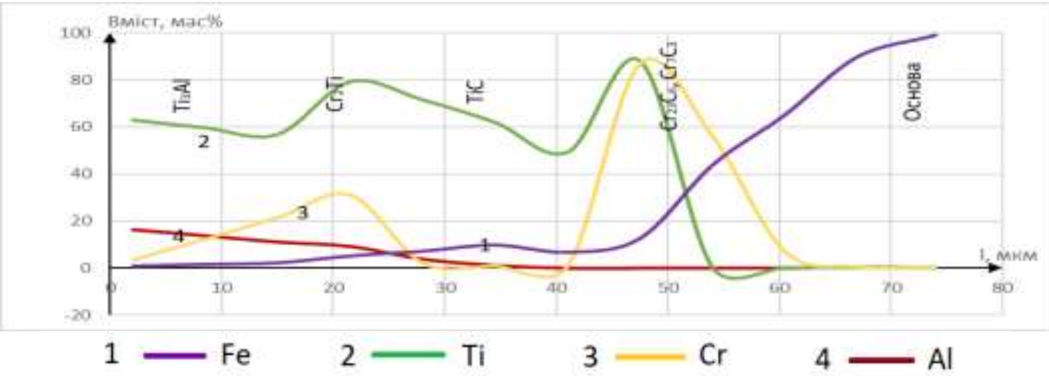


Рис. 5.39 – Зміна хімічного складу елементів по товщині Cr-(Ti-Al) покриття після корозіі 1,5% розчині адипінової кислоти

Після 96 годин корозійних випробувань у 10% розчині оцтової кислоти згідно з результатами мікроструктурного, мікрорентгеноспектрального аналізу, що наведені в табл. 5.13, встановлено (рис. 5.40, рис. 5.41), що у поверхневому шарі покриття у зоні інтерметалідів відбувається утворення окремих включень, що відповідають фазі з підвищеним вмістом кисню та Al

(20,78 мас%). Крім того, спостерігається деяке зменшення кількості Cr з 28,74 до 22,84% мас, а також зменшення кількості Fe до 6,14мас%, саме це і призводить до збільшення відсоткового вмісту алюмінію та титану.

Мікрорентгеностпектральним аналізом встановлено, що після корозійних випробувань в розчині 10% оцтової кислоти руйнування Cr(Ti-Al) покриття відбувається тільки руйнування лише поверхневого шару на основі інтерметаліду $AlTi_3$. Карбіди титану TiC, хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ при цьому залишаються без видимих пошкоджень, виконуючі бар'єрні функції та перешкоджають руйнуванню сталі У8А.

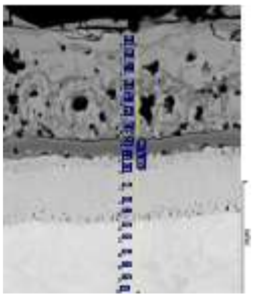


Рис. 5.40 –Мікроструктура Cr-(Ti-Al) сталі У8А після корозії в 10% розчині оцтової кислоти

Таблиця 5.13– Хімічний склад Cr-(Ti-Al) покриття після корозії в 10%розчині оцтової кислоти.

Точка вимірювання	Вміст елементів, %мас.			
	Al	Ti	Cr	Fe
7	0,93	0	41,67	44,84
8	0,05	0	45	42,89
9	0	0,36	54,55	31,89
10	0,1	0,81	63,57	23,81
11	0	13,6	63,18	9,47
12	0,16	80,61	0,9	0,36
13	14,27	34,32	45,48	1,93
14	18,17	41,62	28,2	6,85
15	17,81	58,55	13,9	4,12
16	17,69	53,09	16,93	4,54
17	20,1	46,79	23,63	6,11
18	19,87	50	21	5,45
19	20,78	46,56	22,84	6,14

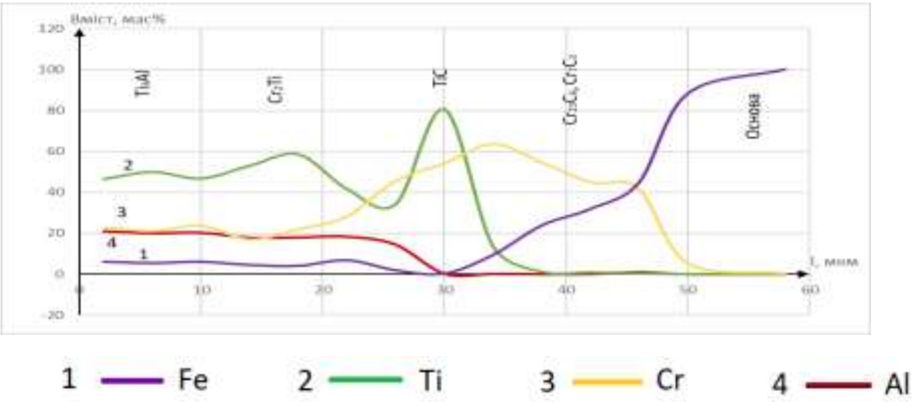


Рис. 5.41 – Зміна хімічного складу елементів по товщині Cr-(Ti-Al) покриття після корозії в 10% розчині оцтової кислоти

Таким чином, відповідно до даних мікрорентгеноспектрального аналізу у розчині 10% оцтової кислоти корозійну стійкість забезпечують титан та алюміній, які входять до складу інтерметалідів, що розташовані на поверхні покриттів. Шар на основі карбідів хрому при цьому виконує бар'єрні функції, перешкоджаючи потраплянню кисню, який є у розчині кислоти, в матеріал підкладки. При корозії комплексного Cr-(Ti-Al) покриття в 15% нітратній кислоті відбувається суттєве руйнування поверхні виробу, при цьому відповідно до результатів мікрорентгеностпектрального аналізу внаслідок дії агресивного середовища відбувається значне зменшення вмісту титану (на ≈50 мас%) та алюмінію (майже до 0 мас%) в поверхневому шарі на основі інтерметалідів (табл.5.14, рис.5.42). Зміна кількості елементів в шарах на основі карбідів хрому Cr_7C_3 та $Cr_{23}C_6$ відбувається несуттєво.

Таблиця 5.14 – Хімічний склад Cr-(Ti-Al) покриття після корозії в 15%розчині нітратної кислоти

Точка вимірювань	Вміст елементів, % мас.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al	0	0	0	0	0,09	0,34	19,98	0,56	0
Ti	0	0,01	0,01	0,01	0,04	0,13	2,12	0	0
Cr	89,78	88,69	91,25	61,79	74,05	34,27	40,84	0,33	0
Fe	10,22	11,29	8,74	38,2	25,82	65,07	37,47	99,11	100

Відповідно до даних мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що в результаті корозійної дії 15% розчину нітратної кислоти, титан та алюміній нестійкі та розчиняються, але хром навпаки є корозійностійким.

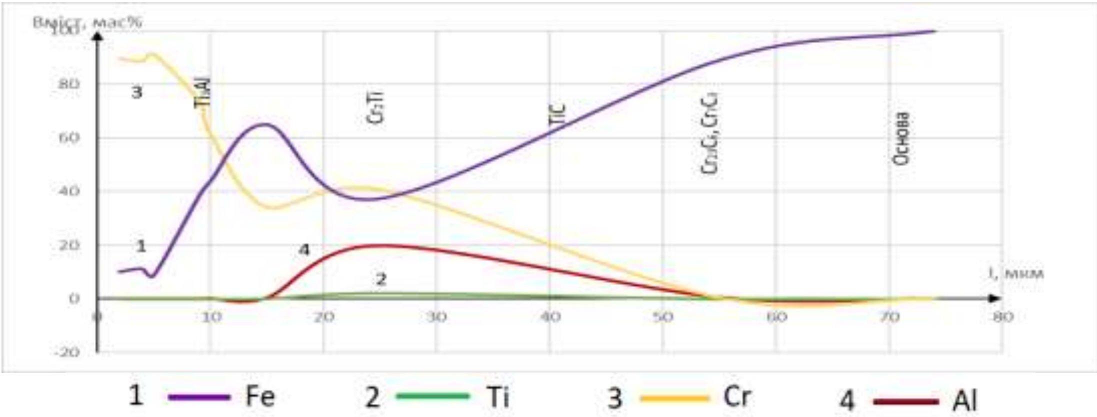


Рис. 5.42 – Зміна хімічного складу елементів по перерізу Cr-(Ti-Al) покриття при корозійної дії 15% нітратної кислоти

Селективне розчинення елементів Cr-(Ti-Al) Cr-(Cr-Al) покриттів в розчинах досліджуваних кислот підтверджуються результатами досліджень їх електрохімічної поведінки (табл. 5.15, 5.16, 5.17)

Таблиця 5.15 – Результати поляризаційних досліджень в розчині 10% оцтової кислоти

Покриття	E_c, В	i_c, А/см^2	$i_{c\,(Cr)}$, А/см^2	$i_{c\,(Ti)}$, А/см^2	$i_{c\,(Al)}$, А/см^2	$i_{c\,(ст)}$, [А/см^2]
Cr-(Cr-Al)	-0,07	$1{,}66\cdot10^{-5}$	$4{,}17\cdot10^{-4}$	-	$3{,}8\cdot10^{-5}$	$6{,}02\cdot10^{-3}$
Cr-(Ti-Al)	-0,03	$1{,}12\cdot10^{-5}$	$6{,}17\cdot10^{-4}$	$5{,}62\cdot10^{-6}$	$5{,}37\cdot10^{-5}$	$3{,}89\cdot10^{-3}$

Примітка: $i_{a(Cr)}$, $i_{a(Ti)}$, $i_{a(ст)}$, $i_{a(Al)}$ -густини струму анодного розчинення металів при E_c – потенціал корозії покриття.

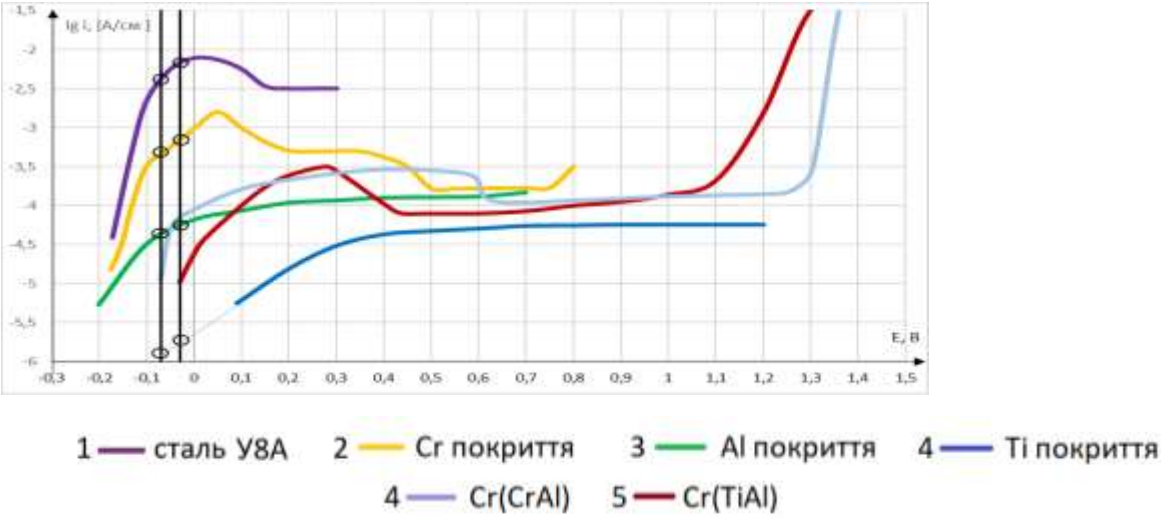


Рис 5.43 – Анодні поляризаційні криві покриттів та металів в розчині 10% оцтової кислоти

Таблиця 5.16 – Результати поляризаційних досліджень в розчині 1,5% адипінової кислоти

Покриття	E_c, В	i_c, А/см^2	$i_{c\,(Cr)}$, А/см^2	$i_{c\,(Ti)}$, А/см^2	$i_{c\,(Al)}$, А/см^2	$i_{c\,(ст)}$, [А/см^2]
Cr(CrAl)	0,205	$1{,}9\cdot10^{-7}$	$1{,}7\cdot10^{-4}$	-	$4{,}11\cdot10^{-5}$	$3{,}3\cdot10^{-4}$
Cr(TiAl)	-0,14	$5{,}4\cdot10^{-6}$	$1{,}6\cdot10^{-7}$	$1{,}5\cdot10^{-6}$	$2{,}52\cdot10^{-5}$	$3{,}2\cdot10^{-4}$

Примітка: $i_{a(Cr)}$, $i_{a(Ti)}$, $i_{a(ст)}$, $i_{a(Al)}$ -густини струму анодного розчинення металів при E_c – потенціал корозії покриття.

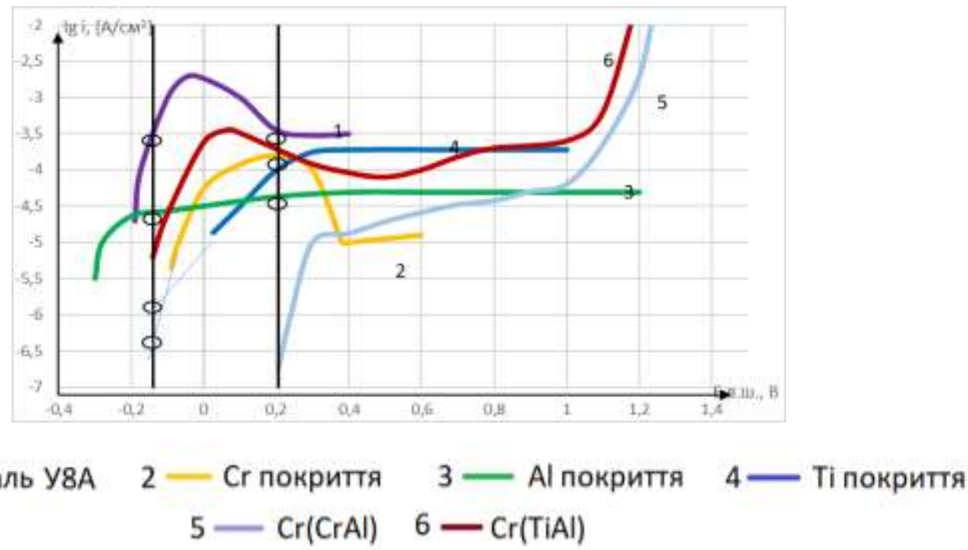


Рис. 5.44 – Анодні поляризаційні криві покриттів і металів в розчині 1,5% адипіновій кислоті

Таблиця 5.17 – Результати поляризаційних досліджень в розчині 15% нітратної кислоти

Покриття	E_c, В	i_c, А/см^2	$i_{c\ (Ti)}$, А/см^2	$i_{c\ (Al)}$, А/см^2	$i_{c\ (ст)}$, [А/см^2]
Cr(CrAl)	0,01	$2{,}0\cdot10^{-5}$	-	$7{,}0\cdot10^{-4}$	$8{,}1\cdot10^{-1}$
Cr(TiAl)	0,14	$2{,}5\cdot10^{-7}$	$2{,}5\cdot10^{-5}$	$7{,}1\cdot10^{-4}$	$9{,}0\cdot10^{-1}$

Примітка: $i_{a(Cr)}$, $i_{a(Ti)}$, $i_{a(ст)}$, $i_{a(Al)}$ -густини струму анодного розчинення металів при E_c – потенціал корозії покриття.

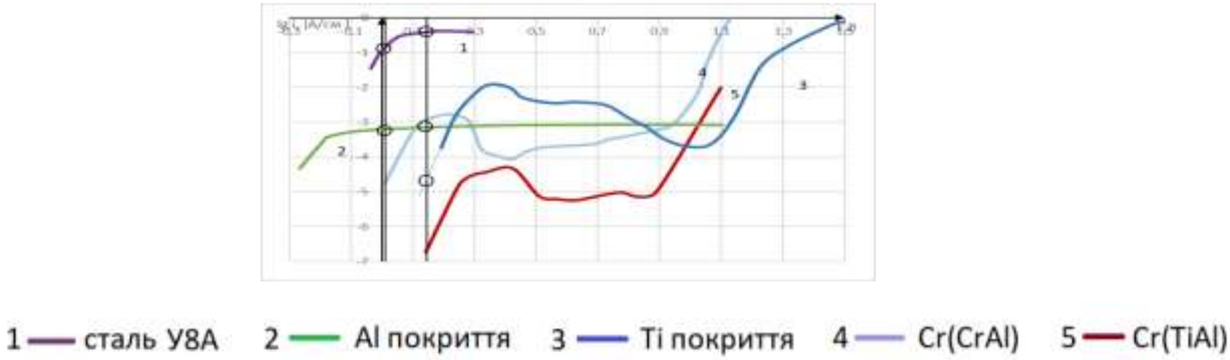
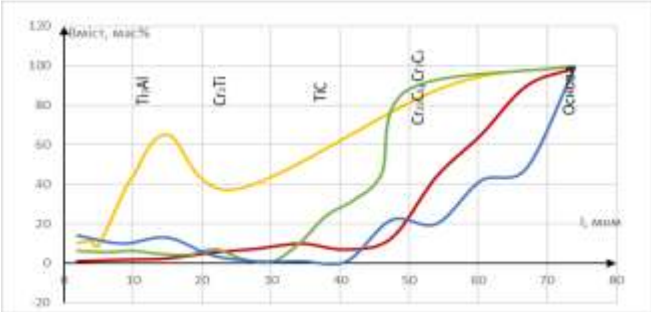


Рис. 5.44 – Анодні поляризаційні криві покриттів та металів в розчині 15% нітратній кислоті

Аналіз зміни хімічного складу комплексних Cr-(Ti-Al) наведено на рис. 5.45-5.48.

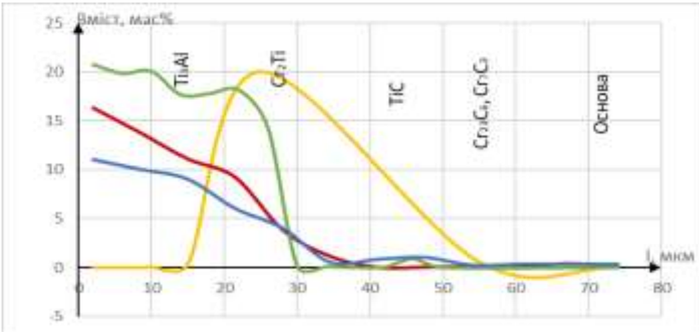
Залізо. Проаналізувавши зміну масової частки заліза в комплексному Cr-(Ti-Al) покритті після проведення корозійних випробувань в різних розчинах кислот встановлено (рис 5.45), що на межі поділу покриття-середовище кількість заліза порівняно з вихідним складом дещо зменшилась. Від поверхні покриття до глибини 50,0 мкм поверхні масовий відсоток заліза після корозійних випробувань в 1,5% розчині адипінової кислоти та в 10% розчині оцтової кислоти зменшився. Але в розчині 15 % азотної кислоти вміст заліза збільшився. Після 30,0-40,0 мкм спостерігається збільшення його вмісту у всіх розчинах кислот. У фазі, що відповідає шару карбідів хрому вміст заліза збільшується по всій товщині аж до основи у всіх розчинах кислот, при чому збільшення вмісту починається з 45,0 мкм покриття.



1 — 15% HNO_3 2 — 1,5% $C_6H_{10}O_4$ 3 — 10% CH_3COOH 4 — Вихідне покриття

Рис. 5.45 – Зміна вмісту заліза в Cr-(Ti-Al) покритті (від поверхні до основи) після корозійних випробувань у різних кислотах

Алюміній. У зоні інтерметалідів спостерігається різна поведінка алюмінію в розчинах різних кислот (рис. 5.46). В 1,5% адипіновій та 10% оцтовій кислотах відсотковий зміст алюмінію в покритті на поверхні збільшується, така ж сама поведінка елементу спостерігається по всій глибині покриття.



1 — 15% HNO_3 2 — 1,5% $C_6H_{10}O_4$ 3 — 10% CH_3COOH 4 — Вихідне покриття

Рис. 5.46 – Зміна вмісту алюмінію в Cr-(Ti-Al) покритті (від поверхні до основи) після корозійних випробувань у різних кислотах

Що стосується кількісного вмісту алюмінію після дії 15 % розчину азотної кислоти, то до 15,0 мкм від межі поділу він повністю розчиняється, але після 20,0 мкм вглиб покриття спостерігається його максимум, що можна пояснити дифузійними обмеженнями в пливці, які виникають внаслідок розчинення алюмінію локально вглиб металу, що уповільнюють відтік металу в розчин. На глибині, де знаходиться максимум вмісту можливо перехід в пасивний стан, тобто утворення оксидної плівки.

Хром. Поведінка хрому в розчинах 1,5% адипінової та 10% оцтової кислот описується зменшенням процентного вмісту елементу на межі поділу, на глибині 30,0-40,0 мкм спостерігається, так само як і у вихідному покриті, зменшення вмісту хрому в карбіді титану. Ближче до основи характерних змін в кількісному вмісті хрому не спостерігається (рис.5.47).

В нітратній кислоті спостерігаємо іншу картину зміни вмісту хрому (рис.5.47). На поверхні, порівняно з вихідним станом, маємо суттєве збільшення масового відсотку елемента, з поступовим його зменшенням по глибині покриття. Можливо при дії азотної кислоти на поверхні хрому відбувається утворення нерозчинної пасивної плівки, що запобігає розчиненню металу.

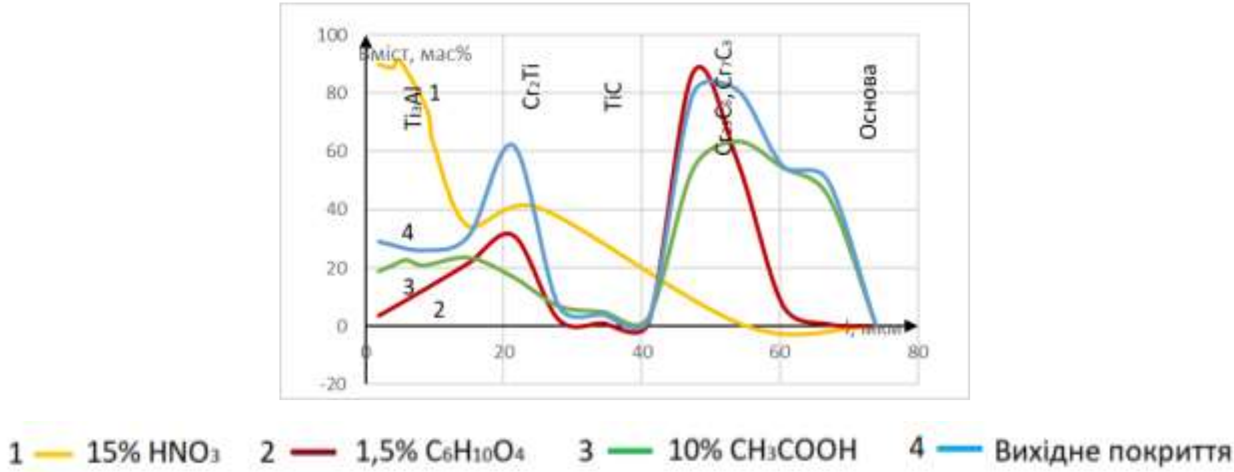


Рис. 5.47 – Зміна вмісту хрома в Cr-(Ti-Al) покритті (від поверхні до основи) після корозійних випробувань у різних кислотах

Титан. Після оцінки зміни вмісту титана в Cr-(Ti-Al) покриті після корозійних випробувань в агресивних розчинах досліджуваних кислот спостерігаємо, що в розчинах органічних кислот, а саме в 1,5% адипіновій та 10% оцтовій кислотах відбувається збільшення його кількості на 10 мас% та на 3 мас% відповідно на поверхні зразка, з 25,0 титану мкм відбувається зменшення кількості порівняно з вихідним станом на 5,0 та на 10,0 мас% (рис 5.48).

Визначено, що в 15% розчині нітратної кислоти титан не стійкий і відбувається майже повне його розчинення по всій глибині Cr-(Ti-Al) покриття.

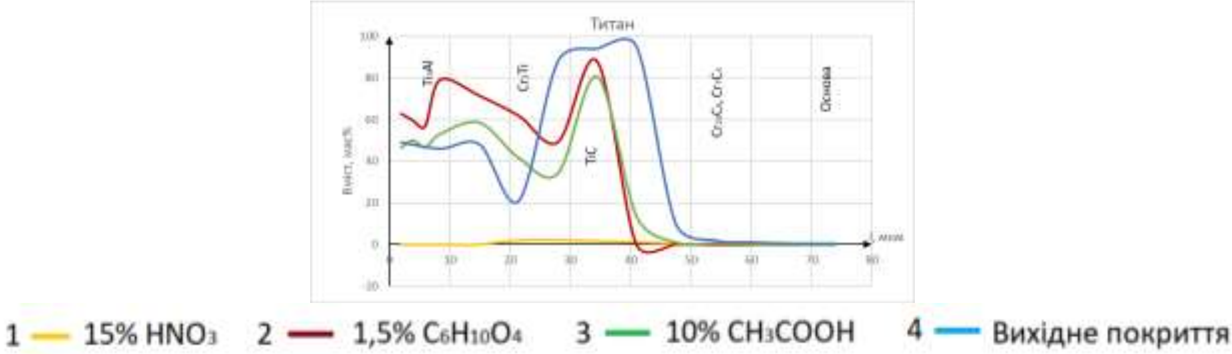


Рис. 5.48 – Зміна вмісту титана в Cr-(Ti-Al) покритті (від поверхні до основи) після корозійних випробувань у різних кислотах

Таким чином в розчині оцтової кислоти в зоні інтерметалідів спостерігається збільшення масового відсотку алюмінію з 10,9% до 21,0%, практично незмінний складом титану, але зменшення кількості хрому та заліза. В другій зоні на основі Cr_2Ti та TiC відбувається зменшення алюмінію, незначне зменшення титану та подальше зменшення хрому та заліза. У зоні, в якій знаходиться бар’єрний шар карбіду хрому немає алюмінію та титану, окрім того, спостерігається збільшення відсотку заліза.

В розчині адипінової кислоти в першій зоні (зоні інтерметалідів) відбувається збільшення масового відсотку алюмінію з 10,9% до 15,1%, та рухаючись вглиб покриття вміст алюмінію знижується, в зоні карбідів хрому його зовсім немає. Масовий відсоток хрому зменшується у порівнянні з вихідним станом, а внаслідок перерозподілу елементів вміст титану збільшується при практично незмінному відсотку заліза. У другій зоні покриття алюміній розчинився, а вміст хрому та титану не змінився. При цьому, переважно, спостерігаємо розчинення хрому та заліза.

При аналізі хімічного складу покриття після корозії в 15%розчині нітратній кислоті визначено, що збільшився вміст хрому, практично повністю розчинився титан, відбувається стрибкоподібна поведінка алюмінію, що можна пояснити дифузійними обмеженнями.

Таким чином, з наведених даних встановлено, що титан та алюміній проявляють стійкість в оцтовій та адипіновій кислотах, але кородують в азотній. Хром нестійкий в органічних кислотах, але в азотній проявляє високу захисну дію. Залізо нестійке у всіх розчинах кислот, про що і свідчить зменшення його вмісту.

5.6.4 Вплив часу корозійних випробувань на корозійну стійкість сталі У8А та сталі У8А з комплексними Cr-(Ti-A1) покриттями.

Корозійна стійкість сталі У8А та сталі з дифузійним покриттям також суттєво залежить від часу випробувань, при цьому часові залежності швидкості корозії багато в чому визначаються природою агресивного середовища (рис. 5.49, табл.5.18,5.19).

В розчині азотної кислот спостерігається зростання швидкості корозії сталі У8А з часом випробування, що, мабуть, пов’язано з розвитком поверхні кородуючого металу та накопиченням на ній домішок, які полегшують реакцію катодного виділення водню. В інших середовищах (окрім насиченого розчину адипінової кислоти) швидкість корозії сталі протягом перших 100 годин корозійних випробувань монотонно зменшується до встановлення постійного значення, яке залишається незмінним протягом наступних 400 годин випробування.

Такий характер зміни швидкості корозії від часу обумовлений накопиченням на поверхні кородуючого металу важкорозчинних продуктів корозії, які блокують поверхню зразка та утруднюють протікання корозійного процесу.

