

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Навчально-науковий інститут матеріалознавства та зварювання
ім. Є.О. Патона
Кафедра фізичного матеріалознавства та термічної обробки

«На правах рукопису»
УДК _____

ДО ЗАХИСТУ ДОПУЩЕНО
Завідувач кафедри
_____ Мирослав КАРПЕЦЬ
« ____ » _____ 2024 р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо-науковою програмою «Матеріалознавство»
зі спеціальності 132 «Матеріалознавство»
на тему: «Жаростійкість хромоалітованої сталі 45 з бар'єрним шаром на
основі нікеля»

Виконала:

здобувачка ВО 2 курсу, групи ФМ-21мн
Береза М.В. _____

Науковий керівник:

професор, д.т.н, доцент, Лоскутова Т.В. _____

Консультант з охорони праці та
безпеки в надзвичайних ситуаціях:

професор, д. т. н., професор, Левченко О.Г. _____

Консультант з нормоконтролю:

ст. викладач, Шаповалова Н.А. _____

Консультант з наукової частини:

Конаненко Я.О. _____

Рецензент:

доцент, к.т.н., Бірюкович Л.О. _____

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

Київ – 2024 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Навчально-науковий інститут матеріалознавства та зварювання
ім. Є.О. Патона

Кафедра фізичного матеріалознавства та термічної обробки

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 132 «Матеріалознавство»

Освітньо-наукова програма «Матеріалознавство»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Мирослав, КАРПЕЦЬ

«__» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію здобувачці ВО

Березі Марії Вікторівні

1. Тема дисертації «Жаростійкість хромоалітованої сталі 45 з бар'єрним шаром на основі нікеля», науковий керівник дисертації Лоскутова Тетяна Володимирівна, д.т.н., проф., затверджені наказом по університету від «__» _____ 20__ р. № _____
2. Строк подання здобувачкою ВО дисертації _____
3. Об'єкт дослідження процеси формування структури та властивостей багатокомпонентних покриттів на основі хрому та алюмінію з бар'єрним шаром на основі нікелю, отриманих на поверхні сталі 45.
4. Предмет дослідження закономірності зміни фазового, хімічного складів, структури та властивостей багатокомпонентних покриттів на основі хрому та алюмінію з бар'єрним шаром на основі нікелю, отриманих на поверхні сталі 45.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: літературний огляд, матеріали та методики дослідження, результати експерименту та їх обговорення, охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях.
6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу _____

7. Орієнтовний перелік публікацій _____

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях:	Левченко О. Г., професор, д. т. н.,		
Нормоконтроль	Шаповалова Н. А., ст. викладач		
Наукова частина	Конаненко Я.О.		

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Літературний огляд		
2	Підготовка експериментального матеріалу		
3	Виготовлення зразків для досліджень		
4	Проведення досліджень		
5	Опрацювання отриманих результатів		
6	Розробка розділу охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях		
7	Оформлення пояснювальної записки		
8	Захист магістерської дисертації		

Здобувачка ВО

Марія БЕРЕЗА

Науковий керівник

Тетяна ЛОСКУТОВА

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 78 сторінки, 11 таблиць, 32 рисунки, 15 формул, 37 літературних джерел.

БАР'ЄРНИЙ ШАР, ЖАРОСТІЙКІСТЬ, МІКРОСТРУКТУРА, НІКЕЛЮВАННЯ, ПОКРИТТЯ, СТАЛЬ 45, ХРОМОАЛІТУВАННЯ

Об'єкт дослідження: процеси формування структури та властивостей багатокомпонентних покриттів на основі хрому та алюмінію з бар'єрним шаром на основі нікелю, отриманих на поверхні сталі 45.

Предмет дослідження: закономірності зміни фазового, хімічного складів, структури та властивостей багатокомпонентних покриттів на основі хрому та алюмінію з бар'єрним шаром на основі нікелю, отриманих на поверхні сталі 45.

Мета роботи: дослідження структури, фазового, хімічного складу комплексного хромоалітованого покриття отриманого на поверхні вихідної сталі 45 та сталі 45 з бар'єрним шаром на основі нікелю.

Методи дослідження: отримання дифузійних покриттів, скануюча електронна мікроскопія, металографія, вимірювання мікротвердості за методом Віккерса.

Результати дослідження та їх новизна: досліджено вплив окиснення на отриманне дифузійне покриття з бар'єрним шаром на основі нікелю та без нього. Обраний склад насичуючої суміші у поєднанні з гальванічним нікелевим покриттям значно покращує жаростійкість сталі 45.

Сфера застосування: конструкційні вироби, що працюють при високих температурах та агресивних середовищах.

ABSTRACT

Master's thesis: 78 pages, 32 figures, 11 tables, 15 formulas, 37 references.

BARRIER LAYER, HEAT RESISTANCE, MICROSTRUCTURE, NICKEL PLATING, COATING, STEEL 45, CHROMIUM ALLOYING

Object of research: processes of formation of structure and properties of multicomponent coatings based on chromium and aluminium with a nickel-based barrier layer obtained on the surface of steel 45.

Subject of research: regularities of changes in phase and chemical compositions, structure and properties of multicomponent coatings based on chromium and aluminium with a nickel-based barrier layer obtained on the surface of steel 45.

Purpose: to study the structure, phase, chemical composition of a complex chromium-alloyed coating obtained on the surface of the original steel 45 and steel 45 with a nickel-based barrier layer.

Research methods: diffusion coatings, scanning electron microscopy, metallography, microhardness measurement by the Vickers method.

Research results and their novelty: the effect of oxidation on the resulting diffusion coating with and without a nickel-based barrier layer was investigated. The selected composition of the saturating mixture in combination with the nickel electroplating significantly improves the heat resistance of steel 45.

Application: structural products operating at high temperatures and in aggressive environments.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	10
1.1 Металеві покриття.....	10
1.2 Способи підготовки поверхні виробів перед нанесенням металевого покриття	11
1.3 Термодифузійний метод покриття	13
1.4 Нікелювання.....	18
1.5 Діаграми стану систем Al – Cr, Cr – Al – Fe, Cr – Ni, Al – Cr – Ni	22
1.5.1 Діаграма стану Al – Cr.....	22
1.5.2 Діаграма стану Cr – Al – Fe.....	23
1.5.3 Діаграма стану Cr – Ni.....	24
1.5.4 Діаграма стану Al – Cr – Ni.....	26
1.6 Висновки до розділу 1.....	27
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	28
2.1 Матеріали дослідження.....	28
2.2 Методика дослідження	28
2.3 Методика нікелювання.....	29
2.4 Нанесення дифузійних покриттів за участю хрому та алюмінію на сталь 45 та сталь 45 з Ni шаром	31
2.5 Визначення термодинамічної імовірності процесу окислення отриманих покриттів	32
2.6 Мікроструктурний аналіз.....	33
2.7 Рентгеноструктурний аналіз.....	35
2.8 Растрова електронна мікроскопія з енергодисперсійним аналізатором.....	35
2.9 Дослідження на жаростійкість.....	36
2.10 Вимірювання мікротвердості.....	38
2.7 Висновки до розділу 2.....	39

	7
3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	40
3.1 Фазовий, хімічний склади, будова багат шарових покриттів за участю алюмінію, хрому, нікелю, азоту сталі 45.....	40
3.2 Жаростійкість отриманих покриттів.....	47
3.4 Висновок до розділу 3.....	55
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	56
4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів.....	56
4.2 Аналіз параметрів приміщення.....	58
4.3 Мікроклімат робочої зони.....	59
4.4 Аналіз освітленості приміщення.....	60
4.5 Аналіз рівня шуму.....	61
4.6 Електробезпека.....	62
4.7 Безпека в надзвичайних ситуаціях.....	63
4.7.1 Пожежна безпека.....	63
4.7.2 Повітряна тривога.....	64
4.7.3 Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях.....	65
4.9 Висновки до розділу 4.....	66
ВИСНОВКИ.....	67
CONCLUSIONS.....	70
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	73

ВСТУП

Внаслідок корозійного руйнування металів втрачається приблизно 12 % виплавленого металу. Розробка методів захисту металевих деталей від корозії допоможе зекономити мільйони тон металу, зменшити витрати на його виробництво та збільшити термін служби обладнання .

У техніці існує ряд методів боротьби з корозією. Найбільш раціональним і надійним підходом є виготовлення апаратів, машин та іншого обладнання з корозійностійких матеріалів, як металевих, так і неметалевих. Проте цей підхід не завжди може бути використаний з економічних, технічних або технологічних причин. Тому в промисловості часто виготовляють вироби, апарати, труби з дешевих і доступних матеріалів, які мають високі технологічні та механічні властивості, а потім додатковими методами захищають їх від корозії.

На сьогоднішній день для захисту виробів від корозії застосовуються такі методи: захисні покриття, електрохімічний захист та сповільнювачі або інгібітори корозії, які змінюють склад корозійного середовища.

Одним з напрямків наукової діяльності кафедри ФМТО КПІ ім. Ігоря Сікорського ІМЗ ім.Є.О.Патона є розробка та дослідження структури, фазового, хімічного складу багатокомпонентних захисних покриттів з участь перехідних металів, кремнію, алюмінію, бору з високим комплексом фізико-хімічних властивостей.