Таблиця 5.18– Корозійна стійкість сталі У8А у водних агресивних середовищах

Середовище	τ, год	Δm, г	Км, г/(м2·год)	ic, А/см2
15% HNO3	6	4,28315	1456,863	1,39E-01
	48	5,88565	280,332	2,68E-02
10% CH3COOH	48	0,34390	11,501	1,10E-03
	69	0,46620	10,934	1,05E-03
	72	0,47760	10,822	1,04E-03
	93	0,58710	10,300	9,86E-04
	114	0,67815	9,745	9,33E-04
	144	0,81660	9,290	8,89E-04
	236	1,28800	9,200	8,81E-04
	264	1,43085	9,192	8,80E-04
	386	2,07130	9,250	8,85E-04
	406	2,20040	9,400	9,00E-04
1,5% $C_6H_{10}O_4$	48	0,01350	0,470	4,50E-05
	69	0,01835	0,445	4,26E-05
	72	0,01900	0,441	4,22E-05
	93	0,02335	0,420	4,02E-05
	114	0,02725	0,400	3,83E-05
	144	0,03370	0,391	3,75E-05
	264	0,07420	0,470	4,50E-05
	386	0,14050	0,614	5,88E-05
	406	0,15220	0,635	6,08E-05
	552	0,25230	0,778	7,44E-05
H2O тех.	48	0,00215	0,073	6,99E-06
	69	0,00285	0,067	6,45E-06
	72	0,00295	0,067	6,40E-06
	93	0,00355	0,062	5,96E-06
	114	0,00400	0,057	5,48E-06
	144	0,00465	0,053	5,04E-06
	236	0,00735	0,051	4,86E-06
	264	0,00820	0,051	4,85E-06
	386	0,01225	0,052	4,96E-06
	406	0,01295	0,052	4,98E-06
	552	0,01800	0,053	5,09E-06
10% Na2CO3	48	0,00020	0,007	6,78E-07
	69	0,00025	0,006	5,90E-07
	72	0,00025	0,006	5,65E-07
	93	0,00030	0,005	5,25E-07
	114	0,00030	0,004	4,29E-07
	144	0,00030	0,004	3,39E-07
	236	0,00045	0,003	3,10E-07
	264	0,00050	0,003	3,08E-07
	386	0,00065	0,003	2,74E-07
	406	0,00065	0,003	2,61E-07
	552	0,00085	0,003	2,51E-07

Таблиця 5.19 – Корозійна стійкість Cr-(Ti-Al) покриттів у водних агресивних середовищах

Середовище	τ, год	Δm, г	Км, г/(м2·год)	ic, А/см2	γ	Z, %
15% HNO3	24	0,00080	0,055	5,29E-06	-	-
	48	0,00910	0,314	3,01E-05	891,463	99,89
	69	0,02330	0,560	5,36E-05	-	-
	72	0,02560	0,590	5,64E-05	-	-
	76	0,02930	0,639	6,12E-05	-	-
	93	0,04375	0,780	7,47E-05	-	-
	114	0,05785	0,870	8,33E-05	-	-
	144	0,05820	0,693	6,63E-05	-	-
	264	0,05865	0,385	3,68E-05	-	-
	386	0,05895	0,265	2,53E-05	-	-
	406	0,05910	0,252	2,41E-05	-	-
10% CH3COOH	24	0,00493	0,341	3,26E-05	-	-
	48	0,00860	0,297	2,84E-05	38,698	97,42
	69	0,00875	0,210	2,01E-05	51,980	98,08
	72	0,00885	0,204	1,95E-05	53,081	98,12
	93	0,00935	0,167	1,60E-05	61,762	98,38
	114	0,01030	0,150	1,43E-05	65,027	98,46
	144	0,01450	0,167	1,60E-05	55,622	98,20
	236	0,04985	0,350	3,35E-05	26,259	96,19
	386	0,12300	0,533	5,10E-05	17,355	94,24
	406	0,24540	1,015	9,72E-05	9,259	89,20
1,5% $C_6H_{10}O_4$	24	0,00540	0,380	3,63E-05	-	-
	48	0,00545	0,192	1,83E-05	2,456	59,29
	69	0,00555	0,136	1,30E-05	3,279	69,50
	72	0,00570	0,134	1,28E-05	3,305	69,75
	93	0,00590	0,107	1,02E-05	3,924	74,52
	114	0,00605	0,090	8,57E-06	4,466	77,61
	144	0,00610	0,071	6,84E-06	5,478	81,75
	236	0,00620	0,044	4,24E-06	10,044	90,04
	406	0,00640	0,027	2,55E-06	23,882	95,81
	552	0,00660	0,020	1,93E-06	38,554	97,41
H2O тех.	24	0,00040	0,028	2,69E-06	-	-
	48	0,00050	0,018	1,68E-06	4,159	75,96
	69	0,00055	0,013	1,29E-06	5,012	80,05
	114	0,00070	0,010	9,91E-07	5,527	81,91
	144	0,00075	0,009	8,41E-07	5,997	83,32
	236	0,00095	0,007	6,50E-07	7,483	86,64
	406	0,00120	0,005	4,77E-07	10,438	90,42
	552	0,00160	0,005	4,68E-07	10,881	90,81
10% Na2CO3	24	0,00085	0,059	5,67E-06	-	-
	48	0,00085	0,030	2,84E-06	0,239	
	69	0,00085	0,021	1,97E-06	0,299	
	114	0,00090	0,013	1,26E-06	0,339	
	144	0,00095	0,011	1,06E-06	0,321	
	236	0,00100	0,007	6,78E-07	0,458	
	386	0,00140	0,006	5,81E-07	0,472	
	406	0,00145	0,006	5,72E-07	0,456	
	552	0,00180	0,005	5,22E-07	0,480	

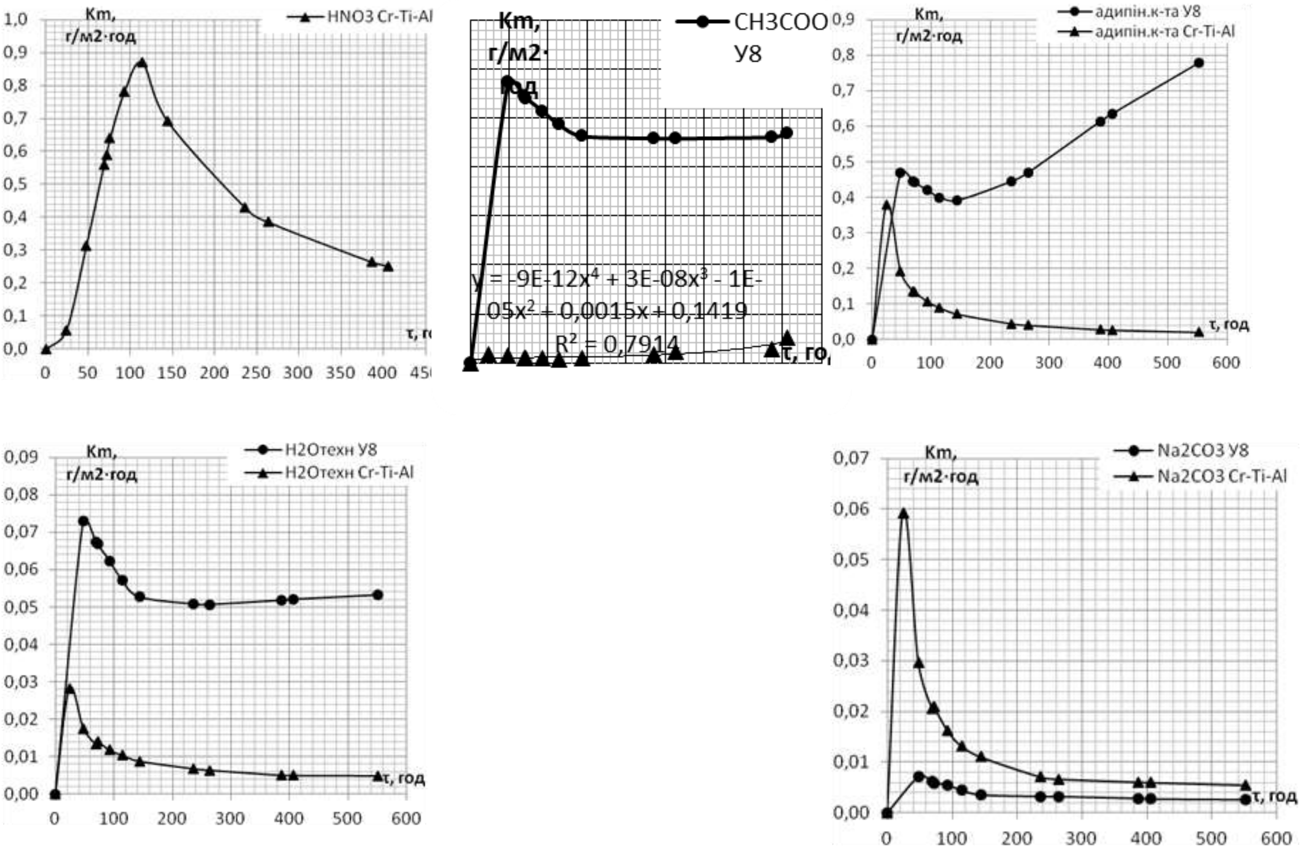


Рис. 5.49 – Корозійна стійкість сталі У8А та в Cr-(Ti-Al) покриттів в залежності від часу випробувань

Аналогічне зменшення з часом випробування (до 100 годин) швидкості корозії сталі спостерігається й для адипінової кислоти, але згодом, при більш тривалих дослідженнях, швидкість корозії сталі зростає, що пояснюється розвитком поверхні кородуючого металу.

У більшості розчинів характер залежності швидкості корозії у часі для Cr-(Ti-Al) покриттів майже такий самий як і для необроблюваної сталі. Це дозволяє зробити припущення про те, що основну роль у корозійному процесі відіграє протікання реакції розчинення сталі через пори та дефекти, які існують в дифузійному покритті.

У розчині адипінової кислоти для покриттів, на відміну від необроблюваної сталі, після 200 годин випробувань спостерігається самогальмування корозійного процесу за рахунок накопичення у порах покриття продуктів корозії.

Таким чином, отримані в Cr-(Ti-Al) покриття виявляють хороші захисні властивості при корозії сталі У8А в різних промислово важливих агресивних середовищах, що обумовлено захисною дією елементів (Cr, Ti, Al).

Деяке прискорення процесу корозії у розчині соди зумовлено наявністю у поверхневих шарах покриття алюмінію, який в силу своєї амфотерної природи розчиняється у лужному середовищі (pH 12). З часом після видалення алюмінію стимулююча дія покриття зупиняється (рис.5.50), що обумовлено стійкістю в соді таких складових елементів покриття, як хром та титан.

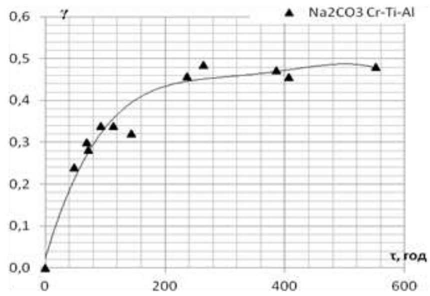


Рис. 5.50 – Корозійна стійкість хромотитаноалітованих покриттів у розчині 10% соди

У розчині азотної кислоти утворюється пасивна плівка за участю хрому та титану, у розчинах оцтової та адипінової кислот, воді та соді рівномірно руйнується поверхневий шар покриття (рис.5.51).

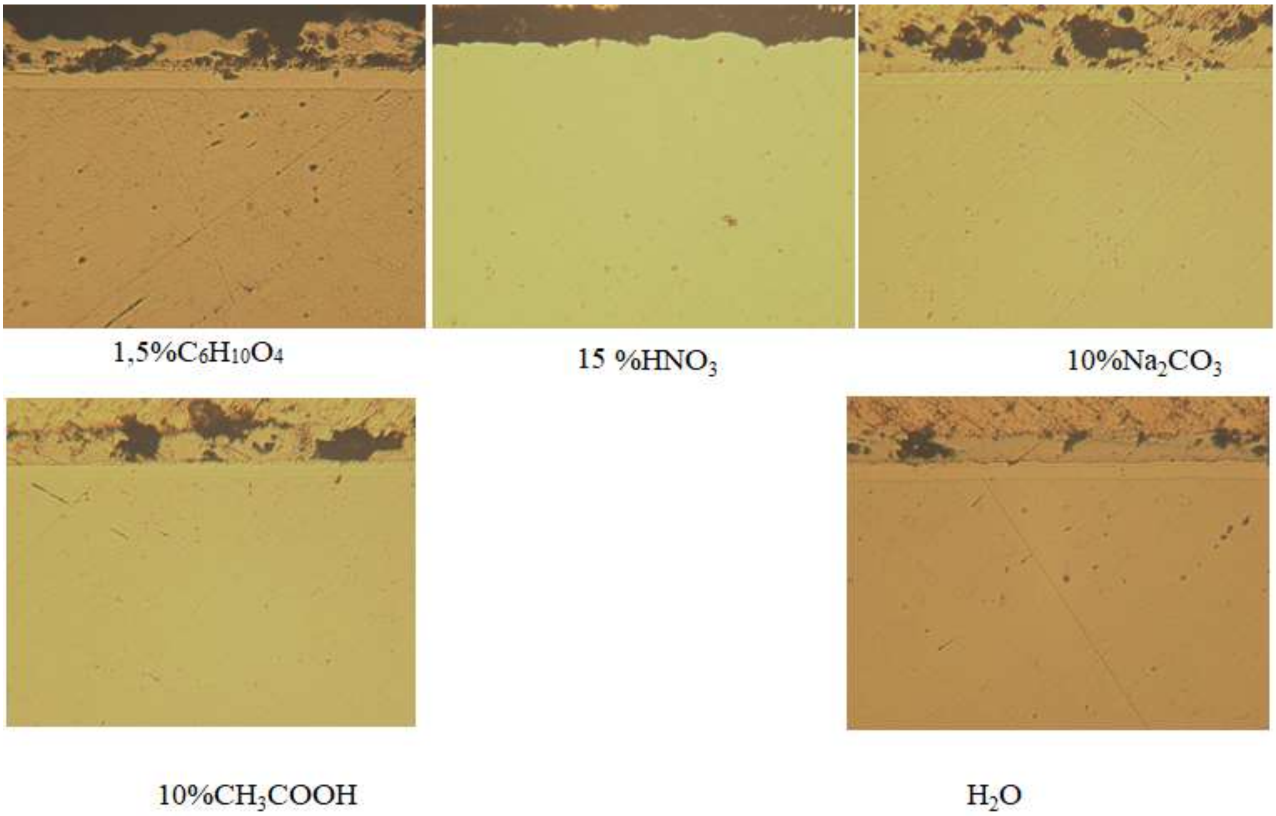


Рис. 5.51- Мікроструктури сталі У8А з в Cr-(Ti-Al) після корозії в різних агресивних середовищах.

Таким чином, корозійна стійкість сталі У8А та сталі з покр.№11 суттєво залежить від часу випробувань, при цьому часові залежності швидкості корозії багато в чому визначаються природою агресивного середовища.

В розчині азотної кислот спостерігається зростання швидкості корозії сталі У8А з часом випробування, що, мабуть, пов’язано з розвитком поверхні кородуючого металу та накопиченням на ній домішок, які полегшують реакцію катодного виділення водню. В інших середовищах (окрім насиченого розчину адипінової кислоти) швидкість корозії сталі протягом перших 100 годин корозійних випробувань монотонно зменшується до встановлення постійного значення, яке залишається незмінним протягом наступних 400 годин випробування.

5.6.5. Корозійна стійкість хромоалітованого титанового сплаву ВТ6

В роботі була досліджена корозійна стійкість сплаву ВТ6 у вихідному стані та з нанесеними комплексними дифузійними хромоалітованими покриттями (покр.№14, розділ 4) в промислово важливих агресивних середовищах [175, 282], а саме: 1,5% адипінова, 10% щавлева, 15% оцтова, 5% сульфатна і 40% нітратна кислоти й 3 та 35% розчини перекису водню. Такий вибір був обмовлений тим, що титан має невисоку корозійну стійкість в цих середовищах, а дифузійні покриття вказаного типу можуть виявити захисні властивості.

Корозійна стійкість сплаву ВТ6 у відповідності з літературними даними [55] найбільша у розчинах органічних кислот, декілька менша у розчинах перекису водню й низька у розчині сульфатної кислоти. За винятком нітратної кислоти у такому ж порядку здійснюється корозійна стійкість сплаву ВТ6 із дифузійними покриттями, яка підвищується при переході розчинів від сульфатної і нітратної кислот до перекису водню, щавлевої, адипінової та оцтової кислот (табл.5.21).

Така корозійна стійкість покриттів пов’язана, вірогідно, з наявністю в складі поверхневого шару 7,9-8,0% алюмінію, який має високі захисні властивості в розчинах органічних кислот й перекису водню та низьку корозійну стійкість в розчинах 5% сульфатної й 40% нітратної кислот (рис.5.53).

Хромоалітованні покриття сприяють гальмуванню корозії в розчині адипінової кислоти в 13 разів і ступінь захисту (Z) сплаву ВТ6 за їх наявності складає 92,7%.

У 35% розчині перекису водню титановий сплав ВТ6 виявився менш корозійностійким, ніж сплав з покриттям досліджуваного типу. Покриття призводять до зменшення швидкості корозії (Z = 43%). Зразки із титанового сплаву ВТ6 після випробування були вкриті чорною плівкою, розчин забарвлений в світло-зелений колір. Візуальні спостереження за експериментом наведені в табл.5.22.

Згідно даних масометричних випробувань хромоалітованне покриття гальмує також корозію титанового сплаву в 10% розчині щавлевої кислоти (Z = 50%). В 15% розчині оцтової кислоти на протязі випробувань зміна маси титанових зразків та зразків з покриттями практично не спостерігалась, що свідчить про їх високу корозійну стійкість у даному середовищі. Однак, на зразках сплаву ВТ6 без покриття після 240 годин витримки на окремих ділянках зафіксовані локальні осередки корозії. В той же час для зразків сплаву ВТ6 з покриттями спостерігалася найменша зміна маси, візуальних змін поверхні не спостерігалось. В 40% розчині нітратної кислоти сплав ВТ6 характеризується досить високою корозійною стійкістю, що пов'язано з окисною функцією іонів NO_3^-. Зміна маси зразків в цьому розчині фіксується, але зовнішніх змін виявлено не було. На зразках з покриттями зафіксовано наявність локальних осередків корозії, руйнування не рівномірне, спостерігалися значні порушення цілісності поверхні, пов'язані, можливо, з утворенням гальванічної пари основа-покриття, в якій алюміній та титан виступають анодами, а хром - катодом ($E_{Ti2+/Ti}$ = -1,63В, $E_{Al2+/Al}$ = -1,66В, $E_{Cr2+/Cr}$ = -0,74В).

Таким чином хромоалітовані покриття стимулюють корозію титанового сплаву ВТ6 в розчині нітратної кислоти за рахунок розчинення верхнього шару покриття, що містить 7,9-8,0% алюмінію та корозію самого титану.

Аніони сульфатної кислоти при цьому виступають в ролі каталізаторів анодного розчинення металів, що зумовлює низьку корозійна стійкість сплаву ВТ6 у відповідному розчині. Встановлено, що після корозії в 5% розчині сульфатної кислоти на поверхні вихідного зразка зі сплаву ВТ6 утворюється матова темна плівка, що рівномірно розташованої на поверхні зразка. Спостерігалася зміна кольору розчину сульфатної кислоти, який набув після корозії фіолетового забарвлення (табл.5.22). Покриття майже не впливають на корозійну стійкість сплаву ВТ6, при цьому спостерігається рівномірне розчинення поверхневого шару покриття. Розчин забарвлений в фіолетовий колір, поверхня має шорохуватий характер(табл.5.22).

Таблиця 5.21 – Корозійна стійкість сплаву ВТ6 та сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттям (покр.№14) у різних агресивних середовищах (час випробувань 240 годин, температура 20˚С).

Корозійне середовище	Результати досліджень			
	Матеріал	$К_м$, г/год·м^2	Коефіцієнт гальмування, γ	Ступінь захисту, Z,%
15% водний розчин оцтової кислоти CH_3COOH	ВТ6	0,0091	1,5	34
	Покриття	0,0061		
1,5% водний розчин адипінової кислоти $C_6H_{10}O4$	ВТ6	0,1426	13,75	92,7
	Покриття	0,0104		
10%водний розчин щавлевої кислоти $C_2H_2O_4$	ВТ6	0,1518	2	50
	Покриття	0,0759		
5% водний розчин сірчаної кислоти H_2SO_4	ВТ6	0,8957	Стимулює корозію	
	Покриття	0,946		
40% водний розчин нітратної кислоти HNO_3	ВТ6	0,0901	Стимулює корозію	
	Покриття	0,212		
3% водний розчин перекису водню H_2O_2	ВТ6	0,343	9,5	89,5
	Покриття	0,036		
35% водний розчин перекису водню H_2O_2	ВТ6	0,3002	1,75	43
	Покриття	0,1715		

Таблиця 5.22 - Результати візуального спостереження за зразками під час корозійних випробувань в досліджуваних агресивних середовищах.

Параметри візуального спостереження	Колір зразків ВТ6 без покриття	Колір зразків ВТ6 з покриттям	Колір розчину після корозійних випробувань покриттів	pH розчину корозійних випробувань
15% водний розчин оцтової кислоти CH_3COOH	Потемнілий	Без змін	Без змін	-
1,5% водний розчин адипінової кислоти $C_6H_{10}O_4$	Без змін	Без змін	Без змін	3
10% водний розчин щавлевої кислоти $C_2H_2O_4$	Матовий	Без змін	Бурий	1
5% водний розчин H_2SO_4	Матовий, темний	Без змін	Фіолетовий	2
40% водний розчин HNO_3	Без змін	Без змін	Без змін	1
3% водний розчин перекису водню H_2O_2	Потемнілий	Потемнілий	Зеленого відтінку	6
35% водний розчин перекису водню H_2O_2	Чорний	Потемнілий	Зеленого відтінку	4

Узагальнені результати корозійних випробувань в досліджуваних агресивних середовищах наведені у вигляді гістограми (рис.5.52)

Рис. 5.52 – Гістограма значень коефіцієнтів гальмування швидкостей корозії титанового сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями в різних агресивних середовищах.

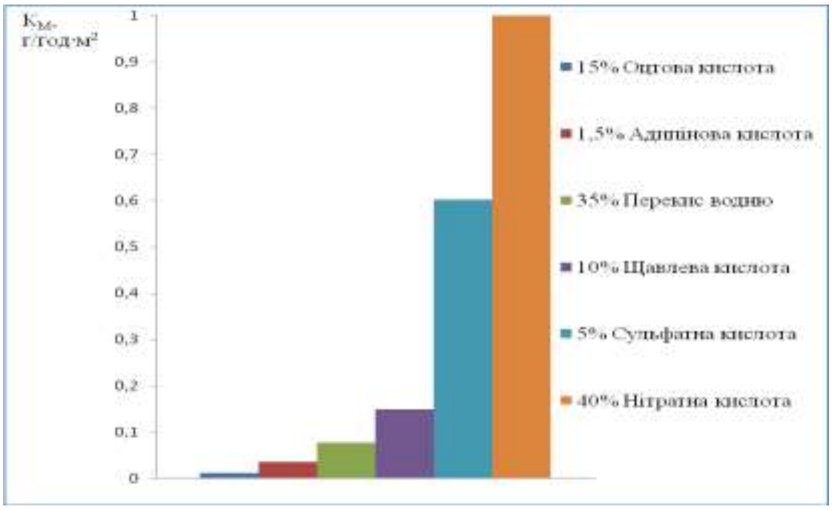
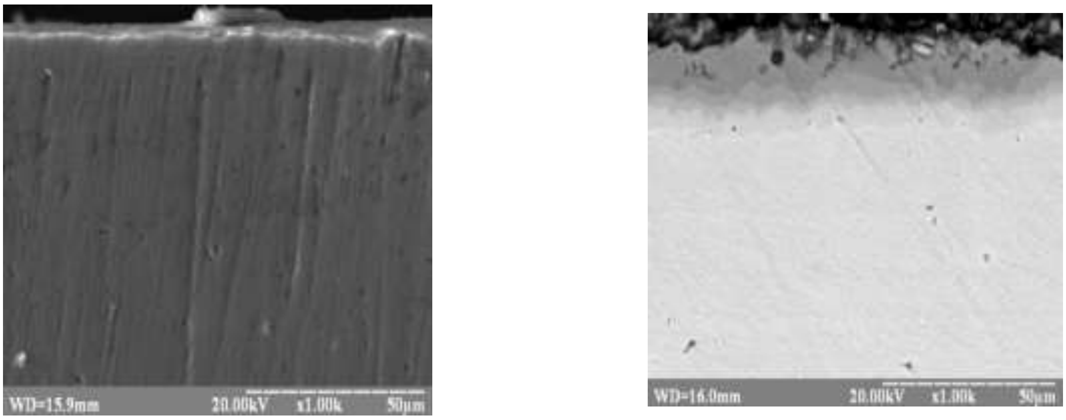


Рис. 5.53 – Гістограма масометричних показників швидкостей корозії алюмінію в агресивних середовищах (час випробувань 240 годин, температура 20˚С).

Мікроструктурним аналізом досліджена структура вихідного сплаву ВТ6 та сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (покр.№14, розділ 4) після корозійних випробувань. Визначено, що уражені корозією ділянки покриття та поверхні сплаву на шліфах (рис.5.54-5,60) мають темний колір. Руйнування покриття на рис.5.54, 5.55, 5.56, 5.59 та 5.60 відбувається рівномірно від поверхні до основи. В той же час в сульфатній та нітратній кислотах (рис.5.57-5.58) корозійне руйнування відбувається по границі покриття – підкладка.



а б

Рис. 5.54 – Мікроструктура вихідного титанового сплаву ВТ6 (а) та сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (б) після корозії у 15%водному розчині оцтової кислоти CH_3COOH.

а б

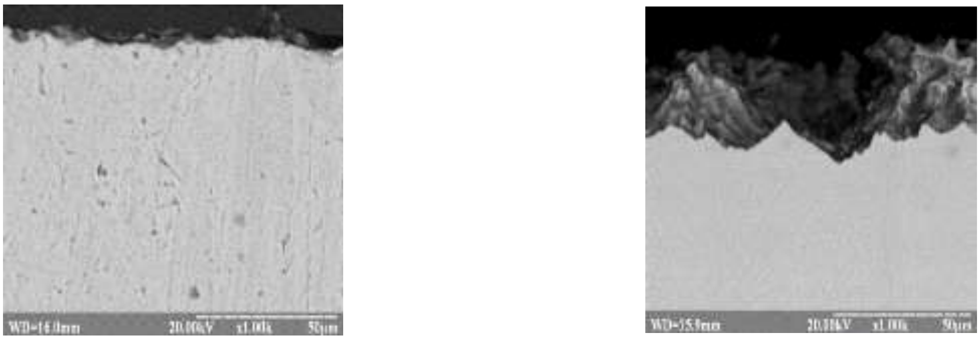
Рис. 5.55 – Мікроструктура вихідного титанового сплаву ВТ6 (а) та сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (б) після корозії у 1,5% водний розчин адипінової кислоти $C_6H_{10}O_4$

а б

Рис. 5.56.– Мікроструктура вихідного титанового сплаву ВТ6 (а) та сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (б) після корозії у 10% водний розчин щавлевої кислоти $C_2H_2O_4$.

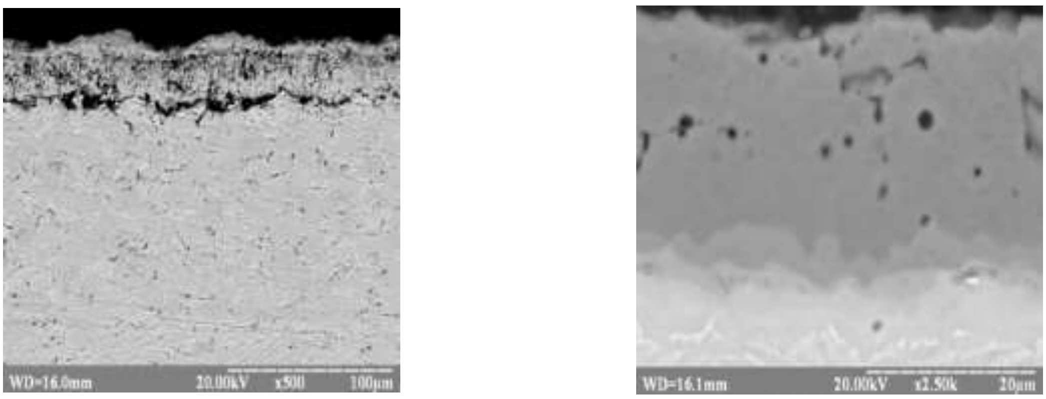
а б

Рис. 5.57.- Мікроструктура вихідного титанового сплаву ВТ6 (а) та сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (б) після корозії у 5% водному розчині H_2SO_4.



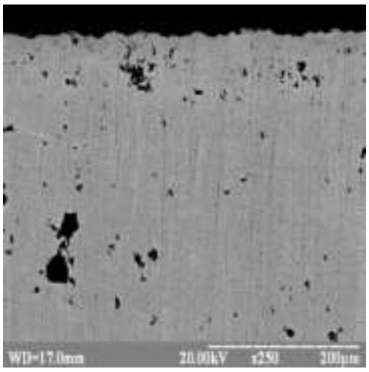
а б

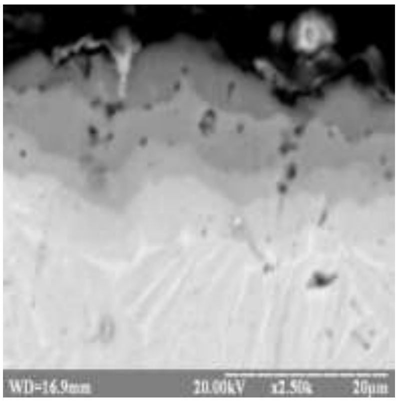
Рис. 5.58.– Мікроструктура вихідного титанового сплаву ВТ6 (а) та сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (б) після корозії у 40% водному розчині HNO_3.



а б

Рис. 5.59 – Мікроструктура вихідного титанового сплаву ВТ6 (а) та сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (б) після корозії у 3% розчині H_2O_2.





а б

Рис. 5.60. – Мікроструктура вихідного титанового сплаву ВТ6 (а) та сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (б) після корозії у 35% розчині H_2O_2.

Електрохімічну поведінку сплаву ВТ6 з комплексними хромоалітованими покриттями вивчали в середовищах, які широко застосовуються в промисловості та, де, згідно літературних даних [55], титанові сплави мають незадовільну корозійну стійкість, а саме: 3 та 12% розчинах перекису водню, 5% водному розчині сульфатної кислоти та 1,5% водному розчині адипінової кислоти. Вплив комплексних хромоалітованих покриттів (покр.№14) на електрохімічні властивості сплаву ВТ6 досліджувалося методом зняття вольт-амперних кривих в потенциодинамічному режимі зі швидкістю розгортки 0,2 В/с.

Поляризаційні криві, зняті на сплаві ВТ6 у вихідному стані та з нанесеним покриттям (покр.№14) в 5% водному розчині сульфатної кислоти, наведено на рис. 5.61. Аналіз отриманих даних показав, що корозія сплаву ВТ6 і сплаву з отриманими покриттями протікає з водневою деполяризацією, при більш негативних потенціалах, ніж рівноважний потенціал. Процес виділення водню на вихідному сплаві ВТ6 і сплаві з покриттями можна описати реакцією: $2H_3O^+ + 2\bar{e} = H_2 + 2H_2O$. Анодне розчинення електродів протікає в активній області, при цьому внаслідок утворення на поверхні захисних плівок, на основі оксидів спостерігається область пасивного стану. При цьому струм пасивації зразків з покриттями більший, ніж на вихідному

ВТ6, що може свідчити про меншу суцільність захисних плівок, що утворились на зразках з покриттями. Отримані покриття призводять до збільшення швидкості протікання парціальних корозійних реакцій, зміщення потенціалу корозії до більш негативних значень (за рахунок більш високого вмісту алюмінію) та зниженню корозійної стійкості зразків сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями в 5% водному розчині H_2SO_4. Отримані результати узгоджуються з проведеними масометричними вимірюваннями й літературними даними [59].

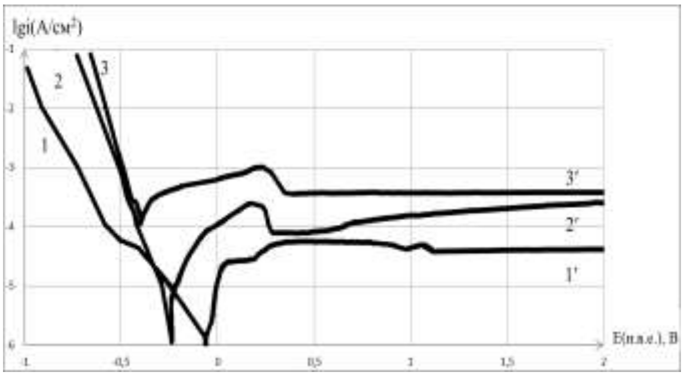


Рис. 5.61 - Поляризаційні криві, зняті в 5%водному розчині сірчаної кислоти: 1-1’ – вихідний сплав ВТ6, 2-2’ –сплав ВТ6 з покр.№14, 3-3’ – технічний алюміній.

В 1,5% водному розчині адипінової кислоти корозія сплаву ВТ6 і сплаву з хромоалітованими покриттями протікає з кисневою деполяризацією, при більш позитивних потенціалах, ніж рівноважний потенціал водневого електроду (рис.5.62). За низьких поляризаціях на катодних кривих спостерігаються слабо виражені ділянки граничного струму відновлення кисню, за більш високих поляризаціях – виділення водню. Отримане покриття майже не вплива на граничний струм відновлення кисню, проте, дещо підвищує перенапругу виділення водню по зрівнянні з вихідним сплавом ВТ6. Однак, отримане хромоалітоване покриття спияє зміщенню потенціалу сплаву ВТ6 у більш позитивну сторону, що гальмує анодне розчинення зразків, зменшує струм корозії. На катодних поляризаційних кривих, як на вихідному сплаві ВТ6, технічному алюмінію, так і сплаві ВТ6 з хромоалітованими покриттями з покриттям, з’являються перегини, що може бути зумовлено відновленням оксидної плівки TiO_2 до тризарядного титану.

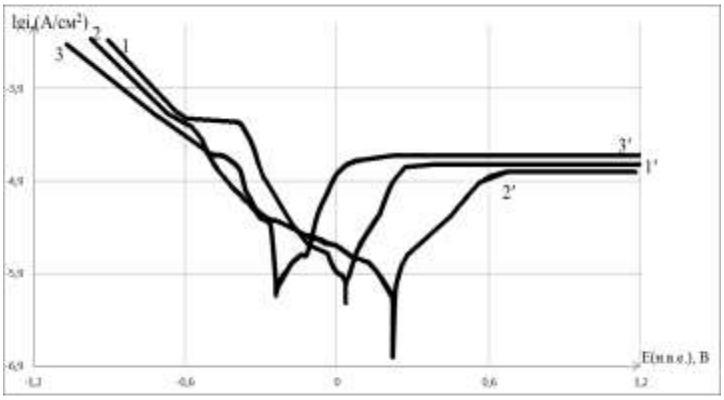


Рис. 5.62 - Поляризаційні криві, зняті в 1,5% розчині адипінової кислоти:1-1’- вихідний сплаву ВТ6, 2-2’ - сплав ВТ6 з хромоалітованими покриттями, 3-3’- технічний алюміній.

У розчині перекису водню (рис.5.63-5.65) основними катодними реакціями можуть бути відновлення кисню до води (5.1) або пероксиду (5.2) та відновлення молекул перекису водню до води (5.3, 5.4) або іонів пероксиду (5.5):

$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$, E = 0,993 В (5.1)

$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2O_2$, E = 0,445 В (5.2)

$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2O$, E = 1,54 В (5.3)

$H_2O_2 + H^+ + 2\bar{e} = H_2O + OH^-$, E = 1,24 В (5.4)

$HO_2^- + 3H^+ + 2\bar{e} = H_2O + OH^-$, E = 0,445 В (5.5)

Анодне розчинення сплаву ВТ6 та сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттям перебігає в активній області, однак, при невисоких анодних поляризаціях відбувається перехід сплаву ВТ6 та сплаву з покриттям в область стійкого пасивного стану. Нанесення хромоалітованого покриття (покр.№14) на сплав ВТ6 призводить до підвищення перенапруги катодної реакції, що, як видно з частних поляризаційних кривих, знятих на покритті, сплаві ВТ6 та алюмінії, пов’язано, вірогідно, з наявністю у поверхні покриття легуючої добавки алюмінію.

Вплив покриття на швидкість анодного розчинення сплаву ВТ6 найбільш відчутний в 3% розчині перекису водню (рис.5.64), оскільки, з поляризаційних кривих слідує, що нанесення покриття призводить до зменшення (приблизно на 1 порядок) струму анодної пасивації титанового сплаву у цьому розчині. Така зміна в ході поляризаційних кривих не може бути пов'язана з наявністю алюмінію в покритті, оскільки, струм пасивації покриття приблизно на 0,5 порядки менше за струм пасивації алюмінію. Останнє дозволяє припустити, що гальмування анодної реакції корозійного процесу зумовлено наявністю в покритті хрому.

При підвищенні концентрації розчину перекису водню посилюється гальмування анодної реакції розчинення сплаву ВТ6 (рис.5.63), як в активній, так й в пасивній областях, що призводить до зсуву його потенціалу корозії у більш позитивну сторону. Концентрація розчину перекису водню суттєво не позначається на катодній реакції титанового сплаву, в той час, як впливає на швидкість катодної реакції на сплаві з покриттям, яка суттєво підвищується при переході від 3 до 12% розчину перекису водню (рис.5.65).

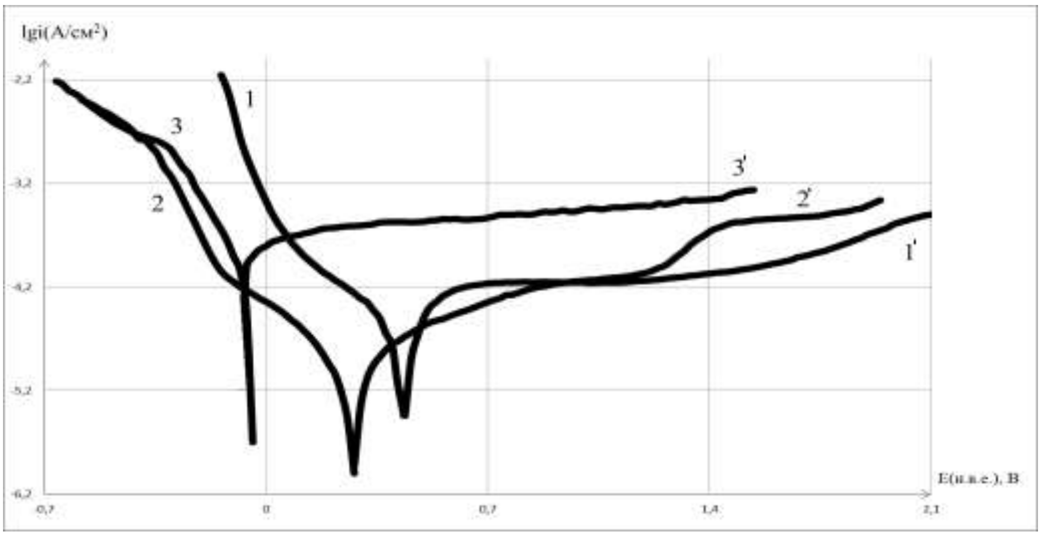


Рис. 5.63 - Поляризаційні криві, зняті в 12% розчині перекису водню:1-1-вихідний сплав ВТ6, 2,2′- сплав ВТ6 з хромоалітованими покриттями, 3,3′-технічний алюміній

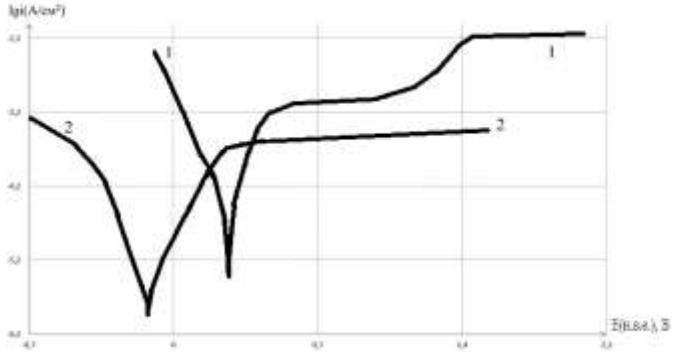


Рис. 5.64 - Поляризаційні криві, зняті в 3% розчині перекису водню для сплаву ВТ6 (1,1′) та сплаву ВТ6 з хромоалітованим покриттям (покр.№14) (2,2′).

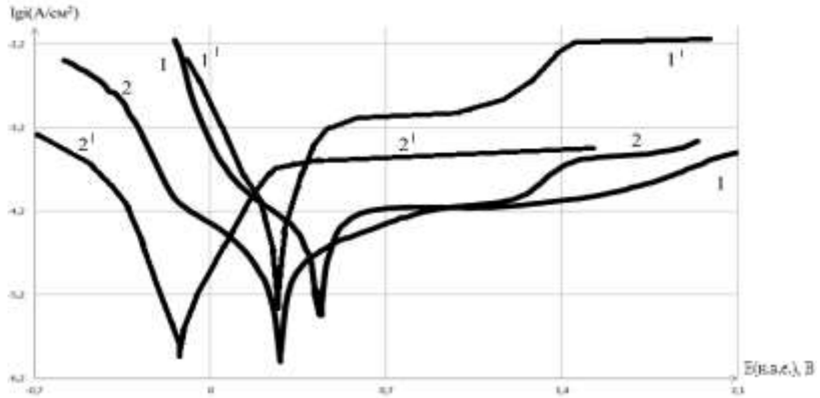


Рис. 5.65 - Поляризаційні криві, зняті в 3% (для сплаву ВТ6(1′) і сплаву ВТ6 з хромоалітованим покриттям (2′)) та 12% (для сплаву ВТ6(1) і сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттям (2)) розчинах перекису водню.

Таким чином, встановлено, що нанесення хромолітованого покриття (покр.№14) призводить до підвищення корозійної стійкості сплаву ВТ6 у розчинах органічних кислот та перекису водню. Однак практично не впливає або стимулює корозію титанового сплаву у 5% водному розчині сульфатної кислоти.

Показано, що нанесення на поверхню сплаву ВТ6 досліджуваного алюмохромового покриття призводить до підвищення швидкості парціальних реакцій корозії сплаву в 5% розчині сульфатної кислоти (за рахунок наявності в поверхневому шарі покриття алюмінію), але забезпечує гальмування швидкості анодного процесу розчинення сплаву в 1,5% водному розчині адипінової кислоти за рахунок легуючого елементу хрому.

5.6.6. Висновки до розділу 5

1. Аналіз дюрометричних даних показав залежність мікротвердості від технологій ХТО та складу вихідних сплавів. Встановлені сполуки покриттів з максимальною мікротвердістю це: TiN -23,6-20,4 ГПа; TiC- 29,0-36,0 ГПа, $Cr_{23}C_6$ - 22,0-18,0ГПа.

- Найвищу мікротвердість з наведених мають покриття отримані титаноалітуванням сталей У8А, 9ХС та твердого сплаву ВК8 з шаром TiN. Мікротвердість шару TiC на сталях У8А, 9ХС вища за мікротвердість TiC на твердому сплаві ВК8.

Відмінність мікротвердості карбідів TiC отриманих титаноалітуванням, азототитаноалітуванням обумовлена різним вмістом вуглецю, а також легуванням покриття відповідно азотом, алюмінієм, азотом та алюмінієм. Мікротвердість шарів на основі TiN на сталях У8А, 9ХС і твердому сплаві ВК8 відрізняються в незначній мірі і становлять 23,6-22,0 ГПа. Більш висока мікротвердість поверхневого азототитаноалітованого шару в порівнянні з титаноалітованими зумовлена, скоріш за все, розчинністю в зовнішніх шарах азоту з формуванням сполуки $Fe_2(Ti, Al)_4O_xN_{1-x}$.

- Для хромоалітованого титанового сплаву ВТ6 (покр.№14) найвища мікротвердість була встановлена для поверхневих шарів на основі TiN та Ti_2AlN -16,0- 14,0 ГПа, відповідно. Дещо нижча мікротвердість цих фаз від відомих обумовлено, скоріше за все, легуванням алюмінієм та ванадієм. Підвищена мікротвердість зони інтерметалідів зумовлена, з нашої точки зору, можливою присутність дисперсних включень нітридів, що входять до складу покриття.

2. В роботі досліджена зносостійкість сталі 9ХС, У8А, титанового сплаву ВТ6, твердого сплаву ВК8 у вихідному стані та з покриттями. Визначено, що:

- зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування за прийнятих в роботі швидкостях ковзання (1,2-3,6 м/с) та навантаженні (50Н) сталі 9ХС з титаноалітованими покриттями з шаром TiN (покр.№6) зростає в порівнянні з вихідною в 6,9 разів.

- зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування титаноалітованих покриттів з шаром Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ (покр.№11) та з титанохромоалітованих покриттів з шаром TiN (покр.№12) на сталі У8А виявилась вищою у 1,8 – 4,5 рази за зносостійкість вихідної сталі У8А.

- зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями (покр.№14) виявилась вищою у 2,0 – 3,5 рази за зносостійкість вихідного сплаву ВТ6.

- ріжучі властивості багатогранних непереточуванних твердосплавних пластин БНТП із сплаву ВК8 з азототитаноалітованими покриттями (покр.№9) вища за стійкість вихідних у 8,3 рази.

Висока зносостійкість досліджених в дисертаційній роботі покриттів зумовлена будовою та високою мікротвердістю: наявністю шарів TiC, TiN, Ti_2AlN; Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, інтерметалідів; TiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3.

3. Саму високу жаростійкість при температурі 800ºС вподовж 100 годин серед представлених в роботі, проявили покриття отримані хромоалітуванням сталі У8А з бар’єрним шаром карбідів хрому. (покр.№13).

Висока жаростійкість покриттів визначається їх фазовим та хімічним складом. При окислені покриттів, що містять хром та алюміній на поверхні формуються якісні захисні плівки на основі $A1_2O_3$, Cr_2O_3. Наявність титану та ванідію призводить до формування за тих же умов окислення менш щільних, пухких плівок оксидів TiO_2, V_2O_5 з незадовільними захисними властивостями.

Композиція шарів Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiN при випробуванні на жаростійкість виконує роль бар'єру, що перешкоджає відтоку алюмінію, хрому покриття, кисню та азоту в основу, а також елементів основи, до поверхні.

4. У результаті проведених корозійних, електрохімічних, мікрорентгеноспектральних досліджень встановлено, що опір корозії та захисні властивості отриманих покриттів у промислово поширених агресивних середовищах залежать від низки факторів: природи корозійного середовища, часу випробувань, складу та структури отриманих покриттів.

Зміна швидкості корозії сталі У8А та покриттів у різних агресивних середовищах відбувається у наступному ряді :

Сталь У8А: 1,5% $C_6H_{10}O_4$<10% CH_3COOH <15% HNO_3

TiN (Cr-Ti-Al)(покр.№12): 1,5% $C_6H_{10}O_4$<10% CH_3COOH< 15% HNO_3

Cr(Cr-Al)(покр.№13): 1,5% $C_6H_{10}O_4$< 15% HNO_3< 10% CH_3COOH

Cr(Ti-Al) (покр.№11) 1,5% $C_6H_{10}O_4$<10% CH_3COOH< 15%HNO_3

На першому етапі корозійних випробувань для сталі і покриттів спостерігається збільшення швидкості корозії з тривалістю досліджень, що, як відомо, пов’язано з розвитком поверхні кородуючого металу. Але при більш тривалих випробуваннях (до 100 год) швидкість корозії сталі і покриттів у розчинах кислот зменшується і протягом 400 год набуває постійного значення, це обумовлено утворенням на поверхні зразків важко розчинних продуктів корозії.Схожий характер впливу природи агресивного середовища та часу випробувань на корозійну стійкість сталі У8А і сталі з покриттями вказує на домінуючу роль при протіканні корозії реакції розчинення заліза, іони якого можуть переходити в розчин як із дифузійних шарів (які містять до 13,4%мас. Fe), так і з оброблювальної сталі, крізь дефекти та пори покриттів.

Деякі порушення в розташуванні кислот за їх агресивністю відносно до сталі і покриттів обумовлені наявністю в їх поверхневих шарах інтерметалідів за участю алюмінію, який є більш активним, ніж залізо, але виявляє більшу схильність до пасивації. Отримані данні узгоджуються з результатими мікрорентгеноспектрального аналізу.

Отримані покриття підвищують у 4-5 разів корозійну стійкість сталі У8А у технічній воді, у 1,3-10,6 разів - у розчинах органічних кислот, у 7909 разів - у 15% розчині нітратної кислоти. Але у 2-5 разів збільшують швидкість її корозії у розчині соди. При цьому покриття №13 забезпечує більш високу захисну дію, ніж покриття №11,12.

У розчинах соди та технічній воді корозія сталі і сталі із покриттям протікає з кисневою деполяризацією, у розчинах органічних сполук – із змішаною воднево- кисневою (частка водневої деполяризації збільшується при переході від слабких до сильних кислот), в 15%розчині нітратної кислоти – із змішаною воднево-кисневою деполяризацією.

Струмові показники корозії досліджуваних покриттів, визначені за даними поляризаційних вимірювань, як і у необроблюваній сталі У8А збільшуються від адипінової, молочної, мурашиної та оцтової кислот до щавлевої та лимонної. У цьому ж напрямку збільшується швидкість процесу катодного виділення водню, визначеного поблизу E_c- потенціалу, що корелює з константами дисоціації кислот. Швидкість анодного розчинення сталі і сталі з покриттями в активній області також збільшується при переході від молочної, мурашиної та оцтової кислот до щавлевої та лимонної. Однак сталь У8А виявляє найбільшу схильність до пасивації в розчинах молочної та щавлевої кислоти, а покриття- в розчинах молочної, мурашиної та адипінової кислот. Це обумовлено, насамперед, наявністю в поверхневих шарах покриттів алюмінію, який виявляє більш високу корозійну стійкість та схильність до пасивації у цих розчинах.

Механізм захисної дії отриманих покриттів різний і залежить від природи агресивного середовища та часу корозійних випробувань. На першому етапі корозійних досліджень захисна дія покриттів обумовлена наявністю в їх поверхневих шарах інтерметалідів алюмінію, впливом його (за рахунок високої перенапруги) на катодну реакцію виділення водню в розчинах більш сильних органічних кислот (щавлевої, мурашиної), гальмуванням процесів дифузії та відновлення молекулярного кисню (за рахунок утворення оксидних плівок) у воді та в розчинах слабо дисоційованих кислот (оцтової, адипінової), схильністю алюмінію до пасивації. Але після розчинення верхнього шару механізм гальмування корозії сталі змінюється і захисна дія покриттів пояснюється високою хімічною стійкістю в досліджуваних розчинах карбідів титану або хрому. Наявність в покриттях бар'єрних шарів карбідів хрому та титану призводить до зменшення в їх складі заліза, що забезпечує високу захисну дію отриманих покриттів у досліджуваних агресивних середовищах. Більш висока захисна дія покриття №11, ніж покриттів 12,13 в 5% розчині нітратної кислоти обумовлено значним вмістом у поверхневих шарах (до 95%мас.) хрому, схильного до пасивації.

Вплив отриманих хромоалітованих покриттів (покр.№14) на швидкість катодного та анодного розчинення сплаву ВТ6 найбільш відчутний в 3% розчині перекису водню.

Нанесення покриття даного типу призводить до підвищення поляризації катодної парціальної реакції, зсуву E_c – потенціалу сплаву у більш негативному напрямку та зменшенню приблизно на 1 порядок струму пасивації титанового сплаву. Значне підвищення поляризації катодного процесу пояснюється наявністю в поверхневих шарах покриття алюмінію. А зменшення струму пасивації обумовлено наявністю як алюмінію, так і хрому, оскільки струм його пасивації приблизно на 0,5 порядку менше за струм пасивації алюмінію у цьому розчині. Така зміна в ході поляризаційних кривих не може бути пов'язана з наявністю алюмінію в покритті, оскільки струм пасивації покриття приблизно на 0,5 порядку менше за струм пасивації алюмінію.

.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу результатів теоретичних розрахунків фізико-хімічних умов хіміко-термічної обробки, проведеній у даній роботі з використанням програм “Астра” та «HSC Chemistry», вперше показано, що для протікання процесу комплексного насичення сплавів на основі заліза хромом та алюмінієм необхідно підвищений вміст хрому в системах Cr-Al-Fe-Cl, оскільки парціальні тиски хлоридів алюмінію в широкому інтервалі температур та концентрацій хрому та алюмінію на 2-3 вищі порядки за парціальний тиск хлоридів хрому. Парціальні тиски хлоридів алюмінію та титану в системах Ti-Al-Fe-Cl в широкому інтервалі температур та концентрацій титану та алюмінію практично однакові, таким чином, можна вважати вірогідність одночасного насичення титаном та алюмінієм значною.

2. Вперше встановлено температурну область (1100-1200)К стабільного існування карбідів хрому Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ при комплексному титаноалітуванні сплавів на основі заліза, що дає змогу рекомендувати карбіди хрому Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ в якості ефективних бар’єрів, які сприяють дифузійному переміщення атомів складових компонентів покриттів і, відповідно, стабілізації їх властивостей.

3. Вперше за критерієм зміни парціальних тисків хлоридів при різних температурах ведення процесу встановлено оптимальний діапазон температур (1273-1323К) дифузійного насичення сплавів на основі заліза хромом та алюмінієм, титаном та алюмінієм.

4. Показано, що бар’єрні шари на сталях, титанових та твердих сплавах можуть бути утворенні:

- методом хіміко-термічної обробки – хромування з утворенням шарів карбідів хрому Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ та σ- фази на сталі У8А;
- методом фізичного осадження з газової фази TiN на сталі У8А, 9ХС;
- азотуванням сталі У8А, твердого сплаву ВК8 з наступним титаноалітувнням при якому формування бар’єрного шару TiN відбувається під час титаноалітування;

- формуванням бар’єрного шару TiN на титановому сплаві ВТ6, яке відбувається під час хромоалітування.

5. Показано, що при дифузійній металізації титаном і алюмінієм, хромом і алюмінієм, хромом, титаном і алюмінієм шари карбідів хрому і нітриду титану виконують такі бар’єрні функції:

- шар TiN при титаноалітуванні, титанохромоалітуванні сталей У8А, 9ХС майже повністю гальмує проникнення алюмінію в підкладку та заліза з підкладки;

- шар TiN при титаноалітуванні твердого сплаву ВК8 майже повністю гальмує проникнення алюмінію та кисню в підкладку, вольфраму, кобальту з підкладки;

- шар Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ при титаноалітуванні, титанохромоалітуванні, хромоалітуванні сталі У8А повністю гальмує проникнення алюмінію та хрому в підкладку.

6. Вперше встановлено, що при титаноалітуванні сталей У8А, 9ХС з бар’єрним шаром TiN утворюються багатошарові покриття на основі TiN, TiC, Fe_2Ti_4O,Al_2O_3. При цьому, титан та алюміній зосереджені на зовнішній стороні покриття в зоні сполуки Fe_2Ti_4O над шаром карбіду TiC та нітриду TiN; двошарова композиція за участю карбіду TiC та нітриду TiN гальмує дифузію алюмінію в підкладку і запобігає, таким чином, формуванню шару $Fe\alpha(Al)$; концентрація заліза в поверхневих зонах майже в два рази нижча, ніж в титаноалітованих, алюмінію - приблизно однакова.

7. Вперше встановлено, що при титаноалітуванні твердого сплаву ВК8 з бар’єрним шаром TiN утворюються багатошарові покриття на основі TiN, TiC, $TiAlCo_2$, Al_2O_3; при цьому, титан та алюміній зосереджені в поверхневих шарах $TiAlCo_2$, Al_2O_3 над шаром карбіду TiC та нітриду TiN. У покритті зникає зона з підвищеним вмістом алюмінію та кисню під шаром карбіду TiC та нітриду TiN.

8. Вперше встановлено, що при титаноалітуванні сталі У8А з бар’єрним шаром карбідів хрому утворюються багатошарові покриття на основі Cr_7C_3,

$Cr_{23}C_6$,TiC, Ti_3Al, Ti_3Al_2, Cr_2Ti, весь алюміній сконцентрований у поверхневих шарах інтерметалідів Ti_3Al, Ti_3Al_2, Cr_2Ti та оксиду Al_2O_3.

9. Вперше встановлено, що при хромоалітуванні сталі У8А з бар'єрним шаром карбідів хрому утворюються багатошарові покриття на основі Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiC, $AlCr_2$; весь алюміній сконцентрований в поверхневому шарі AlCr2, який майже не містить заліза.

10. Вперше встановлено, що при хромотитаноалітуванні сталі У8А з шаром TiN утворюються багатошарові покриття на основі TiN, TiC, Ti(N,O), $Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$ легований азотом; TiAlCr; $Ti_{12}Al_{16}Cr_{50}Fe_2$

11.Встановлено, що при хромоалітуванні титанового сплаву ВТ6 за умов підвищеного вмісту активатора NH_4C1 у реакційному просторі утворюються багатошарові покриття на основі TiN, Ti_2AlN, Al_3Ti , Al_2Ti, Ti_α(A1) . При цьому бар'єрний шар TiN знаходиться на поверхні покриття.

12.Мікроструктурним аналізом встановлено, що характер будови покриттів на різних сплавах має багато спільного, отримані покриття практично безпористі, спостерігаються у вигляді окремих шарів. Шар TiN має жовто-золотавий колір, що свідчить про близькість складу до стехіометричного. Шари карбідів титану, хрому, інтерметалідів світло-сірі, відшарувань, сколів в отриманих покриттях після ХТО виявлено не було.

13.Мікротвердість окремих складових покриттів змінюється в широкому інтервалі: від мікротвердості шарів карбіду TiC – 30,3 – 35,6 ГПа, нітриду TiN – 16,0 – 22,0 ГПа, карбідів Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ – 13,0 – 20,5 ГПа, до мікротвердості інтерметалідів, оксидів – 1,9 – 12,6 ГПа. Найвищу мікротвердість серед них мають покриття, отримані титаноалітуванням сталей У8А, 9ХС та твердого сплаву ВК8 з шаром TiN. Відмінність мікротвердості карбідів TiC отриманих титаноалітуванням, азототитаноалітуванням, хромотитаноалітуванням обумовлена різним вмістом вуглецю, а також легуванням покриття відповідно азотом, алюмінієм, хромом. Більш висока мікротвердість поверхневого азототитаноалітованого шару в порівнянні з титаноалітованими зумовлена, скоріш за все, розчинністю в зовнішніх шарах азоту з формуванням сполуки $Fe_2(Ti, Al)_4O_xN_{1-x}$.