В даній роботі проведено розроблено новий тип захисних покриттів з бар'єрними шарами отриманими електрохімічним нікелюванням. Метою роботи було дослідження структури, фазового , хімічного складу комплексних хромоалітованих покриттів отриманих на поверхні вихідної сталі 45 та сталі 45 з шаром на основі нікелю. Встановлення впливу отриманих шарів на жаростійкість сталі 45.

У зв'язку з цим були поставлені наступні завдання:

- нанесення нікелевого покриття на зразки виготовленні із сталі 45 в умовах підприємства;
- нанесення хромоалітованого покриття на зразки виготовленні із сталі 45 та сталі 45 після нікелюванняна ;
- дослідження структури, фазового та хімічного складу, мікротвердості отриманих покриттів;
- дослідження жаростійкості отриманих покриттів;
- встановлення впливу температури на структуру та хімічний склад отриманих покриттів.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Металеві покриття

Більшість металів і сплавів при використанні в агресивних середовищах піддаються корозії. Деякі метали, як алюміній, можуть самостійно утворювати захисні шари на своїй поверхні, що захищають їх від корозії у певних середовищах. Однак, для більшості металів необхідні захисні покриття, які дозволяють ізолювати їх від агресивного середовища шляхом нанесення шару матеріалу на поверхню або зміни хімічного складу поверхні для забезпечення стійкості до корозії [1, 2].

Захисне покриття має виконувати кілька важливих функцій. По-перше, воно повинно бути суцільним і непроникним для агресивного середовища, щоб унеможливити проникнення вологи, кислот або інших речовин до металу. По-друге, воно має мати високу міцність зчеплення з металом, щоб покриття не відділялось від поверхні під дією механічних чи хімічних навантажень. Крім того, рівномірне розподілення покриття по всій поверхні допомагає забезпечити однакову стійкість до корозії на всій поверхні виробу [1, 2, 3].

Окрім захисту від корозії, захисні покриття можуть також використовуватися для запобігання механічному зношуванню та відновлення розмірів деталей машин. Вони також можуть мати декоративну функцію, надаючи виробам естетичний вигляд. При розробці захисних покриттів важливо враховувати коефіцієнт теплового розширення, який повинен бути близьким до коефіцієнта розширення металу, щоб уникнути появи внутрішніх напружень та відшарування покриття під час підвищення температури експлуатації. [1, 2, 3].

У процесі розробки захисних покриттів враховуються різні фактори, такі як тип агресивного середовища, використовуваний матеріал, умови експлуатації та бажані властивості покриття. Це може включати вибір підходящого матеріалу для покриття, оптимізацію його товщини,

застосування пасивуючих речовин або добавок, що підвищують стійкість до корозії.

1.2 Способи підготовки поверхні виробів перед нанесенням металевого покриття

Для отримання якісного покриття необхідно поверхню виробів ретельно підготувати: видалити жири, оксидні та інші забруднення, що погіршують міцність зчеплення покриття з поверхнею металу, що захищається. Це здійснюють механічною обробкою, знежиренням та травленням [1, 4, 5].

При механічній обробці поверхні виробів використовують гідропіскоструминне або дробоструминне очищення, шліфування, полірування. Гідропіскоструменевим або дробоструминним очищенням видаляють з поверхні виробів іржу, окалину, стару фарбу, ливарну скоринку. Здійснюють це в апаратах камерного, барабанного та інших типів, виготовлених з чавуну або твердих сплавів, за допомогою кварцового піску або дробу (чавунний або сталевий дріб різного розміру). Струмień вологого піску або дробу за допомогою стисненого повітря (0,5 МПа – 0,8 МПа) подають через сопло на поверхню виробу, в результаті чого частинки, ударяючись об поверхню деталі, очищають її від забруднень [1, 4, 5].

При гідропіскоструминному або дробоструминному очищенні поверхня виробів набуває рівномірної шорсткості, що забезпечує гарне та однорідне зчеплення металу з покриттям.

Шліфування та полірування застосовують для одержання виробів з блискучою поверхнею, видалення нерівностей, задирок. Ці операції здійснюють шліфувально-полірувальних станках або вручну з використанням абразивних матеріалів (наждака, корунду, карборунду SiC, оксидів хрому та ін.). Полірування також застосовують для захисно-декоративних покриттів. Його здійснюють за допомогою паст, що складаються з жирів, воску та частинок абразивів (трепелу, оксиду алюмінію, хрому та ін.). Остаточне

шліфування та полірування виробів складної форми виробляють щітками з кінського волосу або з фібера (вид водоростей). Шлам, розпушений шар окалини видаляють із поверхні виробів щітками, виготовленими з тонкого латунного або сталевого дроту. Такий процес отримав назву крацювання [1, 4, 5].

Знежирення поверхні виробів проводять зануренням у ванну з розчинником або в камерах, заповнених його парами. В якості розчинників використовують керосин, бензин, трихлоретилен, розчини лугів і солей.

Хімічне знежирення здійснюють занурення виробів при (70 – 80) °С в розчини лугів або солей, що легко гідролізуються (Na_2CO_3 , Na_3PO_4) у присутності емульгаторів (рідке скло, мило, ОП-10 та ін.), що полегшують розчинення жирових речовин, або обробкою виробів на конвеєрних установках розбризкуванням розчину на їх поверхню за допомогою форсунок [1, 4, 5].

Знежирення органічними розчинниками проводять зануренням деталей у ванну, що містить розчинник. Цей спосіб знежирення застосовують для видалення з поверхні густого мастила, наприклад, солідолу, технічного вазеліну [1, 4, 5].

Електрохімічне знежирення проводять зануренням деталей в електролітичні ванни, електролітом яких служать розчини лугу або солі, які легко гідролізуються, з добавкою емульгаторів. Вироби можуть бути поміщені у ванни на катод або анод. Електрохімічне знежирення прискорює процес очищення поверхні виробів порівняно з хімічним у 2-3 рази. Пояснюється це тим, що в процесі знежирення бульбашки газів, що викликаються, (водень на катоді, а кисень на аноді) сприяють відриву жирових речовин від поверхні виробу. Анодне знежирення проводять рідше, ніж катодне, так як воно менш продуктивне [1, 4, 5].

Термічне знежирення деталей проводять у камерах при 300 °С – 400 °С, через які пропускають повітря. При цьому жирові речовини, згоряючи, видаляються з поверхні. Знежирення дрібних виробів можна здійснювати за

допомогою ультразвуку з великою швидкістю очищення (до 1 хв). Зумовлено це тим, що знежирююча рідина чинить великий тиск на поверхню виробу, який у неї занурений [5].

Травлення застосовують для видалення окалини, продуктів корозії з поверхні виробів, виготовлених з чавуну, сталі, міді, вольфраму та інших металів і сплавів. Травлення найчастіше проводять у розчинах кислот у присутності сповільнювачів корозії, що знижують розчинення чистого металу, рідше – у лугах [1, 4, 5].

Хімічне травлення виробів з вуглецевих сталей проводять у (15 – 20) % розчині сірчаної кислоти при (40 – 80) °С протягом (10 – 60) хв або в концентрованій соляній кислоті при температурі близько 40 °С протягом (5 – 30) хв, а з чавуну – розчином плавикової кислоти [1, 4, 5].

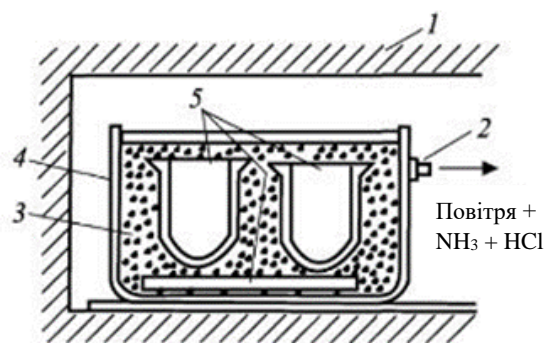
Електрохімічним способом травлять найчастіше вироби, виготовлені з вуглецевих та легованих сталей. Як електроліт використовують сірчану або соляну кислоту, їх суміші, підкислені розчини солей заліза або розчини солей лужних металів. Травлення проводять як на аноді, так і на катоді. Анодне травлення прискорює розчинення металу, тому що під дією кислоти полегшується відрив оксидів від поверхні. Процес ведуть при анодній щільності струму (5 – 10) А/дм², витримуючи вироби в розчині протягом (3 – 5) хв. Катодне травлення відбувається за рахунок відновлення іонів водню, який, виділяючись з поверхні металу, механічно відриває окалину з поверхні [1, 4, 5].

1.3 Термодифузійний метод покриття

Метод термодифузії використовується для створення покриття на поверхні металу шляхом насичення його атомами легуючого компонента за високих температур. Цей процес дифузії дозволяє значно знизити витрати легуючого металу, забезпечуючи ефективний захист та покращення властивостей поверхні [1, 6].

Для успішного формування термодифузійного покриття необхідна бути можливість утворення твердого розчину між основним металом та легуючим компонентом. А також атомний радіус легуючого металу не повинен перевищувати атомний радіус основного металу, що дозволяє атомам вільно переміщуватися в структурі кристалу. На основі заліза за допомогою термодифузії можна створювати покриття з різних металів, таких як Cu, Au, Zn, Ti, Al та інші. Промисловість широко використовує термодифузійні покриття, зокрема алюмінієве (термоалітування), хромове (термохромування) та кремнієве (термосилікування) покриття [1, 7].