14.Визначено, що зносостійкість в умовах сухого тертя:

- сталі У8А з покриттями, отриманими шляхом: азотування з наступним титаноалітуванням; нанесенням шару TiN за наступним титаноалітуванням; хромуванням з наступним титаноалітуванням; нанесенням шару TiN з наступним хромотитаноалітуванням є вищою у 1,8 – 4,5 рази за зносостійкість вихідної сталі У8А (HRC 62).

- сталі 9ХС з титаноалітованими покриттями з бар’єрним шаром TiN є вищою, в порівнянні з вихідною, в 6,9 разів;

- сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями є вищою, в порівнянні з вихідним сплавом ВТ6 ((HRC 3,6), у 2,0 – 3,5 рази.

Визначено, що різальні властивості БНТП із сплаву ВК8 збільшуються в 8,3 рази при нанесенні азототитаноалітованих покриттів.

Висока зносостійкість, різальні властивості зумовлені будовою та властивостями покриттів: високою мікротвердістю, наявністю шарів TiC, TiN; Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, інтерметалідів; оксидів TiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3. Наявність в покритті бар‘єрних шарів Al_2O_3, TiN, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, зменшує дифузійний перерозподіл елементів підкладки, покриття, оброблювального сплаву в зоні контакту, що позитивно впливає на зносостійкість.

15. Встановлено, що найвищу жаростійкість при температурі 800ºС вподовж 100 годин виявляють покриття, отримані хромоалітуванням сталі У8А з бар’єрним шаром карбідів хрому. Висока жаростійкість покриттів визначається їх фазовим та хімічним складом. При окислені покриттів, що містять хром та алюміній, на поверхні формуються якісні захисні плівки на основі $A1_2O_3$, Cr_2O_3. Наявність титану та ванадію призводить до формування за тих же умов окислення менш щільних, пухких плівок оксидів TiO_2, V_2O_5 з незадовільними захисними властивостями. Композиція шарів Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, TiN при випробуванні на жаростійкість виконує роль бар'єру, що

перешкоджає дифузії алюмінію, хрому покриття, кисню та азоту в підкладку, а також елементів підкладки до поверхні.

16. Проведеними в роботі корозійними, електрохімічними, мікрорентгеноспектральними дослідженнями встановлено, що опір корозії та захисні властивості отриманих покриттів залежать як від природи агресивного середовища, так й від складу та структури покриттів. Швидкість корозії сталі У8А з отриманими покриттями збільшується при переході від технічної води, розчинів соди і слабо дисоційованих кислот до більш сильних органічних кислот і нітратної кислоти. Отримані покриття підвищують у 2-10 разів корозійну стійкість сталі у технічній воді та розчинах органічних кислот, у 7000-7900 разів у 15% розчині HNO_3 . Найбільшу захисну дію мають покриття з бар'єрними шарами карбідів хрому і карбідів титану.

17. Різниця у корозійній стійкості та захисній дії отриманих покриттів зумовлена як різною природою досліджуваних агресивних середовищ, так й різним впливом складових дифузійних шарів на протікання корозійних процесів. У технічній воді і розчинах слабо дисоційованих органічних кислот корозія сталі і покриттів протікає з кисневою деполяризацією, у розчинах більш сильних органічних кислот – з воднево-кисневою, у 15% нітратній кислоті – з воднево- окислювальною. Нанесення покриттів призводить до гальмування парціальних реакцій корозії сталі, а в розчинах адипінової та нітратної кислот до зміни характеру деполяризації корозії, відповідно на кисневу та окислювальну.

18. Мікроструктурним аналізом показано, що при корозії в розчинах кислот спостерігається суттєве пошкодження лише поверхневого шару покриттів на основі інтерметалідів, а шар, який складається з карбідів титану та хрому, залишається незмінним перешкоджаючи корозійному руйнуванню сталі. Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що після корозії у розчинах органічних кислот (оцтової, адипінової) спостерігається значне зменшення в поверхневому шарі покриттів заліза та хрому, а після корозії у

розчині нітратної кислоти - заліза, титану та алюмінію, що свідчить про селективність їх корозійного руйнування. Отримані результати узгоджуються з даними вольтамперних вимірювань по визначенню впливу складових покриттів на парціальні реакції корозії сталі. На першому етапі корозійних випробувань захисна дія досліджуваних покриттів зумовлена наявністю у їх складу алюмінію, а при довготривалих корозійних вопробувань - хімічно стійких карбідів титану та хрому.

19. Корозійна стійкість сплаву ВТ6 з хромоалітованими покриттями підвищується при переході від розчинів сульфатної та нітратної кислот до перекису водню та органічних кислот (щавлевої, оцтової, адипінової). Найбільшу захисну дію хромоалітовані покриття проявляють у 1,5 розчині адипінової кислоти(γ=13,75) та 3% розчині перекису водню (γ=9,5). Нанесення на поверхню титанового сплаву ВТ6 отриманих покриттів призводить до підвищення перенапруги катодного відновлення молекул кисню і перекису водню та гальмуванню анодного розчинення титанового сплаву у розчинах адипінової кислоти та перекису водню, що забезпечує їх високу захисну дію у цих агресивних середовищах.

ПЕРЕЛИК ПОСИЛАНЬ

1 Aliakbar Ghadi, Mansour Soltanich, Hassan Saghafian, Zhi Gang Yang.Investigation of chromium and vanadium carbide composite on CK45 steel by thermal reactive diffusion. Surface and coatings technology.220 (2016).-P.3337-3340.

2 Anderson A.E.,Vapor deposited combat friction and wear. Metal progress. V.128(Aug.1985).P.41-46.

3 Anna Bahadur. Aluminium coatings for steel. Materials and manufacturing processed. Vol. 11.2.-1996.-P.225-232/

4 Arai T., Fujita H., Sugimoto Y. and Yohta. Vanadium Carbonitride Coating by Immersing, into Low Temperature Salt Bath. Heat Treatment and Surface Engineering, G. Krauss, Ed., ASM Internationale, 1988, p. 49-53.

5 Arshuk M., Khyzhnyak V., Loskutova T., Pogrebova I., Dubinina O., The structure, phase and chemical composition of stainless steel (0,12%C, 18%Cr, 10%Ni) after titanizing and titanium alitizing. VI International Conference "Strategy of Quality in Industry and Education" , June 4-10 2010, Varna, Bulgaria, Международный научный журнал Acta Universitatis Pontica Euxinus, Special number, С.73-75.

6 Barabash O.M., Yu.V. Milman, D.V. Miracle, M.B. Karpets, N.P. Korzhova, T.N. Legkaya, N.M. Mordovets, Yu. N. Podresov, I.V. Voskoboinik. Formation of periodic microstructures involving the L12 phase in eutectic Al – Ti – Cr alloys. Intermetallics 11(2003). p. – 953 – 962.

7 Bastian S., Busch W., Kuhnel D., Springer A., Meibner T., Holke R., et al., Toxicity of tungsten carbide and cobalt-doped tungster carbide nanoparticles in mammalian cells in vitro, Environ. Health Perspect. 117 (2009) 530-535.

8 Beel T., Surbake Engineering: Past. Present, and Future, Surb End.,

Vol6(№.1). 1990. p.

9 Bell T. Past, Present and Future Surface Engineering / T. Bell // Surface Engineering – 1990. – Vol 6. – P. 31–40.

10 Brady M. P. The role of Cr in promotion protective alumina scale formation by g - based Ti-Al-Cr alloys - I. Compatibility with alumina and oxidation behavior in oxygen / M. P. Brady, J. L. Smialek, J. Smiths, D. L. Humphereys // Acta mater. - Vol. 45, No. 6. – 1997. - P. 2351 – 2369.

11 Britchi J.M., Olteanu M., Ene Niculae and Nita P. Diffusion layers with Ti and Ti+Al formed on 316L austenitic steel by a pack cementation procedure. Defect and diffusion forum vols. 2011.-P.13-19

12 Brody M. P., Weisbrod K., Paulaushas I., Buchanan R. A., Mote K. L. Preferential thermal mitridation to form pin – hole free Cr – nitrides to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates, Ser. Mater. 2004, 5D. – P. 1017 – 1022.

13 Bruna C.E.S.Kurelo, Gelson B.de Souza, Silvio L.Rutz da Silva, Natalia de F.Daund, Clodomiro Alves Jr., Ricardo D.Torres, Francisko C.Serbeha. Tribo-mechanical features of nitride coatings and diffusion layers produced by cathodic cage techigue on martensitic and supermartensitic stainless steels, Surface and coatings technology.2015, 275.-P.41-50

14 Bull SJ. High Temperature Mechanical Properties of Physical Vapour Deposited Titanium Nitride / SJ. Bull, D.S. Rickerby J.C. Knighl, T.F. Page // Surf. Eng. – 1992, № 8 (3). P. 193–198.

15 Cavaletti E. Development of a NiW in-situ diffusion barrier of a forth generation nickel-base superalloy / E. Cavaletti, S. Mercier, D. Boivin [et al.] // Material Science Forum. — 2008. — 595– 598. — P. 23–32.

16 Chen J.K., Huang C. S. Formation of Al and Cr coatings by pack cementation on SNC M439 steel. JSI International, Vol.52(2012) №1.-127-133

17 Chen-Yi Wei, Fan Shiong Chen Thermoreaktive deposition diffusion

coating of chromium carbide by contract-free method. Materials chemistry and physics. 2005, 91.-P.192-199.

18 Choquet P.A., Naylor E.R., Papp R.A. Simultaneous cromizing and aluminizing of iron-base alloys. Materials science and engineering, 121(1989).-P.413-418.

19 Deepak G. Bhat and Paul F. Woerner. Coatings for cutting tools. Journal of Metals. V. 38 (Feb. 1986). – p. 68 – 69.

20 Dehula A./ Saturation of metal surfaces with titanium and chromium//Dehula A., Kharchenko N., Khizhniak V., Loskutova T. // Physco chemical conditions of complex diffusion . 2017, Vol 21, lssue 3, page 239-250 . 12 с. (Scopus).

21 Deshopandey C., Bunshah R.F., Plasma assisted deposition technigues and synthesis of novel materals. . Thin Solid Films. -163.№1.-1988.-P.131-147

22 Evans A. G., Gulden M. E., Rossenblatt M. Impact damage in brittle materials in the elastics response regime // Proc. Roy, Lond., Ser. A. - 1978. V.361, №1706. - p. 343-365.

23 Fernandez Javier, Antonio Isalgue, Nuria Cinca, Sergi Dasta, Judith Ventayol. Wear and corrosion of metal-matrix (Stainless steel or NiTi)- TiC coatings. Physics Procedia, 2010, 10.-P.77-80.

24 Fox – Rabinovich. G. S., Weathrly G. C., Wilkinson D. C. The role of chromint in protective scale formation during oxidation of ternary TiAlCr allays inair. Intermetallics. – 2004. – 12. – P. 165 – 180.

25 Fox-Rabinovich G.S., Endrino J.L., Bearet B.D., Aguirre M.N., Veldhuis S.C., Quinto D.T., Bauer C.E., Kovalev A.J., Cray A. Effect of temperature of annealing below 900ºC on structure, properties and toll life of an AlTiN coating under various cutting conditions. Surface and coatings Technologe. 2008.(202).-P2985-2992

26 Fox-Rabinovich Wilkinson D.S., Veldhuis S.C., Dosbaeva G.K., Weatherly G.C. Oxidation resistance Ti – Al – Cr alloy for protective coating

application Intermetallics. – 2006. – 14. – p.189 – 197.

27 Gauthier V. Oxidation-Resistant Aluminide Coatings on g-TiAl / V. Gauthier, F. Dettenwanger, M. Schutze and others // Oxidation of Metals. - Vol. 59. - 2003. – P. 233 – 254.

28 Geib F.D., Rapp R.A. Simultaneous cromizing-aluminizing coating of low alloy steels a halide-activated pack cementation process. Oxidation of metals, Vol.40, №9.3/4, 1993.-P.213-228.

29 Ghadi A., Saghafian H., Soltanieh M., Yang Z. Diffusion mechanism in molter solt baths during the production of carbide coatings via thermal reactive diffusion. International Journal of Minerals, Volume 24, Number 12v, December 2017, Page 1448.

30 Gomes – Vargas O. A., Solis – Romero I., Figuera – Lopez U., Ortiz – Dominguez M., Oseguera I., Nevile A. Boro – nitriding coating on pure iron by powder pach boriding and nitriding processes. Mls Letters. 2016, 176. – P. 261 – 264.

31 Haynes J. A. High-temperature diffusion barriers for protective coatings / J. A. Haynes, Y. Zhang, K. M. Cooley [et al.] // Surface and coatings technology. — 2004. — 188–189. — P. 153–157.

32 High Speed Steels : Butterworths – London, 1988. P. 166–193.

33 Hignjak V.G. Diffusion Saturation of U8A Steel in a Mixture of Metal Powders with the Chloride Ammonia/V.G. Hignjak, T.V. Loskutova, G.Y. Calashnicov… - Journal of Nano-and Electronic Physics, 2019/ №Vol. 11 No 3, 03022

34 Hoyle G. Liquid Nilriding // Heat Treating. ASM Handbook. ASM International. – 1991. – Vol 4. – P. 410–419.

35 http://docs.cntd.ru/document/1200014749

36 http://docs.cntd.ru/document/1200017532

37 http://docs.cntd.ru/document/gost-8136-85

38 http://helpnik.college.ks.ua/standart/gost/Catalog/Index/26/26768.htm

39 http://vsegost.com/Catalog/20/20941.shtml

40 https://etpgpb.ru/catalog/products/95343-reaktiv-himicheskiy-ammoniy-hlorid-h-ch

41 https://inconsulting.com.ua/ru/gost/v09-metody-ispytanij-upakovka-markirovka/808-gost-17367-71

42 https://markmet.ru/diagrammy-splavov/diagramma-sostoyaniya-sistemy-uglerod-khrom-c-cr

43 James L. Cyclic oxidation of aluminide coatings on Ti_3Al + Nb / L. James, A. Michael, and K. Pamela // Metallurgica et Materialia. – Vol. 24. – 1990. – P. 1291 – 1296.

44 Jhewn-Kuang CHEN,* Shih-Fan CHEN and Che-Shun HUANG Formation of Al and Cr Dual Coatings by Pack Cementation on SNCM439 Steel ISIJ International, Vol. 52 (2012), No. 1, pp. 127–133

45 Jin P., Narao S., Tenemura S., Maruno Evaluation of porosity and composition in reactively r.f.-sputtered $Ti_{1-x}Zr_xN$ films. Thin Solid Films. 271.1995.-P.19-25.

46 Jintao Lu, Shenglong Zhu, Fuhui Wang . High temperature corrosion behavior of AiP coatings modified by aluminizing. Surface and coatings technology. 2011, 205.-p. 2053-2058. /

47 Jung Hwan Gyo. Effect of Cr addition on the properties of aluminide coating layers formed on TiAl alloys / Hwan Gyo Jung, Dong Ju Jung, Kyoo Young Kim // Surface and Coatings Technology. – 154. – 2002. – P. 75–81.

48 Kashani H., M. Heydarzaden Sori, H.Kaypouk, Mikrostructural and physical properties of titanium nitride produced by CVD process, Mater. Sci. End. A 286 (2000) 324-330.

49 Khyzhniak V.G., Loskutova T.V., Datsyuk O.E., Pogrebova I.S., Kharchenko N.A., Hovorun T.P., Degula A.I., Smokovich I.Ya., Kravchenko E.O. High-entropy Titanium-Aluminium Diffusion Coating on

Nikel Alloy // High Temperature Material Processes. - 20(3). – 2016. – P. 267 – 278. 12 c.

50 Knerr C. H. Gas Nitriding. / C. H. Knerr, T. C. Rose, J. H. Fikowski // Heat Treating, ASM Handbook. ASM International. – 1991. – Vol 14. – p. 387–409.

51 Knotek O., Loffer F., Kramer G. Arc deposition of Ti-C and Ti-C-N using acetylene as a reactive gas. Vacuum.V.43, (May-Jule 1992).-P.645-648.

52 Kubicki J., Kochmansra A.Aluminide protective coatings on high – temperature creep resistant cast steel. Archives of foundry engineering. Volume 9, №4, 2009.-P.113-124

53 L. von Fieandt, T. Larsson, E. Lindahl, O. Backe, M. Boman. Chemical vapor deposition of TiN on transition metal substrates. Surface and Coatings Technology, 334 (2018). – p. 373-383

54 Lamy B. Effect Of britness and sliding speed on the morphology of surface scrating in abrasive of erosive process // Tribology Int. -1984 - V.17, №1. - p.35-38.

55 Lee J.K. Effects of Al–21Ti–23Cr coatings on oxidation and mechanical properties of TiAl alloy / J. K. Lee, H. N. Lee, H. K. Lee, M. H. Oh, D. M. Wee // Surface and Coatings Technology. – 155. – 2002. – P. 59–66.

56 Lee J.K. Long-term oxidation properties of Al–Ti–Cr two-phase alloys as coating materials for TiAl alloys / J. K. Lee, M. H. Oh, D. M. Wee // Intermetallics. – 10. – 2002. – P. 347–352.

57 Lee J.K. Plasma-sprayed Al–21Ti–23Cr coating for oxidation protection of TiAl alloys / J.K. Lee, M.H. Oh, H.K. Lee, D.M. Wee // Surface and Coatings Technology. – 182. – 2004.- P. 363–369.

58 Leyens C. Magnetron-sputtered Ti–Cr–Al coatings for oxidation protection of titanium alloys. C. Leyensa , J.-W. van Liereb, M. Petersa, W.A. Kayssera // Surface and Coatings Technology. - 108–109. – 1998. – P. 30–35.

59 Leyens C. Sputtered intermetallic Ti–Al–X coatings: phase formation and oxidation behavior / C. Leyens, M. Schmidt, M. Peters, W.A. Kaysser // Materials Science and Engineering. - A239. – 240. – 1997. – P. 680–687.

60 Li K. Y., Xiang Z. D. increasing Surface hardness of austenitna stainless Steels by pack nstrsdsng process, Surf. Coat. Technol. 2010, 204. – P. 2268 – 2272.

61 Loskutova T., Smokovich I.Ya, Pogrebova I., Hezhnyak V., Nikitina N.S. 4 rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry "Promising materials and Processes in Applied Electrochemistry" Protective properties of diffused chrome-calorizing coatings with TiN and Ti2AlN barrier layers on VT6 alloy. м.Київ.2019.

62 Loskutova T.V., Khyzhnyak V.G., Pogrebova I.S., Bobina M.N., Nikitina N.S. /Protective properties of a new type coatings involving titanium, chromium, aluminum// Materials today: Proceedings. Volume 6, Issue 2,2019, P. 201-210. 10 с. (Scopus).

63 Loskutova TV Structurization and High-Temperature Oxidation Resistance of U8A Steel with Ti–Cr–Al Multi-Component Diffusion Coatings//, SS Levashov, VG Khizhnyak, IS Pogrebova//Powder Metallurgy and Metal Ceramics//т.54, вип.11-12, 2016, С. 665-671. (Scopus)

64 Louis E., Troth transition metal carbides and nitrides. Academic press, New York and London.1971

65 Luo Yong, Shirong Ge, Zhongmin Jin, John Fisher. Formation of titanium carbide with microporus structure. Appl Phys A (2010).-P. 765-768.

66 Mabuchi H. Oxidation – resistant coating for gamma titanium aluminides by pack cementation / H. Mabuchi, H. Tsuda, T. Kawakami, S. Nakamatsu, T. Matsui, K. Morii // Scripta Materialia. - Vol. 41. - No. 5. – 1999. - P. 511–516.

67 Mabushi Hiroshi. Aluminide coatings on TiAI compound / M. Hiroshi, A. Tatsuya, N. Yataka // Spripta Metallurgica. – Vol. – 23. – 1989. – P. 685 –

689.

68 Meir G., Cheng C., Perkins R., Bakker W. Diffusion chromizing of ferrous alloys. Surface and coatings technology, 39/40(1989).-P.55-64.

69 Milman Yu. V., Barabasc O. M., Korzhava N. P. et al. New Light – weight eutectic alloys based on $L1_2$ cubic aluminium intermetallics with enthanced heat resistance. High – temperature Mater and Processes. – 2006. – 25, №1-2. – p.

70 Mohsenifar A., Aboutaleby M.R., Seyedein S.H. Effect of high temperature oxidation on the corrosion behavior of aluminized low carbon steel in molten aluminium. Journal of materials sciece and engineering.Vol.12, Number 3, September 2015.-P/32-38.

71 Morizono Y., Yammamuro T., Nishida M. Interfacial reaction between Ti+Al binary alloys and high carbon steel. Materials binary alloys and high carbon steel. Materials transaction, Vol.48, №6 (2007).-P.1476-1482.

72 Movchan B. A. Graded thermal barrier coatings, deposited by EB-PVD / B. A. Movchan, K. Yu. Yakovchuk // Surface&Coatings Technology. — 2004. — 188–189. — P. 85–92.

73 Navinser B., Novar S., Zalar A. Interface problems in metallurgical coatings. Mater. Sci. and Eng.A.-1991.-139, №1-2.-P.249-258.

74 Neo N. H. Simultaneous chromizing and aluminizing using chromium oxide and aluminum: (II) on austenitic stainless steel / N.H. Neo, M.T. Kim, J.H. Shin, C.Y. Kim // Surface and Coatings Technology. – 124. – 2000. – P. 39–43.

75 Nishimoto T. Effect of coating layer structures and surface treatments on the oxidation behavior of a Ti–50 at.% Al alloy / Takumi Nishimoto,Takeshi Izumi,Shigenari Hayashi,Toshio Narita // Intermetallics. – 11. – 2003. – P. 459–466.

76 Nishimotoa T. Two-step Cr and Al diffusion coating on TiAl at high temperatures / Takumi Nishimotoa, Takeshi Izumia, Shigenari Hayashib,

Toshio Naritab // Intermetallics .- 11. – 2003.- P. 225–235.

77 Ortrud kubaschevsri jron-binary phase diagrams. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York. 1982.184 .

78 Oskolkova T.N. Wear resistant coating on tungsten carbide hard alloy. JOP Conf.Series: Materials Science and Engineering. 91(2015).-P.1-7.

79 Park J'.Y. Ll_2 $(Al,Cr)_3Ti$- based two – phase intermetallic compounds - II. Application to coating materials on TiAl / J'.Y. Park, S.W. Park, H.N. Lee, M.H. Oh, D.M. Wee // Scripta Materialia .- Vol. 36. - No. 7. -1997. - P. 801-806.

80 Passmore E.M., Boyd J.E., Lement B.S., Trans.Amer.Soc.Metals, 57,760,1964

81 Pe´rez F. J. Aluminizing and chromizing bed treatment by CVD in a fluidized bedreactor on austenitic stainless steels / F. J. Pe´rez, M. P. Hierro, F. Pedraza, C. Go´mez, M.C. Carpintero // Surface and Coatings Technology. - 120–121. – 1999. – P. 151–157.

82 Prace J.B., Borband J.O., Selbrede S. Properties of chemical – vapor-deposited titanium nitride. Thin Solid Films.236, 1993.-P.311-318.

83 Rikkerby G.A. and Cary R.A., Tool Steels, 4 th ed., Amerikan Society for Metals, 1980.

84 Rohr V., Donchev A., Shutze M., Milewska A, Perez F. Diddusion coatings for high temperture corrosion protection of 9-12%Cr steels. Corrosion engineering, Science and technology . 2005, Vol.40, №3.-P.226-231.

85 Samer J.Algodi, James W.Murray, Michel W.Fay, Adam T.Clare, Meng meit Fhea, Paul D.Brown. Electical discharge coating of nanostructured TiC-Fe cermets on 304 stainless steel. Surface and coatings technology.2016, 307.-P.339-349.

86 Schwanold G. Phase equilibria in the Ti–Cr–Al system at 1273 and 1423 K / G. Schwanold, G. Inden // La Revue de Metallurgie. - SF2M JA 96. – 1996. – P. 196.

87 Scozo Jnoue, Hitoshi Uchida, Atsushi Hiori, Keiji Koterazawa, Ronald P.Howson. Structure and composition of (Ti,Al)N films prepared by r.f.planar magnetron sputtering using a composite target. . Thin Solid Films, 271, 1995.-P.15-18.

88 Simoyama D. Formation of a rhenium-base diffusion-barrier coating system on Ni-base single crystal superalloy and its stability at 1423 K / D. Simoyama, K. Zaini, T. Nishimoto [et al.] // Oxidation of metals. — 2007. — 68, № 5. — P. 313–329.

89 Smokovich I. Ya., Loskutov T. V., a, and Khizhnyak V. G., UDC 669.017. HEAT RESISTANCE OF VT6 ALLOY WITH AND WITHOUT ALUMINUM–CHROMIUM DIFFUSION COATINGS AT 500, 700, AND 900°C. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 53, Nos. 1-2, May, 2014 (Russian Original Vol. 53, Nos. 1-2, Jan.-Feb., 2014) Page 48-56.

90 Streif R. Protection of materials by advanced high temperature coatings. Journal de PHYSIQUE IV. Collogue C9, supplement au journal de PHYSIQUE III. – December 1993. – vol.3. – P. 17 – 40.

91 Tang Z. Effect of a sputtered TiAlCr coating on hot corrosion resistance of gamma-TiAl / Z. Tang, F. Wang, W. Wu // Intermetallics. – 7. – 1999. – P. 1271 – 1274.

92 Tang Z. Effect of Cr addition on oxidation behavior of Ti–48Al–2Ag alloys / Z. Tang, V. Shemet, L. Niewolak, L. Singheiser, W.J. Quadakkers // Intermetallics. – 11. – 2003. – P. 1–8.

93 Tohru Aria, Sigeo Moriyma . Growth beharion of chromium carbide and niobium carbide layers on steel substrate, obtained by salt both immersion coating process. Thin Solid Films. 1994. 249. – P.174-182.

94 Toshio Narita. Sulfidation processing and Cr addition to improve oxidation resistance of TiAl intermetallics in air at 1173 K / Toshio Narita, Takeshi Izumi, Mamoru Yatagai, Takayuki Yoshioka // Intermetallics. – 8. – 2000.

– P. 371–379.

95 V.G. Khyzhnyak /Producing Multilayer Coatings from the Gas Phase with the Participation of TiC and TiN Compounds on the Hard Alloy VK8/Khyzhnyak,. V G. , Loskutova, T.V., Kalashnikov, T.Y., Mykolaychuk, O.I.//Journal of Superhard Materials. 2018.- №40(3), с. 170-178. 9 с. (Scopus).

96 Visuttipitukul P., Limvanutpong N. and Wangyao P. *Aluminizing of nickel-based super alloys grade in 738 by powder liquid coating.* Materials transactions. – 2010. – vol.51. – №5. – P. 982 – 987.

97 Wang Y.Q., Zhang Y., Wilson D.A. Formation of aluminide coatings on ferritie-martensitie steels by a low-temperature pach cementation process. Surface and coatings technology. 204 (2014).-P.2737-2744.

98 Wicr, Charles Coatings improve tool life,increase protuctiriti. Manubacturing Engineering. V. 97 (Dec.86). p. -26-31.

99 Wu Y. Improvement of the oxidation resistance of the single-crystal Ni-based TMS-82 + superalloy by Ni–Al coatings with/without diffusion barrier / Y. Wu, X. W. Li, G. M. Song [et al.] // Oxidation of metals. — 2010. — 74, № 5. — P. 287–303.

100 Xiang Z.D., Datta P.K. Pach aluminisation of low alloy steel at temperatures belloy 700ºC. Surface and coatings technology.184(2004).-P.108-115.

101 Xiao Si., Bining Lo and Zheno Wang. Aluminineideg low carbon sleel at lower temperatures. J.Mater.Sci. Technol, Vol.25, №4.2009.-P.433-436.

102 Yuansheng Wang. Oxidation resistance and corrosion behavior of hot-dip aluminized coatings on commercial-purity titanium / Yuansheng Wang, Ji Xiong, Jing Yan, Hongyuan Fan, Jun Wang // Surface & Coatings Technology. – 206. – 2011. – P. 1277–1282.

103 Zhang Z.G., Peng Y.P., Mao Y.L.Lu L.Y. Effect of hot-dip aluminizing on the oxidation resistance of Ti-6Al-4V alloy at higt temperatures. Corrosion

Science.2012, 55, -P.187-193.

104 Zhao Y. G. Effect of pre-oxidation on the properties of aluminide coating layers formed on Ti alloys / Y.G. Zhao, W. Zhou, Q.D. Qin, Y.H. Liang, Q.C. Jiang // Journal of Alloys and Compounds. – 391. – 2005. – P.136–140.

105 Zhaolin Zhan, Zhong Lin, Jianxiong Liu, Zeng Li, Pibo Liao. Microstructure and hig-temperature corrosion behariors of aluminide coatings by low-temperature pack aluminizing process. Applied Surface Science. 2010, 256, -P.3874-3879/

106 Zhengwei Li. Improving oxidation resistance of Ti_3Al and TiAl intermetallic compounds with electro-spark deposit coatings / L. Zhengwei, G. Wei, Y. Michiko, H. Yedong // Materials Science and Engineering. - A347. – 2003. – P. 243-252.