Процес термоалітування виконується в спеціальній металевій ємності, здатній витримувати високі температури до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. В цю ємність розміщують очищені від бруду та окалини сталеві деталі, а потім ретельно заповнюють реакційною сумішшю. Суміш складається наступним чином: 49 % порошкоподібного алюмінію або залізо-алюмінієвого сплаву, 49 % оксиду алюмінію Al_2O_3 і 2 % хлористого амонію NH_4Cl . Засипка здійснюється щільно, забезпечуючи мінімальну товщину засипки на дні ємності не менше 10 см [1, 8]. Ємність забезпечена клапаном, що дозволяє надлишковим газам виходити назовні (рис. 1.1).



1 – піч; 2 – клапан; 3 – реакційна суміш; 4 – залізна скринька; 5 – виріб

Рисунок 1.1 – Схема процесу термоалітування [1]

Інертний наповнювач (Al_2O_3) не дає можливість часточкам алюмінію злипатися та при підвищенні температури сплавитися в однорідну масу. Цей

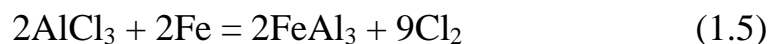
процес сприяє збереженню алюмінію у диспергованому стані та створенню загального пористого стану в реакційній суміші, що полегшує дифузійні процеси. Хлористий амоній додається, щоб видалити повітря з ємності та запобігти окисленню виробу, а також для створення специфічної газової атмосфери. При нагріванні до (900 – 1000) °С NH_4Cl розкладається. При цьому можуть протікати реакції:



При дії Cl_2 або HCl на алюмінії відбуваються реакції:



Хлористий алюміній швидко досягає поверхні сталевого виробу, бо є летючим з'єднанням. На поверхні протікає реакція обміну:



Під час реакції, вивільнений хлор взаємодіє з алюмінієм, утворюючи летючий хлористий алюміній. Цей процес сприяє перенесенню металу покриття на поверхню виробу через газову фазу. Потім атоми алюмінію дифундують у поверхневий шар деталі. Нагрів проводять при температурі (950 – 1000) °С протягом (5 – 6) годин [1, 8]. Глибина захисного шару залежить від температури і тривалості процесу, і зазвичай становить від 0,3 мм до 0,6 мм (рис. 1.2).

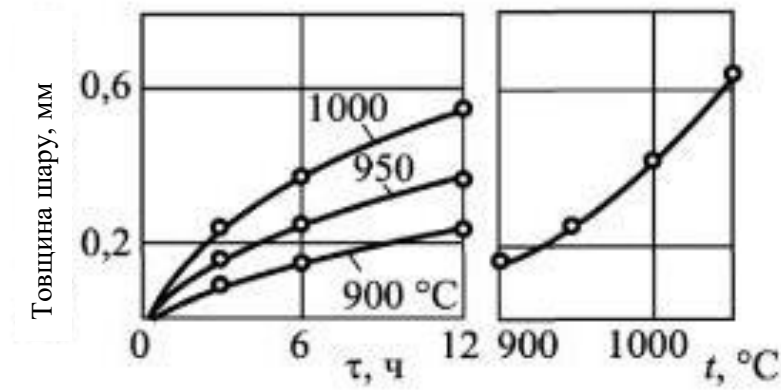
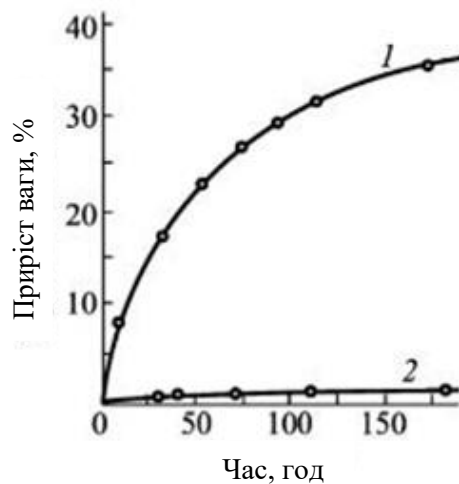


Рисунок 1.2 – Вплив тривалості та температури процесу алітування на товщину захисного шару [8]

Жароміцність покриття забезпечують оксиди, такі як Al_2O_3 і $FeAl_2O_4$. Зовнішній шар містить найбільшу кількість алюмінію, середній шар має склад близький до інтерметалевої сполуки $FeAl_3$, а у глибині відбувається утворення твердого розчину алюмінію в залізі зі зменшенням вмісту алюмінію [1, 5, 8].

Термоалітування значно підвищує жаростійкість сталевих виробів (рис. 1.3). Вони можуть успішно експлуатуватись при температурах (800 – 900) °C і забезпечують ефективний захист від газової корозії в атмосферах, що містять сірководні сполуки. Однак, при температурах вище 1000 °C, їх захисні властивості зменшуються.



1 – сталь без покриття; 2 – сталь після термоалітування

Рисунок 1.3 – Підвищення жаростійкості сталі при термоалітуванні поверхні (T = 800 °C) [1]

Дифузійно насичують сталь алюмінієм для надійного захисту сталі від проникнення кисню при високих температурах. Алітовані вироби можуть стати заміниками жаростійких сталей [8].

Зовнішній алітований шар має підвищену крихкість. Алітовані вироби застосовують у багатьох галузях, де є потреба у захисті від газової корозії обладнання нафтоперегінних та нафтоочисних установок, деталей газогенераторів тощо [1, 8].

Термохромування - процес насичення хромом поверхні виробів із сталі або чавуну. Його проводять при температурі (1000 – 1500) °С у суміші порошкоподібного хрому або ферохрому, каоліну і хлористого амонію. Процес термохромування триває (8 – 16) годин. Товщина отриманого шару складає від 50 мкм до 200 мкм. В результаті вміст хрому у зовнішньому шарі покриття складає більше 50 % і склад шару є твердим розчином Fe-Cr [1, 8].

Вироби після термохромування мають високу твердість, жаростійкість і жароміцність. Їх застосовують найбільше в окислювальних середовищах у хімічній та нафтохімічній промисловості, особливо, в деталях, що зазнають підвищених навантажень від тертя [1,8].

Термосилікування є аналогічним технологічним процесом до термохромування. Для цього процесу необхідно застосувати суміші порошків - феросиліцію, шамоту та хлориду амонію, або в газоподібному середовищі сполук кремнію SiF₄, SiCl₄. Процес ведуть за температури (1100 – 1200) °С протягом (10 – 24) годин при цьому протікає наступна реакція [1, 9]:



Глибина захисного шару, що утворюється, становить (0,8 – 1,0) мм. Поверхня силіційованих виробів стає твердою та зносостійкою. Таке покриття добре захищає вуглецеву сталь від газової корозії. У таблиці 1.1 наводиться порівняльна характеристика термодифузійних видів покриттів.

Таблиця 1.1 – Вплив термодифузійних покриттів на максимальну температуру експлуатації та властивості металевих виробів [1]

Вид покриття	Максимальна температура тривалості експлуатації, °С	Додаткові властивості
Термохромування	800	Збільшується жароміцність, твердість і стійкість до зносу
Термоалітування	950	Підвищується жаростійкість, збільшується крихкість
Термосиліціювання	1000	Підвищується зносостійкість

Метод термолегування є широко застосовуваним методом протикорозійного захисту. Вироби, які мають легований поверхневий шар, зазвичай набагато дешевші, ніж цілком виготовлені із високолегованого сплаву. Такі вироби поєднують у собі високу жароміцність і жаростійкість, при цьому високолеговані жаростійкі сплави часто мають недостатньою жароміцність. Крім того, поверхневий захисний шар дозволяє зберегти хороші механічні властивості виробів у той час, як у легованих сплавах ці властивості часто погіршуються.

1.4 Нікелювання

Одним з найбільш поширених методів електроосадження металів є нікелювання. Нікель схильний до пасивування, тому є хімічно стійким у багатьох агресивних середовищах (вода, мінеральні та органічні кислоти, луги). Нікелеві покриття виступають у ролі катода по відношенню до заліза [10].

Нікелеве покриття застосовується на залізі, цинку та інших металах з метою забезпечення їм корозійної стійкості, створення привабливого декоративного вигляду, захисту від ерозії та абразивного зносу. Часто воно

використовується як основне покриття перед нанесенням хрому або для вирішення спеціальних завдань, наприклад, для зниження перенапруги.

Застосування нікелевих покриттів охоплює широкий спектр галузей. Їх можна умовно поділити на дві категорії: захисно-декоративні та технічного призначення.

Захисно-декоративні покриття, часто поєднані з хромовими, широко використовуються в автомобільній промисловості для обробки бамперів, ручок, втулок, решіток, затворів, антен і багатьох інших деталей, як зовнішньої, так і внутрішньої частин автомобілів. Нікелеве покриття також застосовується для обробки деталей велосипедів, механічного інструменту, кухонного обладнання та іншої побутової техніки. Товщина таких покриттів зазвичай коливається від 5 мікрон до 40 мікрон, і в окремих випадках вони покриваються хромом товщиною 0,5 мікрон, щоб надати поверхні блискучий вигляд. Покриття нікелем також можуть наносити на пластмасові деталі, щоб надати їм декоративний металевий вигляд та блиск [11].