107 Zhou C. A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation Method / Chungen Zhou, Huibin Xu, Shengkai Gong, Kyoo Young Kim // Materials Science and Engineering. - A341. – 2003. – P. 69 - 173.

108 Zhou C. Effect of Ti–Al–Cr coatings on the high temperature oxidation behavior of TiAl alloys / Chungen Zhou, Ying Yang, Shengkai Gong, Huibin Xu // Materials Science and Engineering. - A307. – 2001. – P. 182–187.

109 Zhou W. A new way to produce Al + Cr coating on Ti alloy by vacuum fusing method and its oxidation resistance / W. Zhou, Y.G. Zhao, Q.D. Qin, W. Li, B. Xu // Materials Science and Engineering. - A 430. – 2006. – P. 254–259.

110 Zhou W. Effect of pre-oxidation on aluminized coating and their oxidation resistance of Ti alloy / W. Zhou, Y.G. Zhao, Q. D. Qin, W. Li, B. Xu // Materials Letters. – 60. – 2006. – P. 414 – 417.

111 Zhoua C. A study on aluminide and Cr-modified aluminide coatings on TiAl alloys by pack cementation method / Chungen Zhoua,U, Huibin Xua, Shengkai Gonga, Ying Yanga, Kyoo Young Kimb // Surface and Coatings Technology. – 132. - 2000. – P. 117 – 123.

112 Андриевский Р.А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения. Успехи химии. 1997.№ 1. –С. 57-77.

113 Андриевский Р.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А. Прочность тугоплавкий соединений. –М.: Металлургия, 1974. -232 с.

114 Андриевский Р.А., Уманский Я.С. Фазы внедрения. –М.: Наука, 1977. - 240 с.

115 Арзамасов Б. Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах. – М. : Машиностроение, 1979. – 225 с.

116 Аршук М. В., Лоскутова Т.В., Лесечко Д. В., Заболотна О. Ю., Заболотний І. В., Титанування та титаноалітування сталі 12Х18Н10Т. ІІІ Міжнародної конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ 2010 –

117 Аршук М.В., Курило Н.А., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Лесечко Д.В., Комплексні покриття за участі титану й алюмінію на сталі ШХ15. Проблеми тертя та зношування Науково-технічний збірник ВИПУСК 51 Київ «НАУ-друк» 2009 , С. 124-131.

118 Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Корозійна стійкість хромоалітованої сталі 12Х18Н10Т. Сучасні технології в промисловому виробництві Матеріали ІІ Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції Суми 17-20 квітня 2012 , С. 109.

119 Аршук М.В., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Булигін І.О. Спосіб нанесення дифузійних покриттів Патент України на корисну модель № 81814 від 10.07.2013 р.

120 Аршук М.В., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Курдибайло

Р.А., Кучеренко П.М. Спосіб нанесення дифузійних покриттів Патент України на корисну модель № 81813 від 10.07.2013 р.

121 Аршук М.В., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Пересенчук Т.Л., Структура і властивості твердого сплаву ВК8 з комплексними покриттями за участю азоту, титану і алюмінію. Проблеми тертя та зношування Науково-технічний збірник ВИПУСК 54 Київ «НАУ-друк» 2010, С. 218-229. (фаховий журнал)

122 Аршук М.В., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Корозійна стійкість хромоалітованої сталі 12Х18Н10Т. Наукові вісті НТУУ «КПІ», №6, 2011, С. 89-95 (фаховий журнал)

123 Аршук М.В., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Структура, фазовий і хімічний склади сталі 12Х18Н10Т після титанування та титаноалітування. Міжнародна конференція Матеріали для роботи в експериментальних умовах 2» за участю міністерства науки і освіти України, НТУУ «КПІ», яка присвячена 65-й річниці заснування інженерно-фізичного факультету 30-31жовтня 2009

124 Аршук М.В.Титаноалітовані та хромоалітовані покриття з бар'єрним шаром нітриду титану на сталі 12Х18Н10Т. Автореферат на здоб.наук.ступеня канд.наук, Київ, 2014

125 Ахмаров Р. Г. Повышение износостойкости режущего твердосплавного инструмента путем насыщения его поверхности твердыми интенсификаторами охлаждения : дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук : 05.03.01 Ахмаров Рамзид Гависович. – Уфа, 1996. – 226 с.

126 Ачимов А. А. Исследование жаростойкого диффузионного покрытия на лопатках газотурбинных двигателей из жаропрочного никелевого сплава / А. А. Ачимов, И. М. Толмачев, С. Ю. Удовиченко // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математические науки. Информатика. — 2014. — № 7. — С. 105–111.

127 Бабаскин Ю. З. Конструкционные и специальные стали с нитридной фазой / Бабаскин Ю. З. , Шипицын С. Я. , Кирчу И. Ф. – Киев : Наукова думка, 2005. – 354 с.

128 Базалеева Ю. О. Механизмы влияния азота на структуру и свойства сталей (обзор) / Ю. О. Базалеева // Металловедение и термическая обробка металлов. – 2005. – 10 (604). – С. 17–23.

129 Баранова Л.В. Металлографическое травление металлов и сплавов / Л.В. Баранова, Э.Л. Демина Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 256 с.

130 Бобина М.Н. Комплексное насыщение углеродистых сталей ванадием и ниобием. Автореферат кандидатской диссертации –Киев,1992.– 25 с.

131 Бобін А.Б., Бобіна М.М., Хижняк В.Г., Майброда В.С., Лоскутова Т.В., Вплив комплексного поверхневого зміцнення багатогранних неперетачуваних твердосплавних пластин на їх стійкість. IV международная научно-техническая конференція молодых специалистов авиамотостроительной отрясли «Молодежь в авиации: нове решения и передове технологи» , посвященная 100-летию отечественной авиации, 17-21 мая, 2010, г.Алушта, С.82-84.

132 Бобіна М.М., Смокович І.Я., Соловар О.М., Лоскутова Т.В., Дифузійне насичення сплаву ВТ6 азотом, вуглецем, киснем. Металознавство та обробка металів. – 2011. - №2. - С. 31 - 36. (фаховий)

133 Богомолов Г. Л.Физико-химические свойства оксинитридов и карбонитридов титана / Г. Л. Богомолов, Г. Я. Швейкин, С. И. Алялювский [и др.] // Неорганические материалы. - 1971. - Т.7, № 1. - С. 67 - 72.

134 Борисенко А.И. Процессы диффузии на границе раздела металл-покрытие / Борисенко А.И., Вященко К.А. // Высокотемпературная защита металлов. – Ленинград: Наука, 1981. – С. 3 – 8.

135 Борисенок Г. В. Химико – термическая обработка металлов и сплавов. Справочник / Борисенок Г. В., Васильев Л. А., Ворошнин Л. Г. и др. – М.:Металлургия, 1981. – 424 с.

136 Будиновский С.А. Ионно-плазменные жаростойкие покрытия с композиционным барьерным слоем для защиты от окисления сплава ЖС36ВИ/С.А.Будиновский, С.А.Мубояджан, А.М.Гаямов, С.В.Степанова//МИТОМ.2011.№1.С.34-40

137 Бурыкина А.Л. Некоторые закнонмерности твердофазного взаимодействия, возникающего в условиях формирования и эксплуатации высокотемпературных покрытий//Защитные высокотемпературные покрытия. Труды 5-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям, Харьков, И-во «Наука», Ленинград.отд., Л., 1972. С.11-21

138 Бурыкина А.Л. Применение боридных покрытий в качестве диффузионных барьеров для тугоплавких металлов / [Бурыкина А.Л., Дзядыкевич Ю.В., Эпик А.П., Сосновский Л.А.] // Неорганические и органосиликатные покрытия. – М.: Наука, 1975. – 484 с.

139 Бякова А.В. Изучение условий получения, состава и свойств карбидных покрытий на железе и сталях. Автореферат кандидатской диссертации. – Киев, 1976.–26 с.

140 Бякова А.В., Лоскутов В.Ф., Гордань Г.Н.Состав покрытий их карбида хрома на поверхности углеродистых сталей//Черная металлургия. №4.1980, С.109-113

141 Бякова А.В., Хижняк В.Г., Лоскутов В.Ф., Бирин С.Б.Влияние карбидных покрытий на стойкость твердосплавного режущего инструмента//Защитные покрытия на металлах. Наукова думка.Киев.1983, №17. С37-40

142 Ващенко К.И. и др. Повышение износостойкости стали 110Г13Л // Технология и организация производства. – 1971.–№6. – С. 19-21.

143 Верещака А. С. Работоспособность режущего инструмента с износостойким покрытием / Верещака А. С. – М. : Металлургия, 1993. – 399 с.

144 Верещака А.С. Некоторые методологические принципы создания функциональных покрытий для режущего инструмента. В кн. Современные технологии в машиностроении. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2007. С. 210-232.

145 Верещака А.С. Некоторые методологические принципы создания функциональных покрытий для режущего инструмента.. С. 97-122 https://www.kpi.kharkov.ua/archive

146 Верещака, А.С. Анализ основных аспектов применения многослойнокомпозиционных нано-структурированных функциональных покрытий для режущего инструмента //А.С.Верещака, Б. Карпушевски, Л.Г.Дюбнер. В кн. Высокие технологии в машиностроении. Сб. научных трудов. С 56, Вып. 2. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. С.72-87.

147 Верещака, А.С. Повышение эффективности инструмента путем управления составом, структурой и свойствами покрытий./А.С. Верещака, А.А. Верещака // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005, № 9. С.9-19

148 Виноградов В.Н., Сорокин Т.М., Колокольников М.Г. Абразивное изнашивание. - М.: Машиностроение, 1990. - 224 с.

149 Ворошнин Л. Г. Диффузионный массоперенос в многокомпонентных системах / Л. Г. Ворошнин, Б. М. Хусид. – Минск: Наука и технология, 1979. – 256с.

150 Ворошнин Л. Г. Многокомпонентная диффузия в гетерогенних сплавах / Л. Г. Ворошнин и др. – Минск: Высш. шк., 1984 – 142 с.

151 Ворошнин Л. Г. Теория и технология химико – термической обработки / Л. Г. Ворошнин, О. Л. Менделеева, В. А. Сметкин – М.:

Новое знание, 2010. – 304 с.

152 Ворошнин Л.Г. Химико-термическая обработка металлокерамических материалов/Л.Г.Ворошнин и др. Минск: Наука и техника.-1977, 272 С.

153 Геллер Ю. А. Инструментальные стали. М.: Металлургия — 1968. — 568 с.

154 Геллер Ю.А. Материаловедение (методы анализа, лабораторные работы и задачи) / Ю.А. Геллер, А.Г. Рахштадт. – М.: Металлургия, 1975. – 447 с.

155 Герасимов А. А. Газобарическое азотирование сталей / А.А. Герасимов, В. А. Голиков, М.А. Гресс, Г.Г Мухин, В.И. Сноп // МиТОМ. –2004. – № 6. – С.7–10.

156 Герасимов С. А. Новые идеи о механизме образования структуры азотированных сталей / С. А. Герасимов, А. В. Жихарев, Е. В. Березина, Г. И. Зубарев, В. А. Пряничников. // МиТОМ. – 2004. – № 1. – С. 13–17.

157 Гетьман П. Р. Техническое описание и инструкция по зксплуатации агрегат «Булат-ЗТ» / П. Р. Гетьман – Х. : ХФТИ АН УССР, 1978.– 32 с.

158 Голованов А.В., Радюк А.Г., Славов В.И., Баранов В.П., Титлянов А.Е. , Кульмаметьева Ю.З. Структура и фазовый состав поверхностного слоя на сталях после алитирования.МиТОМ, №6,(636).2008.-С.42-45.

159 Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения.под ред. Н.Т. Чеботарева. –М.: Мир. 1971. -424 с.

160 Горбунов Н.С. Вакуумный метод термохромирования/ Н.С.ГорбуновМ.:Изд-во АН ССР. 1958.205 с.

161 Григорьев С. Н. Повышение надежности режущего инструмента путем комплексной ионно-плазменной поверхностной обработкой: дисс. … д-ра.техн.наук : 05.03.01 Григорьев Сергей Николаевич. – Москва, 1995. – 497 с.

162 Григорьев С.Н. Перспективные технологии и оборудование для

комбинированной вакуумно – плазменной обработки деталей/ С.Н.Григорьев// Металл. Оборудование. Инструмент.-2003.-С.36-40

163 Гудремон Э. Специальные стали / Гудремон Э. – М. : Металлургия, т.1, 1966. – 735 с.

164 Гуревич Ю.Г., Буланов В.Я., Германюк Н.В., Фраге Н.Р., Напара-Вологина С.Г. Легирование железа через газовую фазу.-Свердловск:УрО АН СССР, 1992. ISBN 5-7691-0165-2. 190 с.

165 Дацюк., В.Г. Хижняк, Т.В. Лоскутова, Н.А. Харченко Жаростійкість хромоалітованих покриттів з шаром (Ti, Zr)N на нікелі О.Е.

166 Дворук В.І., Герасимова О.В. Вплив структурного стану на абразивне руйнування сталі. Тертя та зношування. Науково-технічний збірник.-К.: НАУ,2007.- вип. 47. - с. 82-94.

167 Де Бур Я. Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций. М.: ИЛ, 1969.

168 Дегула А.І. Комплексне дифузійне насичення сталей і твердих сплавів титаном, ванадієм і хромом Автореф. кандид. дисер.-2010, Київ.-С.28

169 Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. в 3 т. / [ред. Н. П. Лякишева]. - М: Машиностроение, 1997. – Т.2 - 676 с.

170 Діаграма стану залізо-алюміній https://markmet.ru/diagrammy-splavov/diagramma-sostoyaniya-sistemy

171 Дубинин Г. Н. Диффузионное хромирование сплавов / Г. Н. Дубинин – М.: Машиностроение, 1964. – 451с.

172 Дурягина З.А. Закономірності створення бар’єрних шарів з регульованим структурно-фазовим станом URI: http://ena.lp.edu.ua:8080/handle/ntb/35941.

173 Евтушок Т.М.Исследование некотроных закономерностей взаимодействия графита с тугоплавкими соединениями и металлами. Автореф.канд.диссер. Киев, 1969

174 Емельянов В.С., Евстюхин А.И., Шумов В.А. Теория процессов

получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов. –М.: Атомиздат, 1983. -142 с.

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

176 Зауличний Я.В., Карпец М.В. Фізика конденсованого стану матеріалів. Рентгенівські дослідження електронної та кристалічної структури: Методичні вказівки та інструкції до виконання лабораторних робіт для студентів інженерно-фізичного факультету.-К.:НТУУ»КПІ».-2013.-39 с.

177 Захаров Б.В., Минкевич А.Н., Тонэ Э.Р. Термодинамическая оценка реакций крбидообразования при титанировании углеродистых сталей//Защитные покрытия на металлах.-1980.-Вып.№14.-С.30-33

178 Захаров В. В. Создание промышленной технологи химико-термической обработки режущего инструмента из твердых сплавов: дисс. … доктора. техн. наук : 05.16.01 Захаров Василий Васильевич. – Москва, 1989. – 268 с.

179 Земсков Г.В. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов / Г. В. Земсков, Коган Р. Л. – М.: Металлургия,1978. – 208 с.

180 Земсков Г.В., Коган Р.Л., Косс Е.В., Хмелевская М.Е., Милюхина Л.В., Видерман В.С.Диффузионное титанирование углеродистых сталей//Защитные покрытия на металлах. Наукова думка.Киев.1973, №7. С110-113

181 Земсков Г.В., Коган Р.Л., Милюхина Л.В. Диффузионное асыщение стали и чугуна карбидообразующими элементами ////Защитные покрытия на металлах. Наукова думка.Киев.1975, №9. С.120-122

182 Земсков Г.В., Коган Р.Л., Милюхина Л.В., Степаненко Л.Б., Шестаков А.И., Косс Е.В.Диффузионные карбидные покрытия на стали//Защитные покрытия на металлах. Наукова думка.Киев.1972, №6. С.58-60

183 Змий В.И, Руденький С.Г.,Карцев Н.Ф., Кунченко В.В., Бредіхин М.Ю., Ріжова Т.П., Крохмаль С.А., Григарьев А.Н. Коррозионно-єрозионно-стойкие покрытия применительно к защите внутренних поверхностей труб второго контура АЄС. Вопросы атомной науки и техники.2009.№2. Серия физика радиационных повреждений и радиационное материалловедение(93).-С.164-168.

184 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников: ГОСТ 9450-76. – [Действителен от 1976-01-09]. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 33 с. – (Межгосударственные стандарты).

185 Илющенко Н.Г. Жаростойкие и теплостойкие покрытия. / Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Беляева Г.И. и др. – Л.: Наука, 1969, с. 105.

186 Каблов Е.Н. Фазовый состав диффузионных слоёв металлических покрытий жаропрочных никелевых сплавов./ Е.Н. Каблов, Г.И.Морозов, Г.Н. Матвеева и др.//МиТОМ. 1994. №12. – С. 20-23.

187 Калабов Е.Н. Защитные и упрочняющие покрытия лопаток и деталей ГДТ/Е.Н.Калабов, С.А.Мубояджян, С.А.Будиновский, А.Г.Галоян и др. //Авиационные материалы.-М.:ВИАМ, 2007.С.107-124.-(Избр.тр.ВИАМ, 1932-2007).

188 Калабов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей/Е.Н.Калабов.-М.:Изд-во МИСиС, 2001.632 с.

189 Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.

190 Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 469 с.

191 Киричок П. О. Зміцнення поверхонь металевих деталей: навч. посіб. / Киричок П. О. , Олійник В. Г., Киричок Т. Ю. – К.: Преса України, 2004, – 240 с.

192 Коломыцев П. Т. Высокотемпературные защитные покрытия для

никелевых сплавов. М.: Металлургия. – 1991. – 236 с.

193 Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия.- М.:Металлургия, 1979.-272 с.

194 Коломыцев П.Т., Григорьева Л.Г.Влияние температуры эксплуатации на состав и структуру покрытий, полученных хромоалитированием в вакууме на сплавах ЭП109 и ЖС6КП//Защитные покрытия на металлах. Наукова думка.Киев. .1980, №14. С80-86

195 Комплексная модель процесса осаждения покрытий методом КИБ : сб. докладов Международная конференция ОТТОМ-4. Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов. Ч. 2.– Харьков, 2003, С. 281-286.

196 Кононов В. В. Разработка состава коррозионностойкого защитного покрытия и способа его нанесения на отливки из жаропрочных никелевых сплавов / В. В. Кононов, О. В. Гнатенко, С. В. Гайдук, В. В. Наумик // Вестник двигателестроения. — 2013. — № 1. — С. 133–138.

197 Косолапова Т.Я. Карбиды.-М.:Металлугрия, 1968.-300 с.

198 Криштал М. А. Многокомпонентная диффузия в металах / М. А. Криштал, А. И. Волков. – М.:Металлургия, 1985. – 176 с.

199 Криштал М.А. Механизм диффузии в железных сплавах. – М.: Металлургия. 1972. – 400 с.

200 Крукович М. Г. Моделирование процесса азотирования / М. Г. Крукович // МиТОМ. – 2004. – № 1. – С. 24–31.

201 Кудрявцева Н.Я. Диффузионное насыщение сталей и сплавов карбидообразующими элементами /Н.Я.Кудрявцева, Ю.Н.Громов. Кемеров.технолог. инст.пищ. промышленности,1990.78 с.

202 Кулик А. Я. Диффузионное карбонитрирование титана / А. Я. Кулик, Ю. Я. Преслшн, Л. С Ляхович. - [изд. 8]. – К.: Наукова думка, 1974. – 306с.

203 Кулыба Н.А., Получение карбидных покрытий на сталях и чугунах при пониженном давлении с применением четырехлористого углерода: Автореф.дис. …канд.техн.наук.-К., 1972.-24с.

204 Кулыба Н.А.Исследование процесса нанесения покрытий из тугоплавких соединений при пониженном давлении с применением четерыхлористого углерода Автореферат кандидатской диссертации. – Киев, 1972.– 25 с.

205 Курило Н. А. Фізико-хімічні умови процесу титанування азотованих сплавів у середовищі хлору / Н. А. Курило, В. Г. Хижняк, В. І. Сігова, С. В. Марченко // Вісник Сумського державного університету. Серія Технічні науки. — 2008. — № 3. — С. 29—33.

206 Курило Н.А. Дифузійна металізація азотованих шарів на сталях та твердих сплавах Автореф. кандид. дисер.-2010, Київ.-С.39

207 Лахтин Ю. М. Азотирование стали / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган. – М. : Машиностроение, 1976. – 256 с.

208 Лахтин Ю. М. Химико – термическая обработка металлов / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. – М: Металлургия, 1985. – 256 с.

209 Левашов С.С., Лоскутова Т.В., Аршук М.В., Лиховей Д.В., Корозійна стійкість титанових та титаноалітованих покриттів. Загальноуніверситетська науково-технічна конференція молодих вчених та студентів, присвячена дню науки Секція «Машинобудівання» підсекція «Інтегровані технології машинобудування», Київ, 2011.

210 Лесечко Д.В., Хижняк В.Г., Левашов С.С., Лоскутова Т.В., Абразивна зносостійкість комплексних азототитанованих покриттів на сталі У8А. Міжнародна конференція «Матеріали для роботи в експериментальних умовах 2» за участю міністерства науки і освіти України, НТУУ «КПІ», яка присвячена 65-й річниці заснування інженерно-фізичного факультету 30-31жовтня 2009.

211 Лоскутов В. Ф., Хижняк В. Г., Куницкий Ю. А. и др. Диффузионные карбидные покрытия. – Киев: Техніка, 1991. – 168 с.

212 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.

213 Лоскутов В.Ф. Разработка процессов получения диффузионных легированных боридных и карбидных покрытий для повышения стойкости деталей машин и инструмента. Докторская диссертация. – Киев, 1987.– 374 с.

214 Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Ульяненко Н.В. Реакційна камера для нанесення карбідних покриттів. Деклараційний патент України на винахід №54926 А від 17.03.2003. Бюлетень №3.

215 Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Янцевич К.В. Спосіб нанесення дифузійних покриттів. Деклараційний патент України на винахід №50165 А від 15.10.2002. Бюлетень №10.

216 Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Янцевич К.В., Нестеренко Ю.В. Спосіб нанесення карбідних покриттів. Деклараційний патент України на винахід №501193 А від 15.10.2002. Бюлетень №10.

217 Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Ульяненко Н.В., Лоскутова Т.В. Спосіб нанесення покриттів на сплави. Деклараційний патент України на винахід №52132 А від 16.12.2002. Бюлетень №12.

218 Лоскутов В.Ф., Бякова А.В., Сапон В.И.Нанесение покрытия из карбида титана на поверхность железа и сталей//Металловедение и термическая обработка металлов.. 1979, №10. С.35-37

219 Лоскутов В.Ф., В.Г.Хижняк. Нанесение карбида титана на поверхность инструментальных сталей// Черная металлургия, 1978, №8. С.116-118

220 Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В.Нанесення карбіду титану на поверхню хромовмісних інструментальних сталей. Фізика і хімія твердого тіла 2006, Т7, №4, С. 769-773.

221 Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г.Карбидные покрытия на инструментальных сталях//Защитные покрытия на металлах. Наукова думка.Киев.1979, №13. С43-44

222 Лоскутова Т.В. / Комплексне насичення вуглецевих сталей та твердих сплавів ніобієм і хромом. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. – Київ, 2004. – 219 с.

223 Лоскутова Т.В. //Будова і захисні властивості комплексних хромотитаноалітованих дифузійних покриттів на сталі У8А//Наукові вісті "НТУУ"КПІ", №6,2015, С.38-46.

224 Лоскутова Т.В. Дифузійне хромоалітування попередньо хромованої сталі У8А.//, Левашов С.С., Погребова І.С., Хижняк В.Г., Чегеренец О.Е Фізико хімічна механіка матеріалів «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів», Львів 2012 р, с.250-255

225 Лоскутова Т.В. Захисні покриття за участю хрому та алюмінію на титанових сплавах / Т.В. Лоскутова, В.Г. Хижняк, І.Я. Смокович, Р.Р. Тарасенко // Проблеми тертя та зношування: наук. – техн. зб./ К.: НАУ, 2012. – Вип. 58. – С. 152-160.

226 Лоскутова Т.В. Отримання та структура комплексних дифузійних покриттів за участю хрому та алюмінію на титановому сплаві ВТ6 / Т.В. Лоскутова, В.Г. Хижняк, І.Я. Смокович, І.С. Погребова // Вісник СевНТУ – Севастополь.: 2011. – випуск 120. – С. 120-125.

227 Лоскутова Т.В. Фазовый состав покрытий полученых при насыщении сталей хромом и титаном / Т.В. Лоскутова, В.Г. Хижняк, А.І. Дегула, М.Н. Бобина, Я.В. Зауличный: международная конференция [«Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы»], (27-29 мая 2008г.). –Киев: ИПМ НАНУ. -С. 194

228 Лоскутова Т.В., Левашов С.С., Погребова І.С., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Структуру та властивості хромоалітованних покриттів на сталі У8А. III – я Международная Самсоновская конференция, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» (НТУУ «КПИ») ООО “ИНТЕМ” (Украина), Киев, 2012.

229 Лоскутова Т.В., Аршук М.В., Бобін А.Б., Склад та властивості титаноалітованих вуглецевих сталей. III науково-практична конференція молодих вчених України «Нові технології і матеріали у машинобудуванні присвячена 125-ій річниці від дня народження І.Фещенко-Чопівського – всеукраїнських.

230 Лоскутова Т.В., Бобіна М.М.,Хижняк В.Г.,Погребова І.С.,Бобін А.Б.,Дегула А.І.,Згурський Т.М. .Реакційна камера для нанесення карбідних покриттів// Патент України на винахід №30450 від 25.02.2008

231 Лоскутова Т.В., Левашов С.С., Погребова І.С., Лиховей Д.І., Нові дифузійні покриття за участю хрому на сталі У8А. Сучасні технології в промисловому виробництві Матеріали ІІ Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції Суми 17-20 квітня 2012 , С. 111-112.

232 Лоскутова Т.В., Левашов С.С., Погребова І.С., Хижняк В.Г., Дем’янова А.О., Захисні властивості комплексних дифузійних покриттів за участю хрому, титану, алюмінію. Технологія 2014, Міжнародна науково-технічна конференція, 4-5 квітня 2014, м.Северодонецьк, С. 209-210.

233 Лоскутова Т.В., Левашов С.С., Погребова І.С., Хижняк В.Г., Чегеренец О.Е., Дифузійне хромоалітування попередньо хромованої сталі У8А. Фізико хімічна механіка матеріалів «Проблеми корозії та

протикорозійного захисту матеріалів», Львів 2012 р, С. 250-255.

234 Лоскутова Т.В., Левашов С.С., Хижняк В.Г.,Погребова И.С.//Структурообразование и жаростойкость стали У8А с многокомпоненентными диффузионными покрытиями системы Ti-Cr-Al//Порошковая металлургия. №11-12, 2015, С. 43-51

235 Лоскутова Т.В., Левашов С.С., Чорний В.С., Лиховей Д.І., Дифузійне хромотитаноалітування сталі. Матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції, Київ, 2012. С. 51.

236 Лоскутова Т.В., Медова І.Ю., Малихіна О., Охремчук М., Фізико-хімічні умови титаноалітування сплавів в середовищі. ІІІ Міжнародної конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ 2010

237 Лоскутова Т.В., Смокович І.Я., Погребова І.С, Матвєєнко Н.А., Жаростійкість сплаву ВТ6 з комплексними алюмохромовими покриттями. VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів,аспірантів та молодих вчених«Хімія та сучасні технології» ІІІ ТОМ 24–26 квітня 2013 р. Дніпропетровськ Україна С.60-6.

238 Лоскутова Т.В., Смокович І.Я., Бобіна М.М., Лиховей Д.І., Дифузійні покриття за участю алюмінію на технічному титані. Сучасні технології в промисловому виробництві Матеріали ІІ Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції Суми 17-20 квітня 2012 , С. 113-114.

239 Лоскутова Т.В., Смокович І.Я., Хижняк В.Г., Лиховей Д.І., Очеретяний О.В, Дифузійне алітування технічного титану ВТ1-0. Матеріали IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 4-6 квітня Київ, 2012.

240 Лоскутова Т.В., Хижняк В. Г., Погребова І. С., Бобіна М. М., Жаростійкість карбідних покриттів, отриманих при послідовному насиченні сталі У8А хромом та титаном. «Наукові вісті

НТУУ»КПІ»»,№6, С.93-96.

241 Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Бобина М.Н. Аршук М.В./ Способ нанесения диффузионны покритий// II Internation Conference "Innovative Technologies in Science and Education. European Experience - м.Гельсінкі, Фінляндія,11.11.2018 ; с.195-201.6с.

242 Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Левашов С.С., Погребова І.С., Бобіна М.М., Отримання, структура та властивості комплексних дифузійних покриттів за участю хрому і алюмінію на сталі У8А. VII International Conference "Strategy of Quality in Industry and Education" , June 3-10 2011, Varna, Bulgaria, Международный научный журнал Acta Universitatis Pontica Euxinus, Special number, С. 167-170.