Покриття технічного призначення використовують для поліпшення властивостей нових деталей, відновлення зношених через стирання, корозію або інші види пошкоджень металевих поверхонь, збільшення товщини внаслідок неточної машинної обробки деталей. Поверхневі шари товщиною від 25 мікрон до 250 мікрон наносяться на корпуси насосів, теплообмінників, баків для пральних машин, на контейнери для харчової промисловості. Покриття, які будуть в подальшому механічно оброблятися, мають товщину від 125 мікрон до 500 мікрон та використовуються в компресорах, як арматура в електродвигунах, у паперовій та гумовій промисловості. Механічно оброблені покриття, що використовуються для відновлення зношених деталей з хромовим покриттям товщиною (5 – 6) мікрон, забезпечують збільшення в 3 рази ресурсу виробу після ремонту. Ці покриття застосовуються на валах, шарнірних з'єднаннях, гідравлічних рамах, колонах, шестернях, підшипниках, автомобільних деталях та на інших конструкціях [11].

Нікелювання застосовується в гальванопластичі. Там електроосадження проводиться в спеціальній матриці, з якої потім покриття легко відокремлюється. Отриманий таким чином осад має необхідну, визначену заздалегідь форму матриці. Завдяки цьому методу форми об'єкта можуть бути відтворені з високою точністю. Нікель має перевагу, бо його внутрішні напруження, твердість і пластичність можуть бути змінені в широких межах і процес гальванопластики дає можливість отримати міцний жорсткий виріб, здатний чинити опір абразивному зносу, ерозії та корозійному впливу [11].

Склад електроліту легко аналізується, коригується та може працювати роками. Основним постачальником іонів нікелю є хлорид та сульфат нікелю. Іони хлору перешкоджають пасивації нікелевого анода та покращують електропровідність розчину, борна кислота сприяє стабілізації рН розчину в процесі електролізу [11].

Процес електроосадження нікелю, а також заліза та кобальту, супроводжується високою катодною поляризацією. Для того щоб почався процес кристалізації на катоді, необхідно застосувати значну напругу до катода. Ускладнення процесу обумовлене великою гідратацією іонів нікелю, сповільненістю їх розряду, а також переходом гідратованих іонів металу в проміжні активовані комплекси, які адсорбуються на катоді та інші шари. Утруднення відновлення іонів металу може бути пов'язане з адсорбцією чужорідних частинок.

Розглянемо процес нанесення покриттів нікелем під час використання розчинних анодів. Застосовуючи розчинні аноди (нікель) та електроліт (сіль NiSO_4 та H_2O), на катоді та аноді відбуваються процеси:



Метал Ni, що виділяється, покриває поверхню виробу, утворюючи металевий осад різної будови, починаючи від гладкої дрібнокристалічної до

крупнокристалічної. Маса металу, що виділився при електролізі, залежить від кількості минулої електрики і суворо підпорядковується першому закону Фарадея, тобто кількість речовини, що виділяється на електроді, прямо пропорційна кількості електрики, що проходить через електроліт. Кількість металу, що виділяється на катоді при проходженні постійного струму силою в один ампер протягом години, називається електрохімічним еквівалентом, який різний для металів [3, 4, 5].

В звичайних умовах електролізу можна отримувати дрібні тверді напівблискучі осадження нікелю з розчинів простих солей нікелю. Це пояснюється утворенням колоїдних розчинів основних солей нікелю в навколкатодному просторі або утворенням гелеподібної плівки на катоді. Підвищення ступеню дисперсності колоїдного золю $\text{Ni}(\text{OH})_2$, то більша ймовірність утворення блискучого осаду нікелю. Додавання блискоутворювачів в електроліт стабілізує колоїдну плівку. При високій температурі утворюються крупнозернистий осад з тих же електролітів, так як руйнується колоїдна плівка біля катода і знижується перенапруга [11].

Атомарний водень виділяється спільно з нікелем на катоді, збільшує внутрішні напруження та твердість, погіршує пластичність осаду. Тому до електроліту додають компоненти, що збільшують перенапругу при розряді іонів водню, при цьому зростає вихід нікелю по струму [11].

В даний час існують десятки електролітів нікелювання, в яких використовуються різні буферні добавки (борна, адипінова, янтарна, глутарова кислоти), поверхнево-активні речовини (ПАР), блискоутворювачі: сульфосоеароматичного ряду, ненасичені спирти та гліколи, що містять подвійний або потрійний зв'язок, азотомісткі сполуки та ін [11].

Вводять галоїдні сполуки лужних металів (NaCl , NaF , KF та ін.) до складу електроліту для покращення електропровідності розчинів нікелювання та усунення пасивності нікелевих анодів [11].

1.5 Діаграми стану систем Al – Cr, Cr – Al – Fe, Cr – Ni, Al – Cr – Ni

1.5.1 Діаграма стану Al – Cr

В системі Al – Cr (рис. 1.1) утворюються тверді розчини на основі Al та Cr і шість проміжних фаз: β (CrAl_7), ε ($\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$) (Cr_4Al_9), ζ (ζ_1, ζ_2) (Cr_3Al_8), γ ($\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$), δ (CrAl_4) та η (Cr_2Al). При температурі 910 °C фаза η (Cr_2Al) утворюється конгурентно в твердому стані. При температурі 400 °C розчинність Cr в Al не перевищує 0,1 ат.%. Решта фаз виникають завдяки перитектичним реакціям у відповідності до діаграми стану [12].

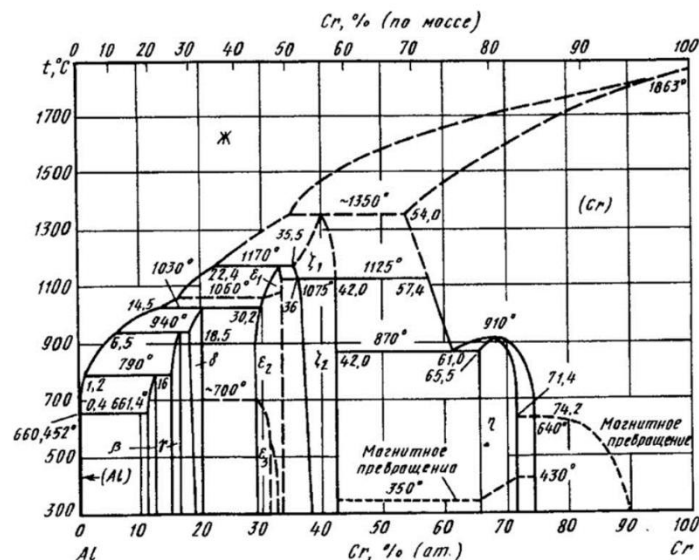


Рисунок 1.4 – Діаграма стану системи Al – Cr [12]

Гомогенність фази β (CrAl_7) має вузький інтервал. Фаза $\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$ існує саме в інтервалі концентрацій від 14,07 ат.% до 15,75 ат.% Cr. Фаза ε (Cr_4Al_9) існує в межах температур 1060 °C – 1075 °C та розміщена в концентраційному інтервалі 30,8 ат.% – 33,5 ат.% Cr. Фаза ζ (Cr_3Al_8) має інтервал гомогенності 36,0 ат.% – 42,0 ат.% Cr при температурі 1125 °C. В ε (Cr_4Al_9) фазі при температурі 1070 °C відбувається поліморфне перетворення $\varepsilon_1 \leftrightarrow \varepsilon_2$. Фаза ζ (Cr_3Al_8) при температурі 1125 °C зазнає поліморфного перетворення $\zeta_1 \leftrightarrow \zeta_2$. Розчинність Al в Cr за температур 1125 °C, 860 °C та 800 °C

становить 42,6 ат.%, 39,0 ат.% та 25,8 ат.%, відповідно. При 850 °С – 910 °С відбувається формування η (Cr_2Al) фази в сплавах близьких до межі розчинності Al в Cr [12].

1.5.2 Діаграма стану

У роботі [13] досліджено фазову діаграму Cr – Al – Fe в інтервалі складів (50 – 100) ат.% Al і визначені часткові ізотермічні перерізи від 700 °С до 1160 °С. При температурах 900 °С – 700 °С існують наступні фази: $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, η -фаза, μ -фаза, O_1 , H, а при 700 °С - θ -фаза (рис.1.5).

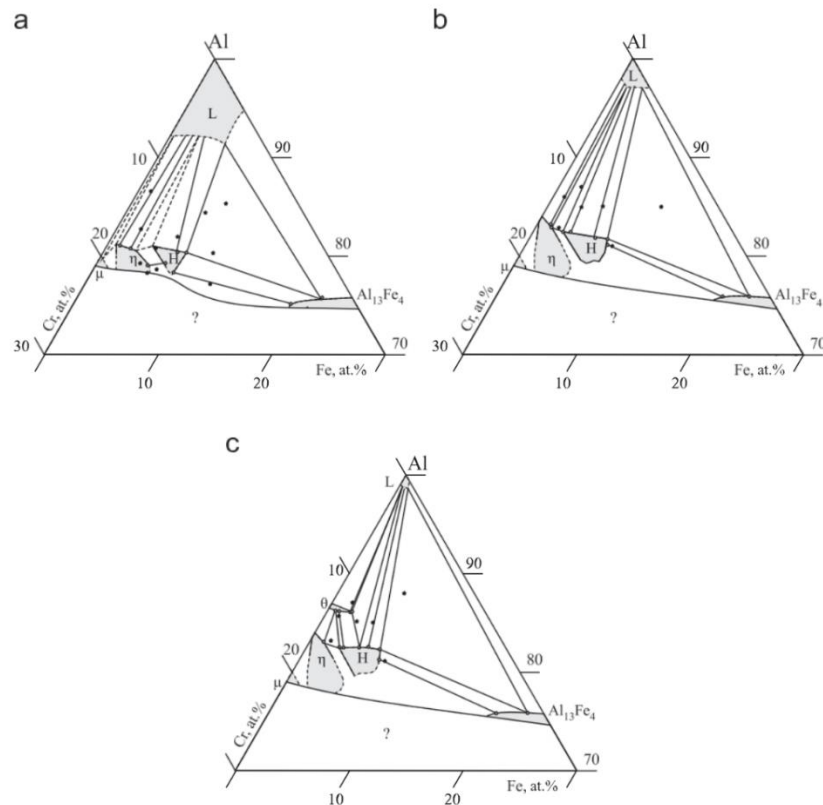


Рисунок 1.5 – Часткові ізотермічні перерізи при 900 °С (а), 800 °С (б) та 700 °С (в) [13]

Утворення ε -фази в Al – Ni – Cr і Cr – Al – Fe при подібних потрійних складах свідчить на користь бінарного походження цієї фази, яка, будучи метастабільною в Al – Cr, стабілізується третім елементом. Подібно до інших

потрійних систем на основі Al, де спостерігається утворення квазікристалів, в даній системі також припускається, що стабільна D_3 -фаза стабілізується в потрійних композиціях, в той час як в Al – Fe і Al – Cr можуть утворюватися лише метастабільні декагональні структури того ж типу шляхом швидкої солідифікації [13].

На противагу цьому, базоцентрована орторомбічна фаза Al (Cr,Fe), є потрійним продовженням Al – Cr η -фази. Хоча кристалічна структура η -фази була визначена як моноклінна, обидві моделі представляють по суті однакову структуру. Зі збільшенням концентрації Fe температура плавлення η -фази зростає від 865 °C при $Al_{84}Cr_{16}$ до 1026 °C при $\sim Al_{78}Cr_{18}Fe_4$.

Ізоструктурні високотемпературні Al – Cr і Al – Fe γ_1 -фази утворюють суцільну область твердих розчинів, тоді як твердий розчин на основі Al – Cr γ_2 -фази простягається до 35,2 ат.% Fe. Бінарні $Al_{13}Fe_4$ і Al_5Fe_2 розчиняються до 6,5 ат.% Cr, Al_2Fe до 4,1 ат.% Cr. В η -фазі Al-Cr розчиняється до 5 ат.% Fe, що призводить до різкого зменшення концентрації Al і підвищення температури плавлення.

1.5.3 Діаграма стану Cr – Ni

Система Ni – Cr характеризується евтектичною реакцією та перитектичним утворенням Ni_2Cr . Загальноприйнята форма діаграми стану складається з простої евтектики при високій температурі з реакцією впорядкування при низькій температурі, навколо Ni_2Cr . Спостереження поліморфізму в Cr і s-фази в системі Ni – Cr спонукали до розробки більш складних форм діаграми стану. Однак переконливих доказів будь-яких поліморфних перетворень у Cr не існує, а структура чистого Cr в даний час прийнята як ГЦК до температури плавлення [14].

Евтектичний склад (56 ат.% Cr) визначено графічною інтерполяцією. Проблеми при встановленні фазових рівноваг твердого тіла на збагаченому Cr кінці діаграми зумовлені різким зменшенням розчинності Ni в (Cr) з

температурою. Визначення сольвусу (Ni) представляє певні проблеми при низьких температурах ($< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) через ефекти впорядкування і труднощі в досягненні рівноваги (рис. 1.6) [14].

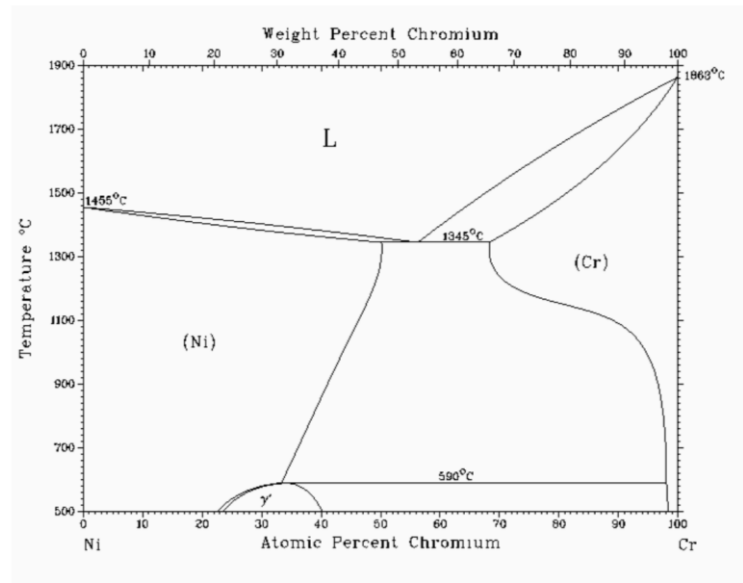


Рисунок 1.6 – Діаграма стану Cr-Ni [14]

Реакція впорядкування, яка відбувається навколо Ni_2Cr , є реакцією першого порядку. З даних про розчинник (Ni) і реакцію впорядкування, можна припустити, що ця особливість найкраще представлена перитектоїдним розпадом (Ni) + (Cr) (впорядкована фаза Ni_2Cr) при $590\text{ }^{\circ}\text{C}$, як показано на діаграмі. Під час дослідження дрібних частинок Cr, отриманих випаровуванням і конденсацією в аргоні при низькому тиску, спостерігається нова структура, позначена як d. dCr має примітивну кубічну структуру з вісьмома атомами в елементарній комірці. Ця фаза була знайдена разом з αCr лише коли використовували дуже чистий аргон, також виявили dCr у порошках, отриманих випаровуванням сплавів Ni – Cr.

Передбачено утворення s-фази в бінарних сплавах Ni – Cr при вмісті 71,8 ат. % Cr.

Здається, існує певна кореляція між температурою Кюрі феромагнітного компонента в бінарних системах Cr і верхньою температурною межею

стабільності. Так, у системі Ni – Cr s-фаза може бути не стабільною вище приблизно 600 °С, і при таких низьких температурах можуть виникати кінетичні проблеми з зародженням s-фази.

1.5.4 Діаграма стану Al – Cr – Ni

Система Al – Cr – Ni широко використовується як основа для суперсплавів на основі нікелю та покриттів на основі Ni – Al на основі Ni – Al в системах термобар'єрних покриттів (ТБП). Щоб допомогти в розробці сплавів, було проведено ряд досліджень з метою встановлення фазових співвідношень між γ -Ni(Cr, Al), γ' -Ni₃Al(Cr), β -NiAl(Cr) та α -Cr(Al,Ni) [15]

Фазові співвідношення в потрійній системі Ni-Al-Cr досліджували при 1150 °С з використанням як відпалених сплавів, так і дифузійних пар.

Отримана фазова діаграма наведена на рис. 1.7. Показано, що максимальна межа розчинності Cr в γ' -фазі становить 9 ат.% Cr при 68 ат.% Ni – 23 ат.% Al, що утворює лінію зв'язку з γ -фази, а в β -фазі – 17 ат.% Cr при 51 ат.% Ni - 32 ат.% Al, що утворює лінію зв'язку з α -Cr-фазою. з фазою α -Cr.

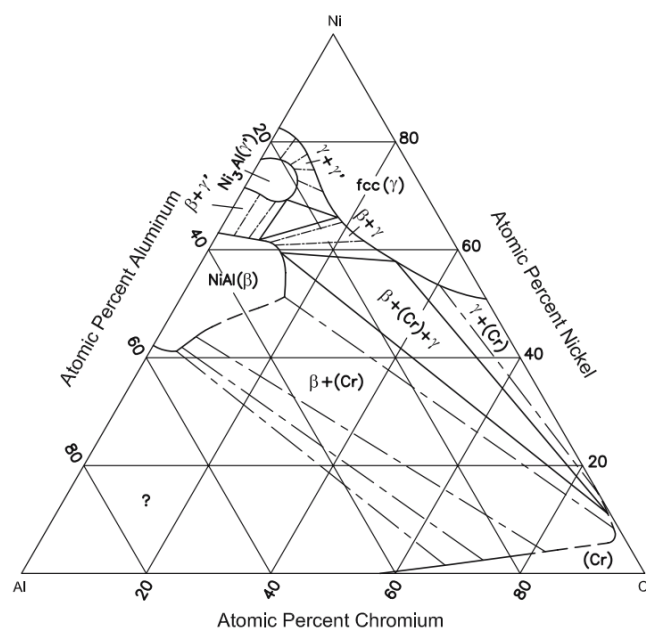


Рисунок 1.7 – Діаграма стану Al – Cr – Ni при 1150 °С [15]

Максимальна межа розчинності Cr в γ' фазі становить 9 ат.% Cr при 68 ат.%Ni – 23 ат.%Al, що утворює лінію зв'язку з γ -фазою, а для β -фази – 17 ат.% Cr при 51 ат.% Ni – 23 ат.%Al. 17 ат.%Cr при 51 ат.%Ni-32 ат.%Al, яка утворює лінію злиття з α -Cr фазою. Межа розчинності Cr в γ' фазі становить 9 ат.% Cr у γ' фазі.