243 Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Левашов С.С., Погребова І.С., Бобіна М.М., Структура та властивості дифузійних покриттів за участю алюмінію, хрому та нікелю на титановому сплаві ВТ6. Special number "Strategy of Quality in Industry and Education" , June 3-10 2012. - Varna, Bulgaria. - Acta Universitatis Pontica Euxinus. – 2012. Международный научный журнал

244 Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Левашов С.С., Погребова І.С., Жаростойкость комплексних покриттів отриманих хромоалітуванням попередньо хромованої сталі У8А. Вісник СевНТУ, серія: Механіка, енергетика, екологія, №120, Севастополь. – 2011. - С. 151 - 155. (фаховий)

245 Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Нікітіна Н.С. Міжнародна наукова конференція. Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 9/ захісні властивості дифузійних хромоалітованих покриттів з бар'єрними шарами TiN та Ti2AlN на сплаві ВТ6. Збірник праць НТУУ"ІФФ", 2019 С. 193-195.

246 Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Поргебова І.С., Левашов С.С., Лиховей Д.І., Отримання та захисні властивості комплексних покриттів на

основі титану та алюмінію на сталі У8А. Международная научно-техническая конференция, «Универститетская наука -2011», Мариуполь, 2011.

247 Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Смокович І.Я., Погребова І.С., Отримання та структура комплексних дифузійних покриттів за участю хрому та алюмінію на титановому сплаві ВТ6. Вісник СевНТУ, серія: Механіка, енергетика, екологія, №120, Севастополь. – 2011. - С. 120 - 126. (фаховий)

248 ЛоскутоваТ.В., Левашов С.С., Погребова И.С., Хижняк В.Г., Лиховей Д.И., Комплексные диффузионные покрытия при участи хрома, титана и алюминия на стали У8А. Седьмая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чисте технологии производства и утилизации изделий» 24–28 сентября 2012 г. , п.г.т. Кацивели, Крым, Украина.

249 Ляхович Л. С. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Л. С. Ляхович, Л. Г. Ворошнин, Г. Г. Панич и др. – Минск: Наука и техника, 1974. – 288 с.

250 Малинов С. Связь микроструктуры и свойств промышленных титановых сплавов с параметрами процесса азотирования из газовой фазы / С. Малинов, А.Зечева, В. Ша // Металовведение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 7. – С. 21–27.

251 Мацевитый В.М.Покытия для режущих инструментов.-Х.:Вища шк. Изд-во при Харьк. Ун-те, 1987.-128 с.

252 Мельник П. І. Структуроформування та фізико-хімічні властивості титану, дифузійно насиченого залізом / П.І. Мельник, Р.М. Федорак, І.Й. Перкатюк // Фізика і хімія твердого тіла, Т.1, №2. - 2000. - С. 285 - 291.

253 Мельник П.И. Технология диффузионных покрытий – Киев: Техніка,

1978. – 151 с.

254 Минкевич А. Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А. Н. Минкевич – М.: Машиностроение, 1965. – 331 с.

255 Минкевич А.Н., Захаров Б.В., Тонэ Э.Р. О некоторых свойствах покрытия карбида титана на стальных изделиях//Защитные покрытия на мелаллах.-1977.-Вып.№11.-С.81-83

256 Минкевич А.Н., Пименова А.З. Исследование осаждения карбида титана из парогазовой фазы в атмосфере аргона//Изв.вузов.Черн.Металлургия.-1969.-№5.-С.137-139

257 Минкевич А.Н., Пименова А.З., Осаждение карида титана на поверхности стали//Изв.вузов. Черн.металлургия.-1968.-№9.-С.159-162.

258 Минкевич А.Н., Серебрянникова В.С., Кузнецов Г.Д. Покрытие из карбида ниобия на стали и металлокерамических твердых сплавах//Металловедение и термическая обработка металлов.-1971.-№12.-С.38-39

259 Мовчан Б. А. Электронно-лучевые установки для испарения и осаждения неорганических материалов и покрытий / Б. А. Мовчан, К. Ю. Яковчук. // Современная электрометаллургия. — 2004. — № 2. — С. 10–15.

260 Мубояджян С.А, Галоян А.Г.. Диффузионные алюминидные покрытия для защиты поверхности внутренней полости монокристаллических лопаток турбин из рений – и рений-рутений содержащих жаропрочных сплавов https://www.viam.ru/public/files/2012/2012-206013.pdf

261 Мубояджян С.А. Защита поверхности внутренней полости монокристаллических лопаток турбин ГТД из современных безуглеродистых жаропрочных сплавов/С.А.Мубояджян, А.Г.Галоян//Авиционные материалы и технологии.н.-

т.сб.2008.Вып.3.С12-17

262 Мубояджян С.М., Александров Д.А., Горлов Д.С., Егорова Л.П., Булавинцева Е.Е.Защитные и упрочняющие ионно-плазменные покрытия для лопаток и других ответственных деталей компрессора ГТД https://www.viam.ru/public/files/2012/2012-206071.pdf

263 Пахмурский В.И., Далисов В.Б., Бродяк Я.П., Ивацук Д.В.Тероетические аспекты прочности материалов с защитными покрытиями в условиях воздействия переменных температур //Защитные покрытия на металлах. Наукова думка.Киев.1980, №14. С10-16

264 Переверзев В.М. Диффузионная карбидизация стали/В.М.Переверзев.Воронеж: Воронежский университет, 1977. 91с.

265 Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных гибридных покрытий, нанесенных комбинированным способом / А. Д. Погребняк, Ю. А. Кравченко // Вісник СумДУ. - 2004. - №8(67).- С. 49 - 69.

266 Погребова І.С., Демянова А.О., Лоскутова Т.В., Нестерук Я.І., Неділько С.І., Комбінований захист сталі 80 термодифузійними покриттями на основі Ti-Al-Cr та інгібіторами корозії. V Міжнародна науково-технічна конференція студентів,аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», м.Київ, 2014, С. 120.

267 Погребова И.С., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Бобина М.М., Левашов С.С., Влияние активатора на структуру и свойства хромоалитированых покрытий на стали У8А. Научно-технический журнал Вопросы химии и химической технологи. – 2011. - №4(2) секция Проблемы современной єлектрохимии. – Днепропетровск. - С. 132 - 134. (фаховий)

268 Погребова І.С. МЕТОДИЧКА ЕЛЕКТРОХИМИЯ

269 Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Смокович І.Я., Нестерук Я.І., Корозійна стійкість і електрохімічні властивості алюмохромових дифузійних покриттів на сплаві ВТ6 в водних агресивних середовищах. Технологія 2014, Міжнародна науково-технічна конференція, 4-5 квітня 2014, м.Северодонецьк, С. 220-223.

270 Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Редько Р.М./Корозійна стійкість комплексних титаноалітованих та хромотитаноалітованих покриттів//МОМ.2019.-№1, с.16-21.

271 Погребова І.С., Пилипенко Т.Л., Лоскутова Т.В., Коберник Н.А. /Поліфункціональні солі піридину з карбонільними угрупуваннями як інгібітори кислотної та мікробної корозії металів//Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. 2018.- №2.-с250-255.(фахове).

272 Погрелюк И. Н. Формирование карбонитридных покрытий на Ті при диффузионном насыщении / И. Н. Погрелюк, О. И. Яськив, С. В. Гурын // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2006.- №5. - С. 26 – 29.

273 Похмурский В. И., Далисов В. Б., Голубец В. М.Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий. – К.: Наукова думка, 1980. – 188 с.

274 Ремізов Г. О. Азот як легуючий елемент сталей (короткий огляд) / Г. О. Ремізов Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції НТУУ «КПІ» – К. : Політехніка, – 2002, – С. 58-61.

275 Рябов В.Р. Аллитирование стали.-М.: Металлургия. 1973. -148 с.

276 Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия. – 1973. – 400 с.

277 Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физико-химические свойства окислов.-М.:Металургия, 1978.-472 с

278 Самсонов Г.В., Бурыкина А.Л., Евтушенко О.В.Автоматич.сварка,

№10, 30,1966

279 Самсонов Г.В., Жунковский Г.Л. Некоторые закономерности начальной стадии реакционной диффузии. В сб.: Защитные покрытия на металлах. К.: Наукова думка. Вып. 7. 1973. С. 21-33.

280 Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. –К.: Наукова думка, 1974. – 456 с.

281 Самсонов Г.В.ФХММ, 4,№5, 502,1968

282 Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В.. Коррозия и защита от коррозии/ Под ред. И. В. Семеновой – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336с.– ISBN 5-9221-0246X, 40с.

283 Сердитов А.Т. Физико-химические закономерности и технологические условия получения на углеродистых сталях покрытий из карбидов титана и ванадия, их структура, кинетика роста и свойства. – Кандидатская диссертация. – Киев, 1984.–217 с.

284 Середа Б. П. Получение двухкомпонентных покрытий на основе титана методом СВС / Б. П. Середа, И.В. Палехова // Металловедение и термическая обработка металлов. -2003. - №11. – С. 30 - 32.

285 Сидорина И.И. Основы материаловедения / Учебник для вузов под ред. И.И. Сидорина / М.: Машиностроение, 1976. – 436 с.

286 Синярев Г.Б. Использование ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г. Б. Синярев, П. О. Ватолин, Б. Г. Трусов и др. – М. : Наука, 1982. – 254 с.

287 Сігова В. І. Азототитанування конструкційних та інструментальних сталей / В. І. Сігова, В. Г. Хижняк, Н. А. Курило // Вісник Сумського державного університету. – 2007. – № 2. – С. 73–79.

288 Смирнов А. В., Начинков А. Д. Поверхностное упрочнение титана методами химико-термической обработки // Металловедение и термическая обработка металлов, 3 (1960).

289 Смокович И. Я., Лоскутова Т.В., Бобина М.Н., Иванов Д., Получение диффузионных хромовых покрытий на титановых сплавах. III – я Международная Самсоновская конференция, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» (НТУУ «КПИ») ООО “ИНТЕМ” (Украина), Киев, 2012.

290 Смокович И. Я., Лоскутова Т.В., ХижнякВ.Г., Погребова И.С, Цимбалюк., Вплив активаторів на структуру алюмохромових дифузійних покриттів нанесенних на поверхню титанового сплаву ВТ6. VIIIInternational Conference “Strategy of Quality in Industry and Education” , June 3-10 2013, Varna, Bulgaria, Международный научный журнал Acta Universitatis Pontica Euxinus, Special number.

291 Смокович І. Я. Дифузійні хромовані покриття на титановому сплаві ВТ6 / І.Я.Смокович, Т.В.Лоскутова, В.Г.Хижняк, М.М.Бобіна, І.С.Погребова // Вісник СевНТУ – Севастополь.: 2013. – випуск 137. – С. 239-242.

292 Смокович І. Я., Лоскутова Т. В., Бобіні М. М., Погребова І. С., Комплексні дифузійні покриття за участю хрому та алюмінію на титановому сплаві ВТ6. III Науково-технічна конференція «Титан – 2012: виробництво і застосування» Запоріжжя, 4-5 жовтня 2012,С.75-77.

293 Смокович І. Я., Лоскутова Т. В., Хижняк В. Г., Погребова І. С., Жаростійкість та корозійна стійкість комплексних хромоалітованих покриттів на титановому сплаві ВТ6. Наукові вісті НТУУ «КПІ», №1, 2013, С. 84-88. (фаховий журнал)

294 Смокович І.Я. Жаростійкість вихідного та алюмохромованого титанового сплаву ВТ6 при температурах 500, 700, 900 °С / І.Я. Смокович, Т.В. Лоскутова, В.Г. Хижняк // Порошковая металургия – К.:2014. – №1/2 (495). – С. 62-73.

295 Смокович І.Я. Жаростійкість та корозійна стійкість комплексних хромоалітованих покриттів на титановому сплаві ВТ6 / І.Я. Смокович, Т.В. Лоскутова, В.Г. Хижняк, І.С. Погребова // Наукові вісті. – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – № 1 (87). – С. 84-88.

296 Смокович І.Я. Підвищення властивостей титанового сплаву ВТ6 нанесенням дифзійних покриттів на основі алюмінію та хрому. Автореферат на здобуття наукового ступеня канд.тех.наук (керівник Лоскутова Т.В.), Київ, 2015 .-21с

297 Смокович І.Я. Підвищення властивостей титанового сплаву ВТ6 нанесенням дифзійних покриттів на основі алюмінію та хрому. Канд.дис., Київ, 2015 .-192 с

298 Смокович І.Я. Структура та властивості дифузійних покриттів з алюмінієм, хромом та нікелем на титановому сплаві ВТ6 / І.Я. Смокович, Т.В. Лоскутова, В.Г. Хижняк // Металознавство та обробка металів – К.: 2013. – № 2 (66). – С. 17-21.

299 Смокович І.Я., Локутова Т.В., Бобіна М.М., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Дифузійні хромовані покриття на титановому сплаві ВТ6. Вісник СевНТУ, серія: Механіка, енергетика, екологія, №137, Севастополь. – 2013. - С. 139 - 143. (фаховий)

300 Смокович І.Я., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Жаростійкість вихідного та алюмохромованого титанового сплаву ВТ6 при температурах 500, 700 і 900 0С. Порошковая металлургия 1/2'(495) 2014, С. 62-73. (фаховий журнал)

301 Смокович І.Я., Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Нестерук Я. І., Дем'янова А.О., Корозійна стійкість алюмохромових термодіфузійних покриттів на титановому сплаві ВТ6 в водних агресивних середовищах. V Міжнародна науково-технічна конференція студентів,аспірантів та молодих вчених«Хімія та сучасні технології», м.Київ, 2014,С. 119.

302 Сорокин В. Г. Марочник сталей и сплавов / Сорокин В. Г. – М. : Машиностроение, 1989. – 638 с.

303 Сплавы твердые спеченные. Марки. : ГОСТ 3882-74. – [Чинний від 15.08.1974]. – М. : ИПК издательство стандартов, 1974. 9 с. – (Государственный стандарт ССР).

304 Стнярев Т.В. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Т.В. Стнярев, Н.А. Ваталин, Б.Г. Трусов. – М.: Наука, 1982. – 264 с.

305 Стормс Э. Тугоплавкие карбиды / Э.Стормс. – М.: Атомиздат, 1970. – 304 с.

306 Страшинская Л.В.Некоторые закономерности контактных твердофазных реакций между тегоплавкими соединениями и тугоплавкими металлами. Автореф.канд.дисс.Киев, 1966

307 Титаноалюминидные покрытия на стали 12Х18Н10Т с барьерным слоем нитрида титана / [Аршук М.В., Микитчик А.В., Хижняк В.Г., Карпец М.В.] Современная Электрометаллургия, 2011. – № 2(103). – С. 50 – 55.

308 Товажнянського Л.Л. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я: Тези доповідей XVIII міжнародної науково-практичної конференції, (12-14 травня 2010 р., Харків) / за ред. проф. Товажнянського Л.Л. – Харків, НТУ «ХПІ». – 320 с.

309 Фадеев В. С. Научные основы разработки и получения слоистых материалов на поверхности твердых сплавов и оксидной керамики для повышения работоспособности режущего инструмента: дисс. … д-ра. техн. наук : 05.02.01 / Фадеев Валерий Сергеевич. – Якутск, 2005. – 395 с.

310 Федосев Д. В., Чужко Р. К., Грибцов А. Г. Гетерогенная кристализация из газовой фазы (Вопросы кинетики и численное моделирование).М: Наука, 1978 – с. 100.

311 Филоненко Б.А. Комплексные диффузионные покрытия.- М.:Машиностроение, 1981.-136 с.

312 Фиргер И. В. Термическая обработка сплавов : [Справочник] / Фиргер И. В. – Л. : Машиностроение. Ленингр. Отд-ние, 1982. – 304 с., ил.

313 Фокин М. Н. Титан и его сплавы в химической промышленности / М. Н. Фокин, Ю. С. Рускол, А. В. Мосолов. – Ленинград, 1978. – 200 с.

314 Харитонов Л. Г. Определение микротвердости / Л. Г. Харитонов. – М.: изд. Металлургия, 1967.– С.4–17.

315 Харченко Н.А., Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Пересенчук Т.Л., Волшановський П.М., Титаноалітування сталі 12Х18Н10Т з попередньо нанесеним шаром TiN. Сучасні технології в промисловому виробництві, науково-технічна конференція викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій, кофернеція присвячена дню науки, Суми,2011.

316 Харченко Н.А., Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Малоштан Г.В., Никонець С.О., Голофост М.С., Калашников Г.Ю. Спосіб нанесення дифузійних покриттів на сталеві вироби Патент України на корисну модель № 127593 від 19.03.2018 р.

317 Харченко Н.А., Хижняк В.Г., Сігова В.І., Ультрадисперсні дифузійні карбонітридні покриття на сталях та твердих сплавах. Суми: СОУППО, 2011.-112 с.

318 Хижняк В.Г. Хімізм і термодинаміка процесу титанохромування сталей / В.Г. Хижняк, Т.В. Лоскутова, М.М. Бобіна, А.І. Дегула // Наукові вісті. НТУУ«КПІ». -2008.- №1(57). -С.71-75.

319 Хижняк В. Г. , Курило Н. А. , Більченко О. В. , Лесечко В.Д. Зносо- та корозійна стійкість нержавіючих азотованих сталей // Проблеми тертя та зношування. Національний авіаційний університет. – 2008 р. - №50. - С. 202-206.

320 Хижняк В. Г. , Курило Н. А. , Більченко О. В. Вплив ступіня дисоціації аміаку на структуру та властивості неіржавіючих азотованих сталей // Металознавство та обробка металів. – 2009 р. - № 2. - С. 31-34.

321 Хижняк В. Г. Оцінка реакційного середовища, склад і структура покриттів ванадію і кремнію на залізі та сталях / В. Г. Хижняк, І. С. Погребова, К. В. Янцевич. // Наукові вісті. – 2003. – № 3. – С. 77–81.

322 Хижняк В. Г. Термодинамічні умови одержання двокомпонентних карбідних покриттів в газовій фазі за участю хлору при зниженому тиску / В. Г. Хижняк // Металознавство та обробка металів. – 1997. – № 2. – С. 38– 40.

323 Хижняк В. Г., Аршук М. В., Лоскутова Т.В., Лесечко Д. В., Сердитов О. Т., Вплив азототитаноалітування на абразивну зносостійкість сталі У8А. Міжнародна науково –технічна конференція Сучасні проблеми тирбології, м. Київ, 19 -21 травня 2010р

324 Хижняк В.Г. Карбидные покрытия на инструментальных сплавах. Кандидатская диссертация. – Киев, 1980.–284 с.

325 Хижняк В.Г., M. В. Arshuk, TV Лоскутова// Хромоалитированые слои с участием нитрида титана на стали 12Х18Н10Т//Металловедение и термическая обработка метал лов// №4 (730), 2016 г, С. 45-49.

326 Хижняк В.Г., О.Е.Дацюк, Т.В. Лоскутова//Дифузійне титаноалітування жароміцного сплаву ХН55ВМТКЮ в закритому реакційному просторі// Вісник Національного технічного університету України" Київський політехнічний інститут" серія Машинобудування//№76, 2016,С. 139-146.

327 Хижняк В.Г. О текстуре карбидных покрытий на сталях/В.Г.Хижняк, В.Ф.Лоскутов, О.В.Евтушенко//Защитные покрытия на металлах. Киев, 1983, Вып.№17, С.83-86

328 Хижняк В.Г. Розробка фізико-хімічних та технологічних основ нанесення на поверхню сталей та твердих сплавів двокомпонентних

покриттів на основі карбідів перехідних металів. Докторская диссертация. – Киев, 1998. –375 с.

329 Хижняк В.Г. Термодінамічні умови одержання двокомпонентних карбідних покриттів в газовій фазі за участю хлору при зниженому тиску // Металознавство та обробка металів.-1997.№2. С. 38-40.

330 Хижняк В.Г. Титанохромування твердого сплаву ВК8 за умов зниженого тиску в середовищі хлору / В.Г. Хижняк, А.І. Дегула, Т.В. Лоскутова // Металознавство та обробка метал-ів. –Київ.-2008.- №4. - С. 36-40.

331 Хижняк В.Г., Хижняк О.В., Лоскутова Т.В., Газова корозія хромоалітованої сталі 12Х18Н10Т. Наукові вісті. – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – № 6 (86). – С. 110-114.

332 Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лесечко Д.В., Лоскутова Т.В., Титаноалітування технічного заліза в закритому реакційному просторі в середовищі хлору. "Наукові вісті НТУУ"КПІ", С. 92-96.

333 Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лесечко Д.В., Лоскутова Т.В., Титаноалітування попередньоазотованої сталі ШХ15. Міжнародна наукова конференція «Іван Фещенко – Чопівський: вчений і патріот» Секція №2 «Наукова діяльність Івана Фещенко-Чопівського та сучасні проблеми матеріалознавства», Львів 28-29 жовтня 2009, 69-70.

334 Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лесечко Д.В., Лоскутова Т.В., Фізико-хімічні умови нанесення, структура та властивості покриттів за участю титану і алюмінію на технічному залізі. Фізика і хімія твердого тіла 2010, №11 ISSN 1729-4428, С. 712-722. (фаховий журнал)

335 Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Волошановський П.М., Будова, механічні властивості та абразивна зносостійкість покриттів за участю титану, ванадію, хрому і алюмінію на сталі У8А. Проблеми тертя та зношування Науково-технічний збірник ВИПУСК 54 Київ «НАУ-друк» 2010 , С. 230-237 (фаховий журнал)

336 Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Дифузійна металізація титаном та алюмінієм сталі 12Х18Н10Т після азотування. Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» Машинобідівання, Journal of mechanical engineering of National Technikal University of Ukrane ‘Kyiv Polytechnic Institute’,ISSN 0201-744X. ISSN 0372-6053, №61, С. 35-37. (Фаховий журнал)

337 Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Титаноалітування азотованого твердого сплаву ВК6 у закритаму просторі. "Наукові вісті НТУУ"КПІ", №6(74) С. 120-125.

338 Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В.. Хромоалитированые слои с участием нитрида титана на стали 12Х18Н10Т // Металловедение и термическая обработка металлов. - №4 (730). - 2016. - С. 45-49

339 Хижняк В.Г., Барзилович Ю.В. Термодинамические расчеты равновесного состава газовой фазы при нанесении на поверхность сталей многокомпонентных покрытий на основе ниобия // Защитные покрытия. – Киев: Наукова думка. – 1994. – вып. 28.– С.3-6.

340 Хижняк В.Г., Барзилович Ю.В., Эпик А.П. Термодинамические расчеты состава реакционной среды при ниобийхромировании сталей в вакууме. Порошковая металлургія.-1994.-№7-8.-с. 43-47.

341 Хижняк В.Г., Дудка А.И., Хижняк О.В., Определение микрохрупкости карбидных покрытий с использованием методов технической микротвердости // Известия вузов. Черная металлургия. - 1996. -№9.-с.83

342 Хижняк В.Г., Зауличний Я.В., Хижняк О.В., Лю Чжиго. Зміна міжатомної взаємодії та властивостей за товщиною дифузійних покриттів на основі карбіду титану. Металознавство та обробка металів. 2000. №4. –С.

343 Хижняк В.Г., Лоскутов В.Ф., Евтушенко О.В.О микротвердости и

микрохрупкости карбидных покрытий на инструментальных сталях//Защитные покрытия на металлах. Наукова думка.Киев.1982, №16. С.74-76

344 Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Миколайчук О.І. /Отримання багатошарових покриттів з газової фази за участю сполук TiC, TiN на твердому сплаві ВК8// Сверхтвердые материалы. 2018.-№3.-с. 21-32.(фахове).

345 Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Савчук О.В. Дифузійне титаноалюмохромування сталі 9ХС з бар‘єрним шаром TiN// МОМ. 2017.- №4, - С. 25-30 (фахове).

346 Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Аршук М.В., Погребова І.С./ Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії -Київ: КНУТД, -2018.-248-264 с. Дифузійні багатошарові покриття за участю титану, хрому, алюмінію, вуглецю, азоту на сталі У8А/українською мовою; Ухвалено Вченою радою № 4; дата 28.11.2018

347 Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Аршук М.В., Білик І.І., Вплив покриття TiN на насичення титаном та алюмінієм сталі 12Х18Н10Т. Металознавство та обробка металів, 2011, №2, С. 27-31.

348 Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Аршук М.В., Карпець М.В., Дифузійні покриття за участю титану і алюмінію на азотованій сталі 12Х18Н10Т. "Наукові вісті НТУУ"КПІ", №1(75) С. 118-123.

349 Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Волошанівський П.М., Аршук М.В., Фізико-хімічні умови титаноалітування в середовищі хлору. «Матеріали для роботи в експериментальних умовах 3» за участю міністерства науки і освіти України, НТУУ «КПІ», яка присвячена 65-й річниці заснування інженерно-фізичного факультету 28-29 грудня 2010, С.85-88.

350 Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Жаростійкість титаноалітованої сталі

12Х18Н10Т. Металознавство та обробка металів – К.: 2012. – № 3 (63). – С. 44-49.

351 Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Калашніков Г.Ю., Погребова І.С., Кравчук В.Ф., Годунок І.М. Механізм формування багатошарових титаноалітованих покриттів з барєрним шаром TIN/ Міжнародна наукова конференція. Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8/ Збірник праць НТУУ"ІФФ", 30 листопада – 7-8 грудня 2018 С. 193-195

352 Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Медова І.Ю., Захисні властивості комплексних покриттів на основі карбіду титану на сталях. Міжнародна конференція «Матеріали для роботи в експериментальних умовах 3» за участю міністерства науки і освіти України, НТУУ «КПІ», яка присвячена 65-й річниці заснування інженерно-фізичного факультету 28-29 грудня 2010, С.74-76.

353 Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Москаленко Ю.Н., Король В.І. Структура і зносостійкість карбідних покриттів із ніобієм та хромом на сталі У8А // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. – 2002. – №6. – С. 94-97.

354 Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Бобіна М.М., Пілявська І.В. Патент на корисну модель №128750 Спосіб дифузійного титаноалітування вольфрамо-кобальтового твердого сплаву. Публ.10.10.2018 Бюл. №19

355 Хижняк В.Г., Помарин Ю.М., Курило Н.А., Медова І.Ю. Диффузионные покрытия на основе карбидов титана, ванадия и хрома на стали У8А. Современная электрометаллургия. 2007, №4. - с. 30-33.

356 Хижняк В.Г., Смоковіч І.Я., Лоскутова Т.В., Дифузійне насичення сплаву ВТ6 азотом, вуглецем, киснем. Металознавство та обробка металів, 2011, №2,С. 31-36.

357 Хижняк О. В. Оценка состава реакционной среды при ванадий-хромировании сталей в замкнутом пространстве / О. В. Хижняк, В. Г.

Хижняк, Ю. В. Барзилович // Изв. вузов. Черн. металургия. – 1996. – № 9. – С. 83.

358 Хижняк, В. Г., Дацюк, О. Е., Лоскутова, Т. В., // Титаноалітовані покриття на сплаві ХН55ВМТКЮ з бар’єрним шаром (Ti, Zr)N // Университетская наука-2016 : в 4 т. : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. (Мариуполь, 19-20 мая 2016 г.) / ПГТУ. – Мариуполь, 2016. – Т. 4. – С. 121–124

359 Хоменко В.Д., Байдак Н.П., Горбунов Н.С.Вакуумное диффузионное хромирование и титанирование стальных и чугунных деталей//Защитные покрытия на металлах. Наукова думка.Киев.1980, №14. С98-100

360 Цимбалюк В.М., Ткач М.В., Смокович І.Я., Лоскутова Т.В., Дифузійне хромоалітування титанового сплаву ВТ6. Загальноуніверситетська науково-технічна конференція молодих вчених та студентів, присвячена дню Науки, Київ, 2013.

361 Чернега С.М., Лоскутов В.Ф., Лоскутова Т.В., Єгорова О.М., Дяченко О.А., Янцевич К.В. Спосіб герметизації контейнерів при хіміко-термічній обробці металевих виробів. Деклараційний патент України на винахід №54844 А від 17.03.2003. Бюлетень №3.

362 Шавловский Е.Н., Котляренко Л.А., Козина Г.К., Клюгвант В.В.Исследование некоторых свойств диффузионных карбидных покрытий на сталях//Защитные покрытия на металлах. Наукова думка.Киев.1979, №13. С.89-93

363 Шаповалов В.П., Горбунов Н.С.Структура диффузионных титановых покрытий //Защитные покрытия на металлах. Наукова думка.Киев.1973, №7. С121-122

364 Шатинский В.Ф., Нестеренко А.И.Защитные диффузионные покрытия//Киев:Наукова думка,1988.-272 с.-ISBN 5-12-009391-4.270с.

365 Шиняев А.Я. Диффузионные процессы в сплавах. – М.: Наука, 1975. –

228 с.

366 Шровец С., Вербер Т. Современные жаростойкие материалы.-М.:Металургия, 1986.-360 с.

367 Югенсон А.А. Азотирование в машиностроении//Машгиз .Москва.-1962.-130 с.

368 Яковлев Ю.П. Нанесение покрытий из газовой фазы.-М.:Машиностроение, 1984.-48с.