1.6 Висновки до розділу 1

В сучасній літературі ведеться інтенсивний пошук нових способів та технологій модифікації поверхневих шарів металів та сплавів. Найбільш поширеними є використання покриттів отриманих шляхом хіміко-термічної обробки або електролітичним осадженням.

Відповідно до літературних даних, елементами, що сприяють підвищенню характеристик жаростійкості вуглецевих сталей є хром, алюміній та кремній. Перспективним є формування на поверхні металів та сплавів термодифузійних покриттів за участю цих елементів, які, завдяки своїй високій хімічній активності схильні до утворення захисних пасивуючих оксидних плівок, що здатні підвищити жаростійкість металів. Проте, ці елементи є феритостабілізуючими і можуть спричиняти утворення під покриттям тверді розчини алюмінію, кремнію та хрому в залізі з ОЦК ґраткою з незадовільними механічними властивостями.

Гальванічні покриття, а саме нікелювання, має порівняно високу власну корозійну стійкість при підвищеній вологості, у розчинах лугів та органічних кислот. Окрім того, гальванічне нікелювання широко використовується у якості бар'єрних шарів, які перешкоджають дифузії елементів покриття в основу, елементів основи – в покриття.

Таким чином, безперечний науковий інтерес представляє можливість створення нового типу захисних покриттів, отриманих шляхом хромоалітування нікельованої сталі 45.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Матеріали дослідження

Дифузійні покриття наносились на вуглецеву сталь 45 та сталь 45 з Ni шаром.

Серед всіх вуглецевих сталей, одною з найпопулярніших є сталь 45. Ця сталь має високу надійність та міцність, але недостатню жаростійкість. Цей матеріал застосовують у машинобудуванні та у багатьох інших галузях.

Покращити її властивості можна термічною обробкою (загартування, відпуск та тощо.) та нанесенням додаткових захисних покриттів.

Хімічний склад сталі 45 наведений у табл. 2.1

Таблиця 2.1 – Хімічний склад сталі 45, мас% [16]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
0,42 – 0,50	0,17 – 0,37	0,50 – 0,80	≤ 0,030	≤ 0,035	≤ 0,25	≤ 0,30	≤ 0,30

Фізичні властивості сталі 45 наведений у табл. 2.2. Від обраного режиму термообробки значення можуть змінюватись.

Таблиця 2.2 – Фізичні властивості сталі 45 [16]

Властивість	Значення
Межа плинності σ_T , Н/мм ² , щонайменше	355
Тимчасовий опір σ_B , Н/мм ² , щонайменше	600
Відносне подовження δ , %, щонайменше	16
Відносне звуження Ψ , %, щонайменше	40

Механічні характеристики 45 наведений у табл. 2.3. Від обраного режиму термообробки значення можуть змінюватись.

Таблиця 2.3 – Механічні характеристики сталі 45 [16]

Характеристика	Значення
Межа міцності при розтягу (σ_B), МПа	600 – 750
Межа текучості (σ_T), МПа	355
Відносне подовження (δ), %	16
Ударна в'язкість, Дж/см ²	59
Твердість за Брінеллем, НВ	207 – 255
Твердість за Роквеллом (HRC), коли сталь загартована	28 – 32

Для якісного нанесення дифузійного покриття зразки зачистили наждачним папером, провели процес шліфування та полірування. Кінцевий етап включає знежирення поверхні етиловим спиртом.

2.2 Методика дослідження

Для виконання завдання та досягнення визначених результатів були використані методи, що дозволяють якісно проаналізувати задану задачу. Ці методи охоплюють вивчення фізико-хімічних умов нанесення та властивості захистних покриттів з використанням хрому та алюмінію. Таким чином, були використані наступні методи дослідження:

- 1) мікроструктурний аналіз;
- 2) мікрорентгеноспектральний аналіз;
- 3) рентгенофазовий аналіз;
- 4) вимірювання мікротвердості;
- 5) дослідження жаростійкості.

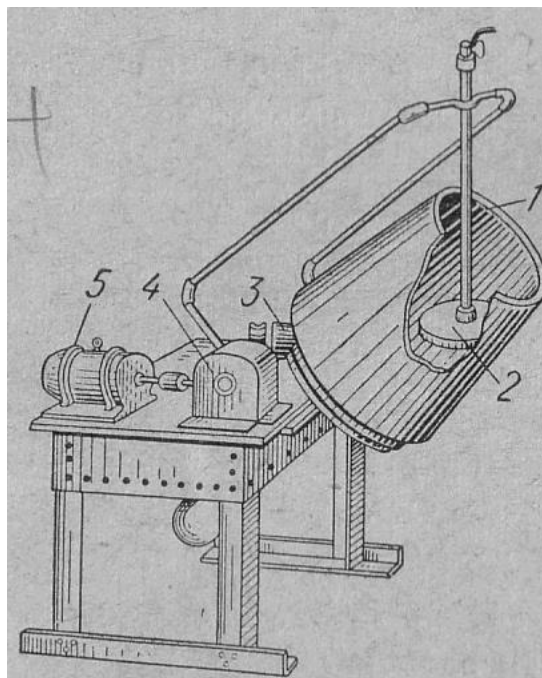
2.3 Методика нікелювання

Методика нанесення нікелю гальванічним методом здійснюється згідно ДСТУ EN ISO 4526:2022 [17].

Перед нанесенням гальванічного покриття деталі повинні не мати неоднорідність прокату, окалини, задирок, розтріскування, тріщин, пори та раковини. Гострі кути і кромки деталі повинні бути округлені радіусом не менше 0,3 мм.

Далі проводиться електрохімічне знежирення виробів у стаціонарній ванній з подальшою промивкою у холодній та гарячій воді. Процес декапірування здійснюється у хлоридній кислоті, також з подальшою промивкою у холодній та гарячій воді.

Для гальванічного покриття дрібних деталей застосовують ванни, що обертаються (дзвони) з похилою віссю обертання(рис. 2.1).



1 – дзвін; 2 – анод; 3 – конічна передача; 4 – редуктор привода;
6 – електродвигун

Рисунок 2.1 – Ванна з похилою віссю обертання [18]

Сталевий корпус ванни (дзвін) 1 покритий усередині гумою або термопластичною масою, на яку укладають мідні контактні пластини - катоди. Анодна пластина 2 кріпиться на штанзі, що утримується на нерухомому кронштейні. Оброблювані деталі насипають на дно ванни, наповненої електролітом, вони контактують через мідні пластини із сталевим корпусом ванни. Переміщення деталей під час обертання дзвону забезпечує рівномірність покриття. Після покриття деталі виймають, ретельно промивають проточною водою та висушують.

Якість нікелювання контролюють за зовнішнім виглядом, міцності щеплення з основним металом і по товщині покриття.

Контроль якості зовнішнього вигляду покриття здійснюється візуальним методом. Огляд проводиться на 100 % деталей неозброєним оком при освітленні не менше 300 лк на відстані 25 см від контрольованої поверхні. Нікелеве покриття повинно бути міцно щеплено з основним металом без сколів, здуття, лущень.

Колір готового нікелевого покриття є сріблясто-білим з теплим відтінком.

На рисунку 2.2. зображений приклад робочої установки на виробництві.



Рисунок 2.2 – Приклад дзвінкової установки на виробництві [19]

2.4 Нанесення дифузійних покриттів за участю хрому та алюмінію на сталь 45 та сталь 45 з Ni шаром

Для нанесення комплексного хромоалітованого покриття використали порошковий метод. Покриття наносили в металевому контейнері, виготовленому зі сталі 12Х18Н10Т. Конструкція контейнера дозволяє одночасно наносити дифузійні покриття в різних насичуючих сумішах в одному технологічному циклі. Зовнішній вигляд контейнера наведено на рис. 2.3.



Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд контейнера для нанесення хромоалітованих покриттів

Суміш для насичення складалась з інертної засипки Al_2O_3 , насичуючих порошоків (хрому та алюмінію) і активатора. Порошки мають дисперсність від 200 мікрон до 300 мікрон. Суміш насичуючих порошоків ретельно перемішують, додають просушену інертну засипку та активатор. Насичуючу суміш знов перемішують, засипають на дно контейнера і трембують. Зверху на насичуючу суміш викладають знежирені зразки. Після цього засипається

ще шар насичуючої суміші. Відстань між стінками контейнера і зразками не повинна бути менш ніж (3 – 4) мм. Дану операцію повторюють до того моменту, поки відстань до верхньої частини контейнера не залишиться (15 – 20) мм. Верх ємності закривають листовим азбестом і герметизують за допомогою силікат глиби, яку необхідно подрібнити для її більш швидкого розплавлення. В роботі використовували насичуючу суміш, склад якої представлено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Склад насичувальної суміші

Суміш для проведення процесу хромоалітування	50 % – [90 % Cr+10 % Al] 47 % – Al ₂ O ₃ 2 % – NH ₄ Cl + 1 % – NiCl ₂
--	---

На деякі зразки сталі 45 перед проведенням процесу дифузійного хромоалітування наносили шар гальванічного нікелю.