369 Яковчук К. Ю. Одностадийная электронно-лучевая технология осаждения термобарьерных градиентных покрытий / К. Ю. Яковчук, Ю. Э. Рудой // Современная электрометаллургия. — 2003. — № 2. — С. 10–16.

370 Яковчук К. Ю., Микитчик А. В., Рудой Ю. Э., Ахтырский А. О. Диффузионный барьерный слой для высокотемпературных защитных покрытий//Современная электрометаллургия, №4(125), 2016, С.36-44 http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/132801/06Yakovchuk.pdf?sequence=1

371 Яськив О. И. Фазовый состав поверхностного слоя на Ti, образующийся при взаимодействии углерод – азотсодержащей средой / О. И. Яськив, И. Н. Погрелюк, В. Н. Федирко // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2006.- №3. - С. 35 –39.

ДОДАТОК А

Визначено, що можливими при комплексному хромотитаноалітуванні є наступні реакції:

1. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_4+2AlCl_3=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+39{,}5Cl_2$
2. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_4+3AlCl_3=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+AlCl_2+40Cl_2$
3. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_4+3AlCl_2=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+AlCl+39Cl_2$
4. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_4+2AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+2FeCl_3+36.5Cl_2$
5. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_4+2AlCl_3+2Fe=2Cr7C_3+3Cr23C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+2FeCl_2+37.5Cl_2$
6. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_4+3AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+AlCl_2+2FeCl_3+37Cl_2$
7. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_4+2AlCl_2+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+A2Ti+TiCl_3+AlCl+2FeCl_3+36Cl_2$
8. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_4+3AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+2FeCl_2+AlCl_2+37Cl_2$
9. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_4+3AlCl_2+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+2FeCl_2+AlCl+37Cl_2$
10. $3Cr_7C_3+15TiCl_4+2AlCl_3=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+31.5Cl_2$
11. $3Cr_7C_3+15TiCl_4+2AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+2FeCl_3+28.5Cl_2$
12. $3Cr_7C_3+15TiCl_4+2AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+2FeCl_2+29.5Cl_2$
13. $3Cr_7C_3+15TiCl_4+3AlCl_3=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+AlCl_2+32Cl_2$

14. $3Cr_7C_3+15TiCl_4+3AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+AlCl_2+2FeCl_3+29Cl_2$

15. $3Cr_7C_3+15TiCl_4+3AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+AlCl_2+2FeCl_2+30Cl_2$

16. $3Cr_7C_3+15TiCl_4+3AlCl_2=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+AlCl+31Cl_2$

17. $3Cr_7C_3+15TiCl_4+3AlCl_2+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+AlCl+2FeCl_3+28Cl_2$

18. $3Cr_7C_3+15TiCl_4+3AlCl_2+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_3+AlCl+2FeCl_2+29Cl_2$

19. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+19TiCl_3+2AlCl_3=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+30.5Cl_2$

20. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+19TiCl_3+2AlCl_3=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+AlCl_2+31Cl_2$

21. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+19TiCl_3+3AlCl_2=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+AlCl+30Cl_2$

22. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+19TiCl_3+2AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+2FeCl_3+27.5Cl_2$

23. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+19TiCl_3+2AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+28.5Cl_2$

24. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+19TiCl_3+3AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+AlCl_2+2FeCl_3+28Cl_2$

25. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+19TiCl_3+3AlCl_2+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+AlCl+2FeCl_3+27Cl_2$

26. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+19TiCl_3+3AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+2FeCl_2+AlCl_2+29Cl_2$

27. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+19TiCl_3+3AlCl_2+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+2FeCl_2+AlCl+28Cl_2$

28. $3Cr_7C_3+15TiCl_3+2AlCl_3=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+24.5Cl_2$

29. $3Cr_7C_3+15TiCl_3+2AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+2FeCl_3+21.5Cl_2$

30. $3Cr_7C_3$ $+15TiCl_3+2AlCl_3+2Fe= Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+2FeCl_2+22.5Cl_2$

31. $3Cr_7C_3$ $+15TiCl_3+2AlCl_3=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+AlCl_2+25Cl_2$

32. $3Cr_7C_3+15TiCl_3+2AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+AlCl_2+2FeCl_3+ 22Cl_2$

33. $3Cr_7C_3+15TiCl_3+3AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+AlCl_2+2FeCl_2+ 23Cl_2$

34. $3Cr_7C_3$ $+15TiCl_3+3AlCl_3= Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+AlCl +24Cl_2$

35. $3Cr_7C_3+15TiCl_3+3AlCl_2+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+AlCl+2FeCl_3+ 21Cl_2$

36. $3Cr_7C_3+15TiCl_3+3AlCl_2+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_2+AlCl+2FeCl_2+ 22Cl_2$

37. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_2+2AlCl_3=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_4+20Cl_2$

38. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_2+3AlCl_3=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_4+AlCl_2+20.5Cl_2$

39. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_2+3AlCl_2=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_4+AlCl+19.5Cl_2$

40. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_2+2AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+ TiCl_4+2FeCl_3+17Cl_2$

41. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_2+2AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+ TiCl_4+2FeCl_2+18Cl2$

42. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_2+3AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+ TiCl_4+AlCl_2+2FeCl_3+ 17.5Cl_2$

43. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_2+3AlCl_2+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+ TiCl_4+AlCl+2FeCl_3+ 16.5Cl_2$

44. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_2+3AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+ TiCl_4+2FeCl_2+AlCl_2+18.5Cl_2$

45. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+19TiCl_2+3AlCl_2+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+Al_2Ti+ TiCl_4+2FeCl_2+AlCl+17.5Cl_2$

46. $3Cr_7C_3$ $+15TiCl_2+2AlCl_3= Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_4+16Cl_2$

47. $3Cr_7C_3+15TiCl_2+2AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_4+2FeCl_3+13Cl_2$

48. $3Cr_7C_3$ $+15TiCl_2+2AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_4+2FeCl_2+14Cl_2$

49. $3Cr_7C_3$ $+15TiCl_2+3AlCl_3= Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_4+AlCl_2+16.5Cl_2$

50. $3Cr_7C_3+15TiCl_2+3AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_4+AlCl_2+2FeCl_3+ 13.5Cl_2$

51. $3Cr_7C_3+15TiCl_2+3AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_4+AlCl_2+2FeCl_2+ 14.5Cl_2$

52. $3Cr_7C_3$ $+15TiCl_2+3AlCl_2=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_4+AlCl+15.5Cl_2$

53. $3Cr_7C_3+15TiCl_2+3AlCl_2+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_4+AlCl+2FeCl_3+ 12.5Cl_2$

54. $3Cr_7C_3+15TiCl_2+3AlCl_2+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+Al_2Ti+TiCl_4+AlCl+2FeCl_2+ 13.5Cl_2$

55. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_4+AlCl_3=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+42Cl_2$

56. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_4+2AlCl_3=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+AlCl_2+42.5Cl_2$

57. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_4+2AlCl_2=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+AlCl+42Cl_2$

58. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_4+AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+2FeCl_3+39Cl_2$

59. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_4+AlCl_3+2Fe=2Cr7C_3+3Cr23C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+2FeCl_2+40Cl_2$

60. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_4+2AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+AlCl_2+2FeCl_3+ 39.5Cl_2$

61. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_4+2AlCl_2+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+AlCl+2FeCl_3+ 39Cl_2$

62. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_4+2AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+2FeCl_2+AlCl_2+40.5Cl_2$

63. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_4+2AlCl_2+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+2FeCl_2+AlCl+40Cl_2$

64. $3Cr_7C_3+17TiCl_4+AlCl_3=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+34Cl_2$

65. $3Cr_7C_3+17TiCl_4+AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+2FeCl_3+31Cl_2$

66. $3Cr_7C_3+157TiCl_4+AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+2FeCl_2+32Cl_2$

67. $3Cr_7C_3+17TiCl_4+2AlCl_3=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+AlCl_2+34.5Cl_2$

68. $3Cr_7C_3+17TiCl_4+2AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+AlCl_2+2FeCl_3+31.5Cl_2$

69. $3Cr_7C_3+17TiCl_4+2AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+AlCl_2+2FeCl_2+32.5Cl_2$

70. $3Cr_7C_3+17TiCl_4+2AlCl_2=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+AlCl+34Cl_2$

71. $3Cr_7C_3+17TiCl_4+2AlCl_2+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+AlCl+2FeCl_3+31Cl_2$

72. $3Cr_7C_3+17TiCl_4+2AlCl_2+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_3+AlCl+2FeCl_2+32Cl_2$

73. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+21TiCl_3+AlCl_3=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_2+32Cl_2$

74. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+21TiCl_3+AlCl_3=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_2+AlCl_2+32.5Cl_2$

75. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+21TiCl_3+2AlCl_2=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_2+AlCl+32Cl_2$

76. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+21TiCl_3+AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_2+2FeCl_3+29Cl_2$

77. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C6+21TiCl_3+AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C_6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_2+30Cl_2$

78. $10Cr_7C_3$+Cr_{23}C6+$21TiCl_3$+$2AlCl_3$+2Fe=$2Cr_7C_3$+$3Cr_{23}C_6$+12TiC+$5Cr_2Ti$+Al Ti_3+ $TiCl_2$+$AlCl_2$+$2FeCl_3$+29.5Cl_2

79. $10Cr_7C_3$+Cr_{23}C6+$21TiCl_3$+$2AlCl_2$+2Fe=$2Cr_7C_3$+$3Cr_{23}C_6$+12TiC+$5Cr_2Ti$+Al Ti_3+ $TiCl_2$+AlCl+$2FeCl_3$+ 29Cl_2

80. $10Cr_7C_3$+Cr_{23}C6+$21TiCl_3$+$2AlCl_3$+2Fe=$2Cr_7C_3$+$3Cr_{23}C_6$+12TiC+$5Cr_2Ti$+Al Ti_3+ $TiCl_2$+$2FeCl_2$+$AlCl_2$+30.5Cl_2

81. $10Cr_7C_3$+Cr_{23}C6+$21TiCl_3$+$2AlCl_2$+2Fe=$2Cr_7C_3$+$3Cr_{23}C_6$+12TiC+$5Cr_2Ti$+Al Ti_3+ $TiCl_2$+$2FeCl_2$+AlCl+30Cl_2

82. $3Cr_7C_3$ +$17TiCl_3$+$AlCl_3$= Cr_7C_3+6TiC+$7Cr_2Ti$+$AlTi_3$+$TiCl_2$+26Cl_2

83. $3Cr_7C_3$+$17TiCl_3$+$AlCl_3$+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+$7Cr_2Ti$+$AlTi_3$+$TiCl_2$+$2FeCl_3$+23C l_2

84. $3Cr_7C_3$ +$17TiCl_3$+$AlCl_3$+2Fe= Cr_7C_3+6TiC+$7Cr_2Ti$+$AlTi_3$+$TiCl_2$+$2FeCl_2$+24Cl_2

85. $3Cr_7C_3$ +$17TiCl_3$+$AlCl_3$=Cr_7C_3+6TiC+$7Cr_2Ti$+$AlTi_3$+$TiCl_2$+$AlCl_2$+26.5Cl_2

86. $3Cr_7C_3$+$17TiCl_3$+$AlCl_3$+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+$7Cr_2Ti$+$AlTi_3$+$TiCl_2$+$AlCl_2$+2FeC l_3+ 23.5Cl_2

87. $3Cr_7C_3$+$17TiCl_3$+$2AlCl_3$+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+$7Cr_2Ti$+$AlTi_3$+$TiCl_2$+$AlCl_2$+2Fe Cl_2+ 24.5Cl_2

88. $3Cr_7C_3$ +$17TiCl_3$+$2AlCl_3$= Cr_7C_3+6TiC+$7Cr_2Ti$+$AlTi_3$+$TiCl_2$+AlCl +26Cl_2

89. $3Cr_7C_3$+$17TiCl_3$+$2AlCl_2$+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+$7Cr_2Ti$+$AlTi_3$+$TiCl_2$+AlCl+2Fe Cl_3+ 23Cl_2

90. $3Cr_7C_3$+$17TiCl_3$+$2AlCl_2$+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+$7Cr_2Ti$+$AlTi_3$+$TiCl_2$+AlCl+2Fe Cl_2+ 24Cl_2

91. $10Cr_7C_3$+$Cr_{23}C_6$+$21TiCl_2$+$AlCl_3$=$2Cr_7C_3$+$3Cr_{23}$C6+12TiC+$5Cr_2Ti$+$AlTi_3$+Ti Cl_4+20.5Cl_2

92. $10Cr_7C_3$+$Cr_{23}C_6$+$21TiCl_2$+$2AlCl_3$=$2Cr_7C_3$+$3Cr_{23}$C6+12TiC+$5Cr_2Ti$+$AlTi_3$+T iCl_4+$AlCl_2$+21Cl_2

93. $10Cr_7C_3$+$Cr_{23}C_6$+$21TiCl_2$+$2AlCl_2$=$2Cr_7C_3$+$3Cr_{23}$C6+12TiC+$5Cr_2Ti$+$AlTi_3$+T iCl_4+AlCl+20.5Cl_2

94. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_2+AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+2FeCl_3+17.5Cl_2$

95. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_2+3AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+2FeCl_2+18.5Cl2$

96. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_2+2AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+AlCl_2+2FeCl_3+18Cl_2$

97. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_2+2AlCl_2+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+AlCl+2FeCl_3+17.5Cl_2$

98. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_2+2AlCl_3+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+2FeCl_2+AlCl_2+19Cl_2$

99. $10Cr_7C_3+Cr_{23}C_6+21TiCl_2+2AlCl_2+2Fe=2Cr_7C_3+3Cr_{23}C6+12TiC+5Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+2FeCl_2+AlCl+18.5Cl_2$

100. $3Cr_7C_3+17TiCl_2+AlCl_3=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+16.5Cl_2$

101. $3Cr_7C_3+17TiCl_2+AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+2FeCl_3+13.5Cl_2$

102. $3Cr_7C_3+17TiCl_2+AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+2FeCl_2+14.5Cl_2$

103. $3Cr_7C_3+17TiCl_2+2AlCl_3=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+AlCl_2+17Cl_2$

104. $3Cr_7C_3+17TiCl_2+2AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+AlCl_2+2FeCl_3+14Cl_2$

105. $3Cr_7C_3+17TiCl_2+2AlCl_3+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+AlCl_2+2FeCl_2+15Cl_2$

106. $3Cr_7C_3+17TiCl_2+2AlCl_2=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+AlCl+16.5Cl_2$

107. $3Cr_7C_3+17TiCl_2+2AlCl_2+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+AlCl+2FeCl_3+13.5Cl_2$

108. $3Cr_7C_3+17TiCl_2+2AlCl_2+2Fe=Cr_7C_3+6TiC+7Cr_2Ti+AlTi_3+TiCl_4+AlCl+2FeCl_2+14.5Cl_2$

T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	1	2	3	4	5	6
298	11615,687	11894,104	11273,217	11120,035	11304,518	11398,452
398	11191,463	11461,281	10861,183	10699,377	10870,392	10969,195
498	10781,560	11042,885	10463,274	10293,126	10450,496	10554,451
598	10383,310	10636,237	10076,843	9898,664	10042,298	10151,591
698	9994,930	10239,547	9700,124	9514,266	9644,119	9758,883
798	9615,140	9851,526	9331,856	9138,717	9254,767	9375,102
898	9242,963	9471,186	8971,074	8771,106	8873,344	8999,329
998	8877,628	9097,752	8617,023	8410,758	8499,179	8630,882
1098	8518,510	8730,592	8269,086	8057,156	8131,756	8269,238
1198	8165,089	8369,179	7926,753	7709,657	7770,427	7913,748
1298	7816,919	8013,066	7589,585	7367,752	7414,683	7563,899
1398	7559,005	7749,224	7339,871	7114,628	7151,171	7304,847
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	7	8	9	10	11	12
298	10777,565	11582,935	10962,048	8996,532	8500,880	8685,363
398	10369,097	11140,211	10540,113	8525,356	8033,270	8204,286
498	9974,840	10711,820	10132,209	8071,616	7583,181	7740,551
598	9592,196	10295,225	9735,830	7632,301	7147,655	7291,289
698	9219,461	9888,736	9349,314	7205,280	6724,617	6854,470
798	8855,432	9491,153	8971,483	6788,983	6312,559	6428,610
898	8499,217	9101,568	8601,456	6382,202	5910,345	6012,584
998	8150,153	8719,304	8238,574	5983,994	5517,124	5605,546
1098	7807,732	8343,837	7882,332	5593,600	5132,246	5206,845
1198	7471,321	7974,518	7532,091	5210,395	4754,964	4815,734
1298	7140,418	7610,831	7187,350	4833,861	4384,694	4431,626
1398	6895,493	7341,390	6932,037	4555,571	4111,194	4147,737
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	13	14	15	16	17	18
298	9274,949	8779,297	8963,780	8654,062	8158,410	8342,893
398	8795,174	8303,089	8474,104	8195,076	7702,990	7874,006
498	8332,941	7844,506	8001,876	7753,330	7264,895	7422,265
598	7885,228	7400,582	7544,216	7325,833	6841,187	6984,821
698	7449,897	6969,234	7099,087	6910,474	6429,811	6559,664
798	7025,368	6548,944	6664,995	6505,698	6029,275	6145,325
898	6610,426	6138,569	6240,807	6110,314	5638,457	5740,695

998	6204,118	5737,248	5825,670	5723,389	5256,519	5344,940
1098	5805,681	5344,327	5418,927	5344,176	4882,822	4957,421
1198	5414,486	4959,054	5019,825	4972,059	4516,628	4577,398
1298	5030,009	4580,842	4627,773	4606,528	4157,361	4204,292
1398	4745,790	4301,413	4337,956	4336,437	3892,060	3928,603
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	19	20	21	22	23	24
298	8068,688	8347,105	7726,218	7573,036	7757,519	7851,453
398	7779,163	8048,981	7448,883	7287,077	7458,093	7556,895
498	7502,643	7763,968	7184,357	7014,209	7171,579	7275,534
598	7237,159	7490,087	6930,692	6752,513	6896,147	7005,441
698	6981,354	7225,972	6686,549	6500,691	6630,544	6745,308
798	6734,172	6970,557	6450,887	6257,748	6373,799	6494,133
898	6494,698	6722,922	6222,810	6022,841	6125,080	6251,064
998	6262,117	6482,241	6001,512	5795,247	5883,668	6015,371
1098	6035,738	6247,820	5786,314	5574,384	5648,984	5786,466
1198	5814,982	6019,073	5576,646	5359,550	5420,321	5563,641
1298	5599,352	5795,500	5372,019	5150,186	5197,117	5346,333
1398	5440,735	5630,954	5221,601	4996,358	5032,901	5186,577
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	25	26	27	28	29	30
298	7230,566	8035,936	7415,049	6255,293	5759,641	5944,124
398	6956,797	7727,911	7127,813	5888,922	5396,836	5567,852
498	6695,923	7432,904	6853,293	5538,941	5050,507	5207,876
598	6446,046	7149,075	6589,680	5202,889	4718,243	4861,877
698	6205,886	6875,161	6335,739	4878,971	4398,308	4528,161
798	5974,464	6610,184	6090,514	4565,792	4089,369	4205,419
898	5750,953	6353,303	5853,191	4262,201	3790,344	3892,583
998	5534,642	6103,793	5623,063	3967,218	3500,348	3588,770
1098	5324,960	5861,066	5399,560	3680,035	3218,681	3293,280
1198	5121,214	5624,412	5181,985	3399,982	2944,550	3005,321
1298	4922,852	5393,265	4969,784	3126,501	2677,334	2724,265
1398	4777,223	5223,120	4813,767	2925,414	2481,037	2517,580
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	31	32	33	34	35	36
298	6533,710	6038,058	6222,541	5912,823	5417,171	5601,654
398	6158,740	5666,655	5837,670	5558,642	5066,556	5237,572

498	5800,266	5311,832	5469,201	5220,655	4732,221	4889,590
598	5455,817	4971,171	5114,805	4896,422	4411,776	4555,410
698	5123,588	4642,925	4772,778	4584,165	4103,502	4233,355
798	4802,178	4325,754	4441,804	4282,508	3806,084	3922,135
898	4490,425	4018,568	4120,806	3990,313	3518,456	3620,694
998	4187,342	3720,472	3808,894	3706,613	3239,743	3328,164
1098	3892,116	3430,762	3505,362	3430,611	2969,257	3043,856
1198	3604,073	3148,641	3209,412	3161,646	2706,214	2766,985
1298	3322,648	2873,481	2920,413	2899,167	2450,000	2496,932
1398	3115,633	2671,256	2707,799	2706,280	2261,903	2298,446
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	37	38	39	40	41	42
298	2259,967	2538,384	1917,497	1764,315	1948,798	2042,732
398	2123,946	2393,764	1793,666	1631,860	1802,875	1901,678
498	2001,407	2262,732	1683,121	1512,973	1670,343	1774,298
598	1890,764	2143,691	1584,296	1406,118	1549,752	1659,045
698	1790,760	2035,378	1495,955	1310,097	1439,950	1554,714
798	1700,178	1936,563	1416,893	1223,754	1339,805	1460,139
898	1617,866	1846,089	1345,977	1146,009	1248,247	1374,232
998	1542,826	1762,950	1282,220	1075,956	1164,377	1296,080
1098	1474,215	1686,297	1224,791	1012,861	1087,460	1224,943
1198	1411,331	1615,422	1172,995	955,899	1016,670	1159,990
1298	1353,590	1549,738	1126,257	904,423	951,355	1100,571
1398	1313,365	1503,584	1094,231	868,988	905,531	1059,207
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	43	44	45	46	47	48
298	1421,845	2227,215	1606,328	1568,028	1072,376	1256,859
398	1301,580	2072,694	1472,596	1325,955	833,869	1004,885
498	1194,687	1931,668	1352,057	1100,640	612,206	769,576
598	1099,650	1802,679	1243,284	889,936	405,290	548,924
698	1015,291	1684,567	1145,144	692,132	211,469	341,322
798	940,470	1576,190	1056,520	505,708	29,284	145,335
898	874,120	1476,470	976,358	329,322	-142,535	-40,296
998	815,350	1384,501	903,772	161,849	-305,021	-216,600
1098	763,437	1299,542	838,036	2,356	-458,998	-384,399
1198	717,563	1220,761	778,334	-149,923	-605,355	-544,585
1298	677,090	1147,502	724,021	-295,620	-744,786	-697,855

1398	649,854	1095,750	686,397	-400,887	-845,265	-808,721
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	49	50	51	52	53	54
298	1846,445	1350,793	1535,276	1225,558	729,907	914,389
398	1595,774	1103,688	1274,703	995,675	503,590	674,605
498	1361,965	873,531	1030,900	782,354	293,920	451,289
598	1142,863	658,217	801,851	583,469	98,822	242,456
698	936,750	456,086	585,939	397,327	-83,337	46,516
798	742,093	265,670	381,720	222,424	-254,000	-137,950
898	557,545	85,688	187,927	57,433	-414,424	-312,185
998	381,973	-84,897	3,524	-98,757	-565,627	-477,205
1098	214,437	-246,917	-172,317	-247,068	-708,422	-633,823
1198	54,167	-401,264	-340,494	-388,259	-843,691	-782,921
1298	-99,472	-548,639	-501,707	-522,953	-972,120	-925,188
1398	-210,669	-655,046	-618,502	-620,022	-1064,399	-1027,856

T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	55	56	57	58	59	60
298	12429,332	12707,749	12365,279	11933,680	12118,163	12212,097
98	11985,499	12255,317	11925,037	11493,413	11664,429	11763,231
498	11556,911	11818,236	11499,950	11068,477	11225,846	11329,802
598	11140,731	11393,658	11087,191	10656,085	10799,719	10909,012
698	10735,057	10979,674	10684,869	10254,394	10384,247	10499,011
798	10338,523	10574,908	10291,624	9862,099	9978,150	10098,485
898	9950,080	10178,303	9906,414	9478,222	9580,461	9706,446
998	9568,904	9789,028	9528,422	9102,034	9190,455	9322,158
1098	9194,327	9406,409	9156,984	8732,973	8807,572	8945,055
1198	8825,792	9029,883	8791,547	8370,360	8431,130	8574,451
1298	8462,825	8658,972	8431,639	8013,658	8060,589	8209,805
1398	8194,005	8384,224	8165,089	7749,628	7786,171	7939,847
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	61	62	63	64	65	66
298	11869,627	12396,580	12054,110	9810,177	9314,525	9499,008
398	11432,952	11934,247	11603,967	9319,392	8827,307	8998,322
498	11011,515	11487,171	11168,885	8846,967	8358,532	8515,902
598	10602,545	11052,646	10746,179	8389,722	7905,076	8048,710
698	10204,206	10628,864	10334,058	7945,408	7464,744	7594,597
798	9815,200	10214,535	9931,251	7512,365	7035,942	7151,992
898	9434,557	9808,684	9536,796	7089,319	6617,462	6719,700
998	9061,552	9410,579	9149,974	6675,270	6208,400	6296,822
1098	8695,630	9019,654	8770,230	6269,416	5808,062	5882,662
1198	8336,115	8635,221	8396,885	5871,099	5415,667	5476,437
1298	7982,472	8256,737	8029,403	5479,767	5030,600	5077,532
1398	7720,712	7976,390	7757,256	5190,571	4746,194	4782,737
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	67	68	69	70	71	72
298	10088,594	9592,942	9777,425	9746,124	9250,472	9434,955
398	9589,211	9097,125	9268,141	9258,931	8766,845	8937,861
498	9108,292	8619,857	8777,227	8790,005	8301,571	8458,941
598	8642,649	8158,003	8301,637	8336,182	7851,536	7995,170
698	8190,025	7709,362	7839,215	7895,219	7414,556	7544,409
798	7748,751	7272,327	7388,377	7465,466	6989,042	7105,093
898	7317,542	6845,685	6947,924	7045,654	6573,796	6676,035

998	6895,394	6428,524	6516,946	6634,789	6167,919	6256,340
1098	6481,498	6020,144	6094,743	6232,074	5770,720	5845,319
1198	6075,189	5619,758	5680,528	5836,854	5381,422	5442,192
1298	5675,915	5226,748	5273,679	5448,581	4999,414	5046,346
1398	5380,790	4936,413	4972,956	5161,655	4717,278	4753,822
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	73	74	75	76	77	78
298	8479,453	8757,869	8415,400	7983,801	8168,283	8262,218
398	8185,266	8455,085	8124,805	7693,180	7864,196	7962,999
498	7904,873	8166,198	7847,912	7416,439	7573,808	7677,764
598	7636,211	7889,138	7582,671	7151,565	7295,199	7404,492
698	7377,849	7622,466	7327,661	6897,186	7027,039	7141,803
798	7128,665	7365,051	7081,766	6652,242	6768,292	6888,627
898	6887,683	7115,906	6844,018	6415,826	6518,064	6644,049
998	6654,025	6874,149	6613,544	6187,155	6275,577	6407,279
1098	6426,951	6639,033	6389,609	5965,597	6040,197	6177,679
1198	6205,839	6409,930	6171,594	5750,407	5811,177	5954,498
1298	5990,156	6186,303	5958,970	5540,989	5587,920	5737,136
1398	5831,678	6021,897	5802,763	5387,301	5423,844	5577,520
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	79	80	81	82	83	84
298	7919,748	8446,700	8104,231	6666,058	6170,406	6354,889
398	7632,719	8134,014	7803,735	6295,026	5802,940	5973,955
498	7359,477	7835,133	7516,847	5941,171	5452,736	5610,106
598	7098,025	7548,126	7241,659	5601,941	5117,295	5260,929
698	6846,997	7271,656	6976,850	5275,466	4794,802	4924,655
798	6605,342	7004,677	6721,393	4960,286	4483,862	4599,913
898	6372,160	6746,288	6474,399	4655,186	4183,329	4285,567
998	6146,674	6495,701	6235,095	4359,127	3892,257	3980,678
1098	5928,255	6252,279	6002,854	4071,248	3609,894	3684,493
1198	5716,162	6015,268	5776,932	3790,839	3335,407	3396,177
1298	5509,803	5784,068	5556,734	3517,304	3068,137	3115,068
1398	5358,386	5614,063	5394,929	3316,357	2871,980	2908,524
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	85	86	87	88	89	90
298	6944,475	6448,823	6633,306	6602,005	6106,353	6290,836
398	6564,844	6072,758	6243,774	6234,564	5742,478	5913,494

498	6202,496	5714,061	5871,431	5884,210	5395,775	5553,145
598	5854,868	5370,222	5513,856	5548,401	5063,755	5207,389
698	5520,083	5039,420	5169,273	5225,277	4744,614	4874,467
798	5196,671	4720,247	4836,298	4913,386	4436,963	4553,013
898	4883,409	4411,552	4513,791	4611,521	4139,664	4241,902
998	4579,251	4112,381	4200,802	4318,645	3851,775	3940,197
1098	4283,330	3821,975	3896,575	4033,905	3572,551	3647,151
1198	3994,930	3539,498	3600,268	3756,594	3301,162	3361,932
1298	3713,451	3264,285	3311,216	3486,118	3036,951	3083,882
1398	3506,576	3062,199	3098,742	3287,442	2843,065	2879,608
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	91	92	93	94	95	96
298	2110,003	2388,420	2045,950	1614,351	1798,834	1892,768
398	1983,924	2253,742	1923,463	1491,838	1662,854	1761,657
498	1872,170	2133,495	1815,208	1383,735	1541,105	1645,060
598	1773,094	2026,022	1719,554	1288,448	1432,082	1541,375
698	1685,377	1929,994	1635,189	1204,714	1334,567	1449,331
798	1607,716	1844,101	1560,817	1131,292	1247,343	1367,678
898	1538,874	1767,097	1495,208	1067,017	1169,255	1295,240
998	1477,773	1697,897	1437,292	1010,903	1099,325	1231,027
1098	1423,506	1635,588	1386,163	962,152	1036,751	1174,234
1198	1375,315	1579,406	1341,070	919,883	980,654	1123,974
1298	1332,572	1528,720	1301,386	883,405	930,337	1079,553
1398	1303,774	1493,993	1274,859	859,397	895,941	1049,616
T,K	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	97	98	99	100	101	102
298	1550,298	2077,251	1734,781	1418,065	922,413	1106,896
398	1431,377	1932,672	1602,393	1185,934	693,848	864,863
498	1326,774	1802,430	1484,144	971,403	482,968	640,338
598	1234,908	1685,009	1378,542	772,266	287,620	431,254
698	1154,526	1579,184	1284,378	586,749	106,086	235,939
798	1084,393	1483,728	1200,444	413,246	-63,177	52,873
898	1023,351	1397,478	1125,590	250,330	-221,527	-119,288
998	970,422	1319,449	1058,843	96,796	-370,074	-281,652
1098	924,809	1248,833	999,409	-48,353	-509,707	-435,108
1198	885,638	1184,744	946,409	-185,940	-641,371	-580,601
1298	852,219	1126,484	899,151	-316,638	-765,804	-718,873

1398	830,482	1086,159	867,025	-410,478	-854,855	-818,312
Т,К	Зміна вільної енергії, ΔG, кДж/моль					
№	103	104	105	106	107	108
298	1696,482	1200,830	1385,313	1354,012	858,360	1042,843
398	1455,752	963,666	1134,682	1125,472	633,386	804,402
498	1232,727	744,293	901,663	914,441	426,007	583,377
598	1025,194	540,548	684,182	718,726	234,080	377,714
698	831,367	350,703	480,556	536,561	55,898	185,751
798	649,632	173,208	289,259	366,347	-110,076	5,974
898	478,553	6,696	108,935	206,665	-265,192	-162,954
998	316,920	-149,950	-61,528	56,315	-410,555	-322,134
1098	163,728	-297,626	-223,026	-85,696	-547,050	-472,450
1198	18,151	-437,280	-376,510	-220,185	-675,616	-614,846
1298	-120,490	-569,657	-522,725	-347,824	-796,990	-750,059
1398	-220,259	-664,637	-628,093	-439,394	-883,771	-847,228

Найбільш вірогідні(46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108) :

1) $3Cr_7C_3 + 15TiCl_2 + 2AlCl_3 = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + Al_2Ti + TiCl_4 + 16Cl_2$

2) $3Cr_7C_3 + 15TiCl_2 + 2AlCl_3 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + Al_2Ti + TiCl_4 + 2FeCl_3 + 13Cl_2$

3) $3Cr_7C_3$
$+15TiCl_2 + 2AlCl_3 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + Al_2Ti + TiCl_4 + 2FeCl_2 + 14Cl_2$

4) $3Cr_7C_3 + 15TiCl_2 + 3AlCl_3 = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + Al_2Ti + TiCl_4 + AlCl_2 + 16.5Cl_2$

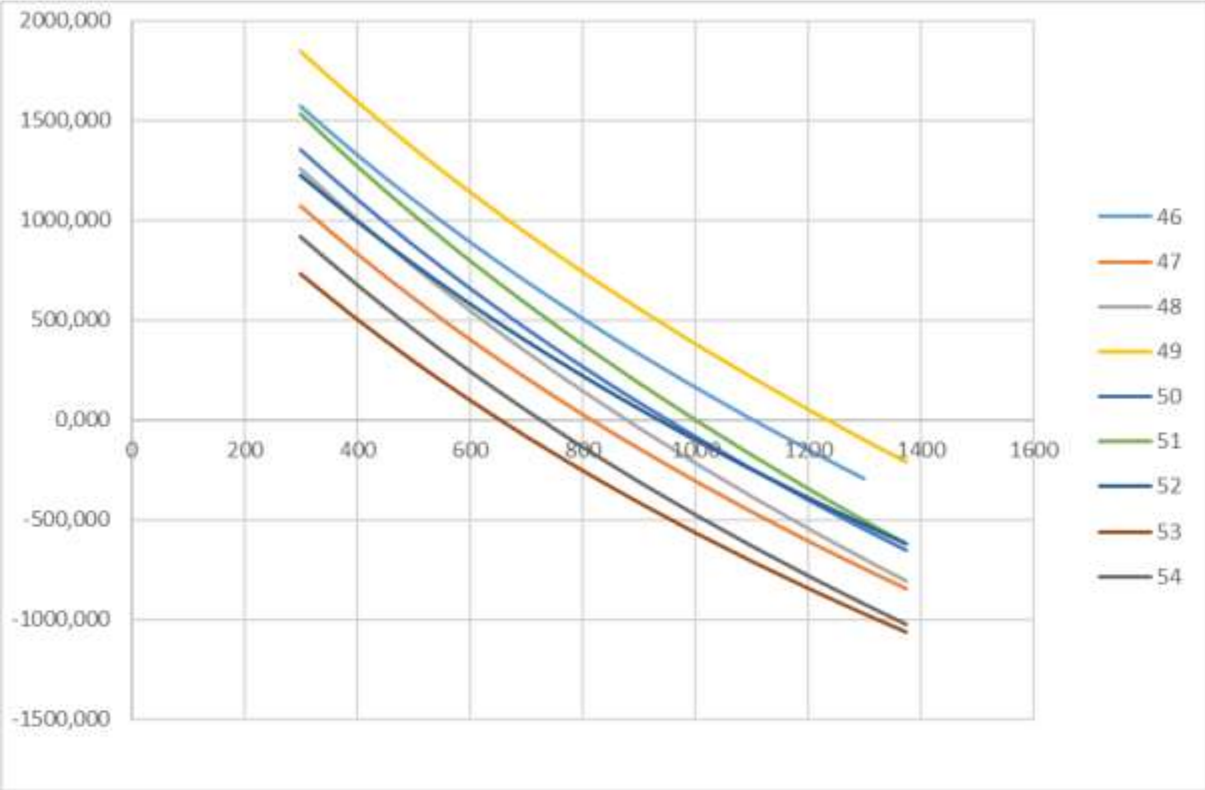
5) $3Cr_7C_3 + 15TiCl_2 + 3AlCl_3 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + Al_2Ti + TiCl_4 + AlCl_2 + 2FeCl_3 + 13.5Cl_2$

6) $3Cr_7C_3 + 15TiCl_2 + 3AlCl_3 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + Al_2Ti + TiCl_4 + AlCl_2 + 2FeCl_2 + 14.5Cl_2$

7) $3Cr_7C_3 + 15TiCl_2 + 3AlCl_2 = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + Al_2Ti + TiCl_4 + AlCl + 15.5Cl_2$

8) $3Cr_7C_3 + 15TiCl_2 + 3AlCl_2 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + Al_2Ti + TiCl_4 + AlCl + 2FeCl_3 + 12.5Cl_2$

9) $3Cr_7C_3 + 15TiCl_2 + 3AlCl_2 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + Al_2Ti + TiCl_4 + AlCl + 2FeCl_2 + 13.5Cl_2$



10) $3Cr_7C_3 + 17TiCl_2 + AlCl_3 = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + AlTi_3 + TiCl_4 + 16.5Cl_2$

11) $3Cr_7C_3 + 17TiCl_2 + AlCl_3 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + AlTi_3 + TiCl_4 + 2FeCl_3 + 13.5Cl_2$

12) $3Cr_7C_3 + 17TiCl_2 + AlCl_3 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + AlTi_3 + TiCl_4 + 2FeCl_2 + 14.5Cl_2$

13) $3Cr_7C_3 + 17TiCl_2 + 2AlCl_3 = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + AlTi_3 + TiCl_4 + AlCl_2 + 17Cl_2$

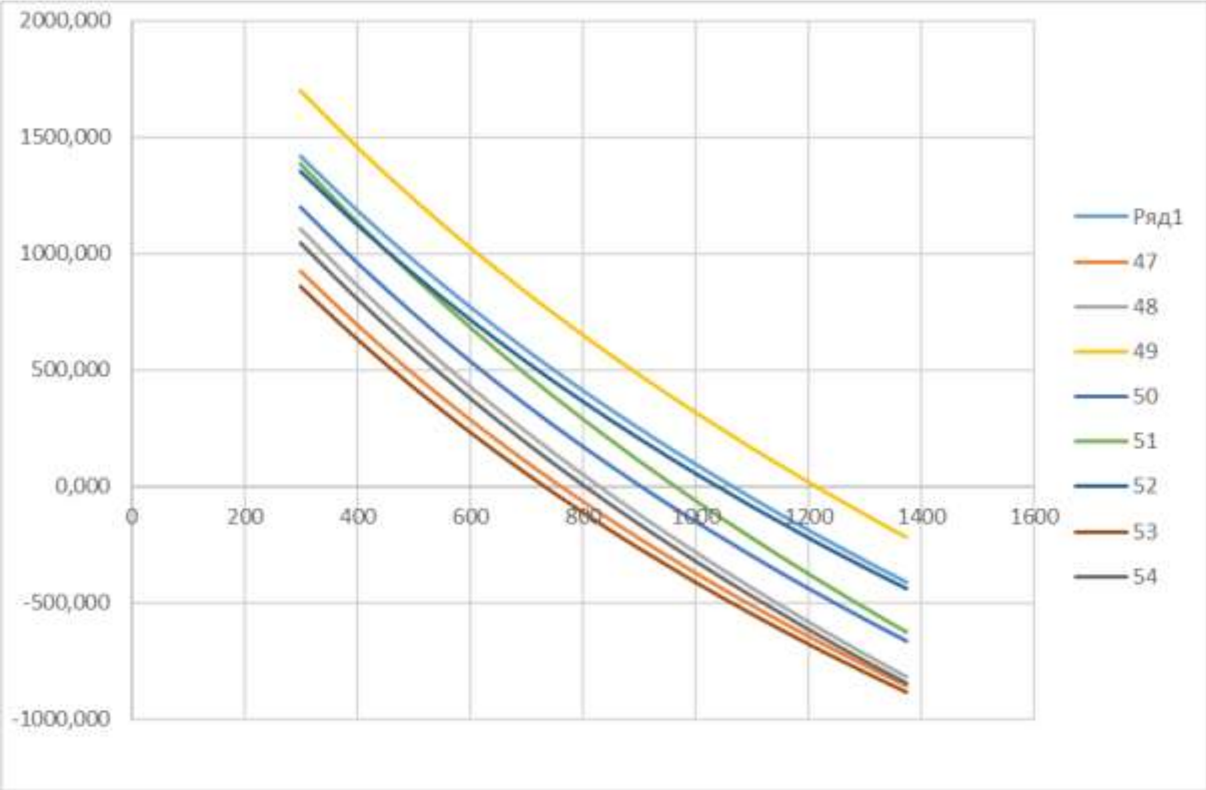
14) $3Cr_7C_3 + 17TiCl_2 + 2AlCl_3 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + AlTi_3 + TiCl_4 + AlCl_2 + 2FeCl_3 + 14Cl_2$

15) $3Cr_7C_3 + 17TiCl_2 + 2AlCl_3 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + AlTi_3 + TiCl_4 + AlCl_2 + 2FeCl_2 + 15Cl_2$

16) $3Cr_7C_3 + 17TiCl_2 + 2AlCl_2 = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + AlTi_3 + TiCl_4 + AlCl + 16.5Cl_2$

17) $3Cr_7C_3 + 17TiCl_2 + 2AlCl_2 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + AlTi_3 + TiCl_4 + AlCl + 2FeCl_3 + 13.5Cl_2$

18) $3Cr_7C_3 + 17TiCl_2 + 2AlCl_2 + 2Fe = Cr_7C_3 + 6TiC + 7Cr_2Ti + AlTi_3 + TiCl_4 + AlCl + 2FeCl_2 + 14.5Cl_2$


2000,000
1500,000
1000,000
500,000
0,000
-500,000
-1000,000
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
Ряд1
47
48
49
50
51
52
53
54

Рівноважний склад газової фази при температурі 25°C – 1100°C, тиск від 10^2 до 10^5, для деяких систем за участю титану, алюмінію, хрому

Система, вміст в моль	Склад газової фази/ поява з Т, К		Склад конденсованої фази/ поява з Т,К	
Cl-Ar-C-Cr –Ti	Ar	300	Cr	300
(1-1-1-2.5-2.5)	CrCl	1370	Ti	300
	CrCl2	1100	TiCl2	300
	TiCl2	700	TiC	300
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
Cl-Ar-C-Al-Cr –Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-1-0.1-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1100		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
Cl-Ar-C-Al-Cr- Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-1-0.3-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
Cl-Ar-C-Al-Cr –Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-1-0.5-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		

	TiCl4	833		
При подальшаму збільшенні вмісту Al (до 2.5) змін не спостерігається				
Cl-Ar-C-Cr –Ti	Cr	1230	CrCl2	300
(1-1-1-2.5-0.1)	Ar	300	Cr3Cl2	300
	CrCl	1230	Cr7C3	300
	CrCl2	833	TiC	300
	CrCl3	967		
	TiCl2	967		
	TiCl3	833		
	TiCl4	700		
Cl-Ar-C-Al-Cr –Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-1-2.5-2.5-0.1)	Al	1230	AlCl3	300
	AlCl	700	Al4C3	300
	AlCl2	567	Cr	300
	AlCl3	433	Cr7C3	1500
	Al2Cl6	300	Cr23C6	700
	CrCl	1370	TiC	300
	CrCl2	1230		
	TiCl2	1100		
Cl-Ar-C-Al-Cr- Ti	Ar	300	AlCl3	300
(1-1-1-1.5-2.5-0.1)	Al	1230	Al4C3	300
	AlCl	700	Cr	300
	AlCl2	567	Cr23C6	300
	AlCl3	433	TiC	300
	Al2Cl6	300		
	Cr	1370		
	TiCl2	1100		
Cl-Ar-C-Al-Cr –Ti	Cl	1230	AlCl3	300
(1-1-1-0.1-2.5-0.1)	Ar	300	CrCl2	300
	AlCl	1100	Cr7C3	300
	AlCl2	700	Cr23C6	300
	AlCl3	433	TiC	300
	Al2Cl6	300		
.	CrCl	1100		
	CrCl2	833		
	CrCl3	967		
	TiCl2	833		
	TiCl3	700		
	TiCl4	700		
При подальшаму збільшенні вмісту Al (до 2.5) змін не спостерігається (МОЛЬ!)				
Cl-Ar-C-Cr –Ti	Ar	300	Cr	300
(1-1-1-0.1-2.5)	CrCl	1370	Ti	300
	CrCl2	1100	TiCl2	300

	$TiCl_2$	700	TiC	300
	$TiCl_3$	700		
	$TiCl_4$	833		
Cl-Ar-C-Al-Cr –Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-1-0.1-0.1-2.5)	Al	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	$AlCl_2$	700	$TiCl_2$	300
	$AlCl_3$	567	TiC	300
	Al_2Cl_6	700		
	CrCl	1370		
	$CrCl_2$	1100		
	$TiCl_2$	700		
	$TiCl_3$	700		
	$TiCl_4$	833		
Cl-Ar-C-Al-Cr- Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-1-0.3-0.1-2.5)	Al	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	$AlCl_2$	700	$TiCl_2$	300
	$AlCl_3$	567	TiC	300
	Al_2Cl_6	700		
	CrCl	1370		
	$CrCl_2$	1230		
	$TiCl_2$	700		
	$TiCl_3$	700		
	$TiCl_4$	833		
Cl-Ar-C-Al-Cr –Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-1-0.5-0.1-2.5)	Al	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	$AlCl_2$	700	$TiCl_2$	300
	$AlCl_3$	567	TiC	300
	Al_2Cl_6	700		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	$CrCl_2$	1230		
	$TiCl_2$	700		
	$TiCl_3$	700		
	$TiCl_4$	833		
При подальшаму збільшенні вмісту Al (до 2.5) змін не спостерігається				
Cl-Ar-C-Cr –Ti	Ar	300	Cr	300
(1-1-1-2.5-1.5)	Ti	1100	$TiCl_2$	300
	TiCl	967	TiC	300
	$TiCl_2$	700		
	$TiCl_3$	967		
Cl-Ar-C-Al-Cr –Ti	Ar	300	Al	300

(1-1-1-0.1-2.5-1.5)			Cr	300
			TiCl2	300
			TiC	300
При подальшаму збільшенні вмісту Al (до 2.5) змін не спостерігається				
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-1.4-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
При подальшаму збільшенні вмісту O змін не спостерігається				
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-1.3-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
При подальшаму збільшенні вмісту O змін не спостерігається				
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-1.2-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		

	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
При подальшаму збільшенні вмісту О змін не спостерігається				
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-1.1-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
При подальшаму збільшенні вмісту О змін не спостерігається				
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-1-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.5-1-1-1-1-2.5-2.5)	Al	967	Al2O3	300
	Al20	967	Cr	300
	AlCl	433	Ti	300
	AlCl2	433	TiCl2	300
	AlCl3	433	TiC	300
	Al2Cl6	300		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1370		
	TiCl2	833		

	TiCl3	967		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-1-1-1-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	700	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-0.9-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-1-1-0.9-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	700	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-0.8-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		

	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-1-1-0.8-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1370	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	700	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
Cl-Ar-C-Al-Cr –Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-0.5-0.7-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.5-1-1-1-0.7-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-1-1-0.7-2.5-2.5)	Al	1370	Al2O3	300
	AlCl	700	Cr	300
	AlCl2	700	Ti	300
	AlCl3	567	TiCl2	300

	Al2Cl6	700	TiC	300
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-0.6-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.5-1-1-1-0.6-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al2O3	300
(1-1-1-1-0.6-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	Al20	1230	Ti	300
	AlCl	833	TiO	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	700	TiC	300
	Al2Cl6	833		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-0.5-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300

	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.5-1-1-1-0.5-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1370	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al2O3	300
(1-1-1-1-0.5-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	Al20	1230	Ti	300
	AlCl	833	TiO	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	700	TiC	300
	Al2Cl6	833		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-0.4-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		

	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.5-1-1-1-0.4-2.5-2.5)	Al	1370	Al2O3	300
	Al20	1370	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al2O3	300
(1-1-1-1-0.4-2.5-2.5)	Al	1370	Cr	300
	Al20	1230	Ti	300
	AlCl	833	TiO	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	700	TiC	300
	Al2Cl6	833		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1100		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-0.3-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al2O3	300
(0.5-1-1-1-0.3-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	Al20	1230	Ti	300
	AlCl	833	TiO	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	700	TiC	300
	Al2Cl6	833		
	CrCl	1230		

	CrCl2	1100		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al2O3	300
(1-1-1-1-0.3-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	Al20	1230	Ti	300
	AlCl	833	TiO	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	700	TiC	300
	Al2Cl6	833		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1100		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-0.2-2.5-2.5)	Al	1230	Al2O3	300
	Al20	1370	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.2-1-1-1-0.2-2.5-2.5)	Al	1370	Al2O3	300
	Al20	1370	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1100		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al2O3	300
(0.3-1-1-1-0.2-2.5-2.5)	AlCl	967	Cr	300
	AlCl2	833	Ti	300
	AlCl3	833	Ti2O3	833
	CrCl	1230	TiCl2	300
	CrCl2	1100	TiC	300

	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al2O3	300
(0.4-1-1-1-0.2-2.5-2.5)	Al	1230	Ti	300
	Al20	1230	TiO	300
	AlCl	833	TiCl2	300
	AlCl2	700	TiC	300
	AlCl3	700		
	Al2Cl6	833		
	CrCl	1230		
	CrCl2	1100		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al2O3	300
(0.5-1-1-1-0.2-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	Al20	1230	Ti	300
	AlCl	833	TiO	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	700	TiC	300
	Al2Cl6	833		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1100		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
При подальшаму збільшенні вмісту О змін не спостерігається				
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al	300
(0.1-1-1-1-0.1-2.5-2.5)	Al	1370	Al2O3	300
	AlCl	700	Cr	300
	AlCl2	700	Ti	300
	AlCl3	567	TiCl2	300
	Al2Cl6	700	TiC	300
	CrCl	1370		
	CrCl2	1100		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
O-Cl-Ar-C-Al-Cr-Ti	Ar	300	Al2O3	300
(0.2-1-1-1-0.1-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	AlCl	833	Ti	300
	AlCl2	700	TiO	300
	AlCl3	700	TiCl2	300

	Al2Cl6	833	TiC	300
	CrCl	1370		
	CrCl2	1100		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
При подальшаму збільшенні вмісту О змін не спостерігається				
Cl-Ar-C-Al-Cr –Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-0.1-0.1-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1230		
	CrCl2	1100		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
При подальшаму збільшенні вмісту С (до 1.5) змін не спостерігається				
Cl-Ar-C-Al-Cr –Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-0.2-0.2-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1100		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
При подальшаму збільшенні вмісту С (до 1.5) змін не спостерігається				
Cl-Ar-C-Al-Cr –Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-0.2-0.3-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		

	TiCl4	833		
При подальшаму збільшенні вмісту C (до 1.5) змін не спостерігається				
Cl-Ar-C-Al-Cr –Ti	Ar	300	Al	300
(1-1-0.2-0.5-2.5-2.5)	Al	1230	Cr	300
	AlCl	700	Ti	300
	AlCl2	700	TiCl2	300
	AlCl3	567	TiC	300
	Al2Cl6	700		
	Cr	1370		
	CrCl	1370		
	CrCl2	1230		
	TiCl2	700		
	TiCl3	700		
	TiCl4	833		
При подальшаму збільшенні вмісту C (до 1.5) змін не спостерігається				
При подальшаму збільшенні вмісту Al (до 0.7) змін не спостерігається				

УЗГОДЖЕНО

Проректор НТУУ «КПІ»

з наукової роботи

_____ М.Ю.Ільченко

« 22 » 05 _____ 2015

"Київський політехнічний інститут" 02070921

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ДП «Колківське лісове господарство»

_____ Ю.С.Ребар

« 5 » березня 2015

Акт

Про промислові випробування виробів зі сплаву ВТ 6 після комплексного поверхневого зміцнення.

Даний акт складено про те, що в період з 15.01.2015 по 30.01.2015 року в консервному цеху Колківського лісового господарства за участі головного інженера Мельничука Ю.М., головного механіка Сухарєва П.О., начальника консервного цеху Котеленець Л.Д., технолога консервного цеху Каразії Т.П., та представників Національного технічного університету України «КПІ» проф.Хижняка В.Г., доц.Бобіної М.М., доцЛоскутової Т.В., асп.Смокович І.Я. були проведені випробування на абразивну зносостійкість втулки, на яких обертається центрифуга для очистки рідин від сторонніх домішок зі сплаву ВТ 6 за способами зміцнення, розробленими на кафедрі металознавства та термічної обробки НТУУ «КПІ» (Патент України на корисну модель № 94907 від 10.12.2014 року).

Проведені випробування втулки, на якій обертається центрифуга, що піддавалась дифузійному насиченню алюмінієм та хромом газофазним методом в порошковій суміші складу (% мас.): 42% алюмінію +28% хрому+25% інертної речовини Al_2O_3 +5% активатору NH_4Cl, показали підвищення абразивної зносостійкості даної деталі у 4,5-5,0 разів.

Представники НТУУ «КПІ»

_____ Хижняк В.Г.

_____ Бобіна М.М.

_____ Лоскутова Т.В.

_____ Смокович І.Я.

Представники ДП «Колківське лісове господарство»

_____ Мельничук Ю.М.

_____ Сухарєв П.О.

_____ Котеленець Л.Д.

_____ Каразія Т.П.

Узгоджено

Проректор НТУУ «КПІ»

д.т.н., професор

Пасічник В. А.

Затверджую

В.о. Генерального директора ДП «АНТОНОВ»

д.т.н., професор

Бичков С.А.

Акт

проведення промислових випробувань виробів зі сплаву ВТ6, оброблених за технологією, розробленою в КПІ ім.Ігоря Сікорського

Даний акт складено про те, що на ДП «АНТОНОВ» були проведені промислові випробування на зносостійкість в умовах тертя - ковзання дослідного циліндра гідравлічної системи літака (№ 148.00.5603.012.000) з титанового сплаву ВТ6.

Попередньо проведені випробування на зразках , що піддавалась дифузійному насиченню алюмінієм та хромом в порошковій суміші наступного складу, %мас.: 42%алюмінію, 28%хрому, 22% інертної речовини Al_2O_3, 8% активатора NH_4Cl показали, що підвищення зносостійкості в 2,2-2,5 рази в порівнянні з хімічним нікелюванням.

Стендовими випробуваннями гідроциліндру встановлено, що циліндр відпрацював встановлений ресурс 140 тис. циклів без пошкодження покриття.

Представники «КПІ ім.Ігоря Сікорського»

д.т.н., проф.Хижняк В.Г.

к.т.н., доц. Лоскутова Т.В.

к.х.н., проф. Погребова І.С.

Представник ДП «АНТОНОВ»

Головний металург

Лавренко І.Г.

Узгоджено
Проректор НТУУ «КПІ»
д.т.н., професор
Пасічник В. А.

Затверджую
Директор ТОВ «Українські мінометні системи»
Парійчук М.Ю.

Акт

проведення дослідно- промислових випробувань зносостійких покриттів на титанових сплавах стосовно стволів мінометів.

ТОВ «Українські мінометні системи» були спроєктовані та виготовлені дослідні зразки мінометів калібрів 60мм та 80 мм, стволи яких вироблялись з титанових сплавів ВТ6 та FT01. Для підвищення зносостійкості ствола, зокрема і при підвищених температурах, були проведені порівняльні дослідження двох типів покриттів:

- термічне оксидування;
- комплексне дифузійне покриття, розроблене НТУУ «КПІ» ім. Ігоря Сікорського.

Проведені випробування на натурний зразках , що піддавалась комплексному дифузійному насиченню алюмінієм та хромом в порошковій суміші наступного складу, %мас.: 42%алюмінію, 28%хрому, 22% інертної речовини Al_2O_3, 8% активатора NH_4Cl показали, що підвищення зносостійкості в 1,5-2,0 рази в порівнянні з термічним оксидуванням.

Представники «КПІ ім. Ігоря Сікорського»
д.т.н., проф.Хижняк В.Г.
к.т.н., доц. Лоскутова Т.В.
к.х.н., проф. Погребова І.С.

Представник ТОВ «Українські мінометні системи»
к.т.н. Моляр О.Г.

Акт

виробничих випробувань

Представником Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського" Лоскутовою Т. В. та представниками ТОВ «КОМПРЕСОРАТОММАШ» в період з 01.08.2020 р. по 20.08.2020 р. були проведені випробування багатограних неперетoчуваних твердосплавних пластин ВК8 з механічним кріпленням з комплексними захисними покриттями, отриманими титаноалітуванням попередньо азотованого сплаву ВК8.

Деталі, вали зі сталі 30ХГС твердістю 46 HRC, підлягали чистовому точінню за наступними режимами: швидкість точіння 2,5-3,5 м/с, подача 0,25-0,3 мм/об, глибина різання 0,1-0,15 мм. За період випробувань брали час до утворення допустимої величини зношування різця по задній поверхні 0,7 мм.

В результаті випробувань багатограних непереточуваних твердосплавних пластин ВК8 з механічним кріпленням з комплексними захисними покриттями, отриманими титаноалітуванням попередньо азотованого сплаву ВК8 в порівнянні з вихідними (тієїж партії) встановлено підвищення стійкості в 2,0-2,5 рази.

Представник

ТОВ «КОМПРЕСОРАТОММАШ»

Ковальов А.В.

Представник

НТУУ "КПІ ім. Ігоря Сікорського":

к.т.н., доц. Лоскутова Т. В.

ЗАТВЕРДЖУЮ
перший проректор
Сумського державного університету
доц., к.т.н. В.Д. Карпуша
«____» __________ 2021 р.

АКТ

впровадження матеріалу докторської дисертації к.т.н., доцента кафедри матеріалознавства і термічної обробки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» Лоскутової Тетяни Володимирівни в навчальний процес.

Даним актом затверджується, що результати дисертаційної роботи Лоскутової Тетяни Володимирівни «Формування багатокомпонентних покриттів за участю Ti, Cr, Al з бар'єрними шарами на сталях, титанових та твердих сплавах», які представлені на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук впроваджено в навчальний процес на факультеті технічних систем і енергоефективних технологій Сумського державного університету в курсах «Наукові основи вибору матеріалу і прогресивних зміцнюючих технологій», «Матеріалознавство та основи термічної обробки» спеціальності 132 «Матеріалознавство».

Декан факультету технічних систем
і енергоефективних технологій,
проф., к.т.н. Гусак О. Г.

Зав. кафедрою прикладного матеріалознавства і
технологій конструкційних матеріалів,
доц., к.т.н. Гапонова О. П.