Далі контейнер загрузають в установку на базі шахтної печі типу СШОЛ 1.1.6/12. Проводять додаткову герметизації в реакційній камері за допомогою форвакуумного насосу і створюють вакуум 10^{-1} Па. При досягненні необхідного тиску форвакуумний насос відключають та камера електropечі нагрівається до необхідної температури. Контейнер зі зразками нагрівали до температури 1050 °С та витримували на протязі 4 годин.

2.5 Визначення термодинамічної імовірності процесу окислення отриманих покриттів

Для визначення термодинамічної імовірності процесу окислення отриманих покриттів та визначенні серед них найбільш вірогідних, використовували пакет прикладних програм «HSC 5.0» з базою термодинамічних даних, що дозволяє проводити пошук систем з максимум ентропії.

Для визначення здатності протікання хімічної реакції при заданих умовах хімічного процесу є величина зміни термодинамічного потенціалу. Хімічна реакція з найбільш негативним термодинамічним потенціалом є найбільш вірогідною серед інших.

Розрахунки зміни термодинамічного потенціалу ΔG_0 хімічних реакцій необхідні для визначення найбільш імовірних реакцій. Головним параметром, за яким визначається рівновага в системі, а також її термодинамічна вірогідність є значення енергії Гіббса, або ізотермічно-ізобарний потенціал ΔG_T^0 та обчислюється за наступною формулою[6]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (2.1)$$

де ΔH_T^0 – зміна ентальпії вихідних та кінцевих продуктів реакції в стандартному стані;

T – температура, К;

ΔS_T^0 – зміна ентропії вихідних та кінцевих продуктів реакції в стандартному стані.

2.6 Мікроструктурний аналіз

Методика металографічного контролю здійснюється згідно ДСТУ 7175:2010 [20].

Для проведення дослідження мікроструктури окалини та покриття зразків виготовляють мікрошліф. Мікрошліф – це зріз матеріалу, підготовлений для мікроскопічного дослідження.

Через високий ризик утворення сколів на покритті при шліфуванні, то зразки необхідно запресувати у графітовий бакеліт. Гарячу запресовку виконуємо на пресі XQ-2B (рис. 2.4).

Технологія виготовлення мікрошліфа полягає у вирівнюванні поверхні шліфувальним папером з поступовим зменшенням розміру абразивного зерна. При цьому необхідно контролювати основні критерії для якісного шліфування:

тиск і швидкість обробки шліфа, охолодження при шліфуванні та послідовність зернистостей. Далі зразок полірують до дзеркального блиску для видалення подряпин і нерівностей.



Рисунок 2.4 – Прес для гарячої заpresовки матеріалів XQ-2B

Після полірування мікрошліф промивають водою та висушують теплим повітрям. Шліфування та полірування проводилось на Metkon Forciperol 300 на рис. 2.5 та рис. 2.6 зображені готові мікрошліфи для подальших досліджень.



Рисунок 2.5 – Шліфувально-полірувальний станок (ліворуч) Metkon Forciperol 300



Рисунок 2.6 – Мікрошліфи запресовані в графітовий бакеліт

2.7 Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз – метод дослідження структури кристалічних матеріалів за допомогою рентгенівських променів. Цей метод дозволяє визначати кристалічну структуру, розміри елементарних комірок, параметри решітки, фазовий склад, текстуру та інші характеристики матеріалів.

Суть методу полягає в тому, що рентгенівські промені, проходячи через кристал або відбиваючись від його поверхні, утворюють дифракційну картину. Аналіз цієї картини дає інформацію про розташування атомів у кристалічній решітці.

Для рентгеноструктурного аналізу застосовували рентгенівський дифрактометр Rigaku Ultima IV в $\text{Cu } K_{\alpha}$ – випромінненні ($\lambda_{K_{\alpha}\text{-Cu}} = 0,1541 \text{ нм}$) за стандартною схемою фокусування по Бреггу-Брентано. Саме це дозволяє реєструвати лінії з кутами відбиття від 30° до 90° . Прискорююча напруга в трубці становила 40 кеВ, сила струму – 40 мА, експозиція від 30 хв. до 3 год. В результаті дослідження була отримана дифрактограма.

2.8 Растрова електронна мікроскопія з енергодисперсійним аналізатором

Мікроструктуру покриття та окалини та аналізували за допомогою сканування електронним мікроскопом MIRA 3 (Tescan Co., Чехія) (рис. 2.7). Мікрофотографії виконували у видимих полях: 15 мкм, 50 мкм, 150 мкм, 250 мкм, 500 мкм та 1000 мкм, щоб отримати інтегральну картину товщини окалини. Хімічний склад вимірювали за допомогою енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора Oxford X-Max 80 з площею активного кристала 80 мм² (INCA X-Max, Oxford Instruments, Abingdon-on-Thames, UK).



Рисунок 2.7 – Електронним мікроскопом MIRA 3

Локальний фазовий аналіз проводили при прискорювальній напрузі 20 кВ. Час експозиції для хімічного аналізу становив 30 с. Індексацію енергодисперсійного рентгенівського спектру проводили за допомогою комерційного програмного забезпечення INCA (Oxford Instruments, Abingdon-

on-Thames, UK). Кількість Cr, Al, Fe, Ni визначали за енергією лінії La та величиною енергії лінії Ka.

2.9 Дослідження на жаростійкість

Зразки перед випробовуванням на жаростійкість знежирили в етиловому спирті та зважили з точністю до 0,0001 на вагах аналітичних AS R2 “Radwag” (рис.2.8).

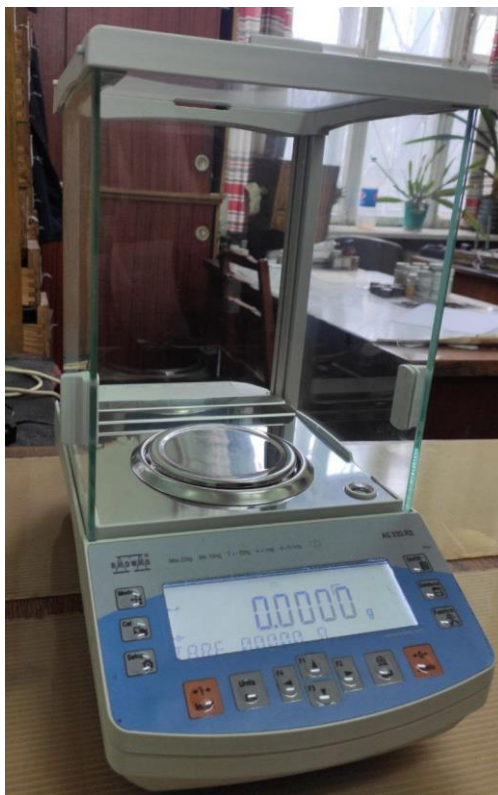


Рисунок 2.8 – Ваги аналітичні AS R2 “Radwag”

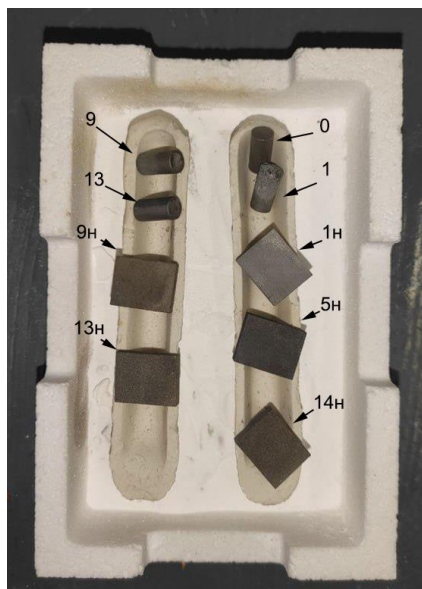
Для проведення окислювання застосовували піч електроопору LHT 01/17 D, яка працює до 1700 °C з пропускання повітря чи O₂, яка зображена на рисунку 2.9.

Зразки розмістили на керамічній підставці (рис. 2.10, а) та помістили у піч. Піч електроопору нагрівалась з зразками до 800 °C з подальшою ізотермічною витримкою 2 години.

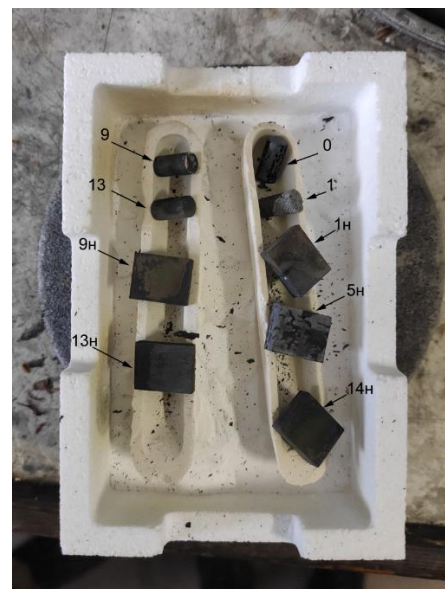


Рисунок 2.9– Піч LHT 01/17 D

Швидкість нагріву складала 10 °С/хв. Після процесу окиснення на зразках утворилась окалина (рис. 2.10, б). Провели повторне зваження після окиснення та заміряли площу поверхні. Ці дані необхідні в подальших розрахунках на втрату маси.



а



б

а) перед дослідом; б) після процесу окиснення

Рисунок 2.10 – Розміщення зразків для дослідів на жаростійкість

2.10 Вимірювання мікротвердості

Мікротвердість – це характеристика матеріалу, що визначає його здатність протистояти локальному пластичному деформуванню або проникненню. Вимірювання мікротвердості проводиться за допомогою спеціальних приладів, які наносять навантаження на дуже маленьку площу зразка. Цей метод використовується для дослідження мікроструктурних компонентів матеріалів, таких як окремі фази, зерна або включення.

Вимірювання мікротвердості здійснювалось згідно з ДСТУ ISO 6507-1:2007 [21].

Вимірювання твердості проводили на приладі Vickers 432 SVD (рис. 2.11) з використанням алмазної піраміди Вікерсу із кутом заточування 136 градусів. Параметри, які були використанні під час вимірювання твердості: навантаження 0.3 Н, час вдавлювання 10 с, витримка під навантаженням 10 с, розвантаження 10 с. Твердість обчислювали автоматично з урахуванням діагоналей відбитку.



Рисунок 2.11– Мікротвердомір Vickers 432 SVD

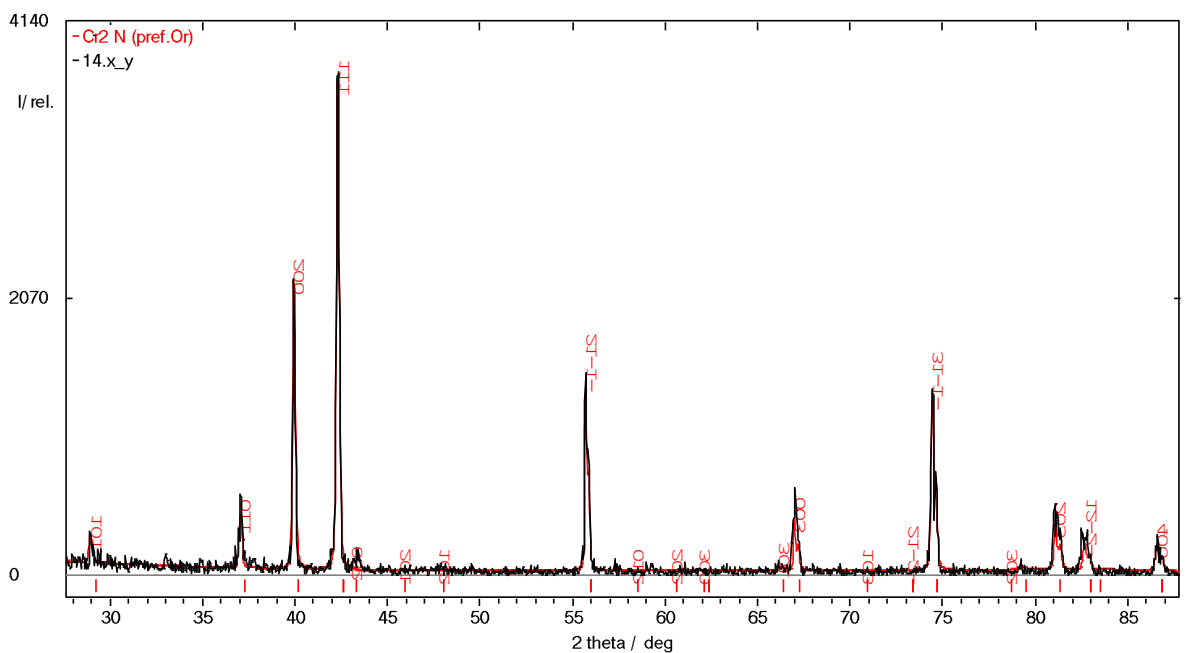
2.11 Висновки до розділу 2

Правомірність отриманих результатів, обґрунтованість наукових висновків та рекомендацій підтверджується застосуванням сучасних методів фізичного матеріалознавства: оптична та електронна мікроскопія, рентгеноструктурний, мікрорентгеноспектральний, дюрOMETричний аналізи. Отримані методи є взаємопідтверджуючими. Дослідження жаростійкості проводили масOMETричним методом на базі Інститута проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Фазовий, хімічний склади, будова багатошарових покриттів за участю алюмінію, хрому, нікелю, азоту сталі 45

Комплексне насичення сталі 45 хромом та алюмінієм проводили в насичуючій суміші, що складалась з 90 %мас. Cr, 10 %мас. Al, 47 %мас. Al_2O_3 та 3 %мас. активаторів, в якості яких використовували 2 %мас. NH_4Cl + 1 %мас. $NiCl_2$ Рентгеноструктурним аналізом встановлено (рис.3.1), що на поверхні сталі 45 формується шар на основі карбіда хрому Cr_2N (a: 4,8164 нм – 4,8166 нм, c : 4,4814 нм - 4,4816 нм).

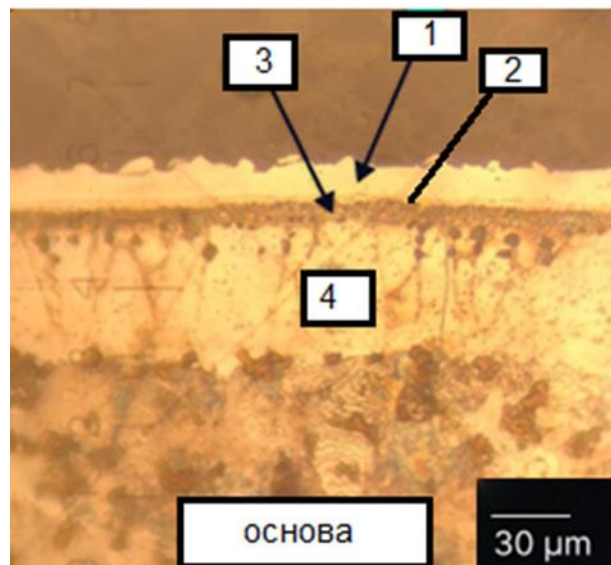


$T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ год. Випромінювання $Cu\ K_{\alpha 1}$, $\lambda=0,1541841$ нм

Рисунок 3.1- Дифрактограми сталі 45 після хромоалітування (поверхня)

Мікроструктура хромоалітуваної сталі 45 наведено на рис. 3.2. Після травлення 3 % розчином HNO_3 в етиловому спирті проявляється дифузійний шар, що складається з чотирьох зон, які розташовані паралельно фронту дифузії. Зовнішній шар має світлий, майже білий колір, рівномірно розтаваний

по перетину зразків. Видимих сколів, відшарувань поверхневих зон не спостерігалось.



$T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=4\text{ год}$

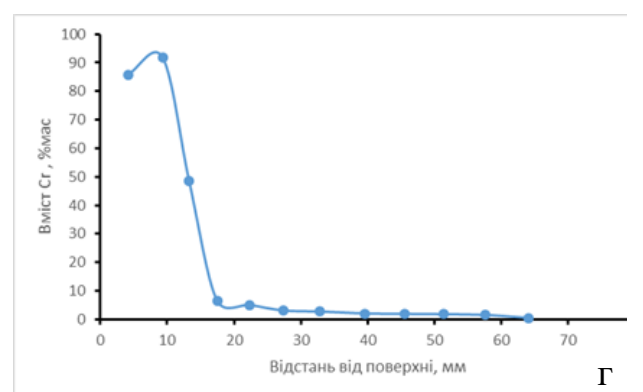
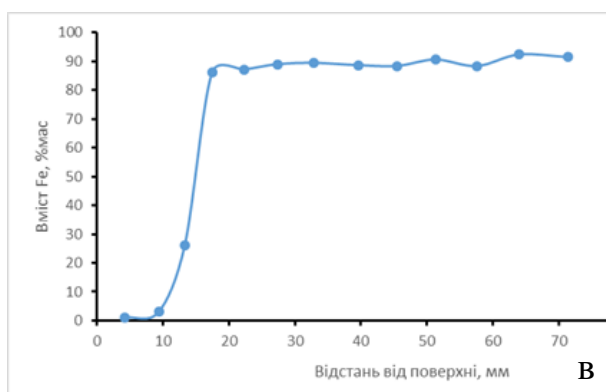
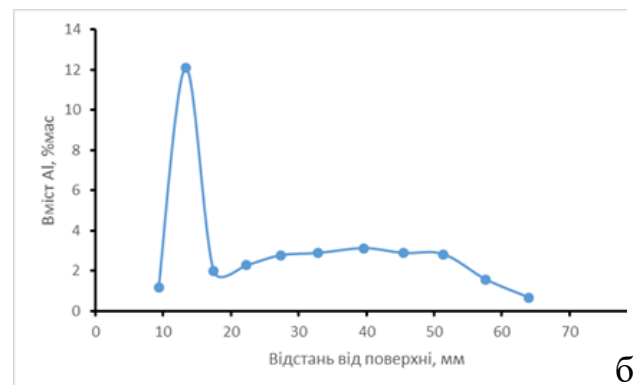
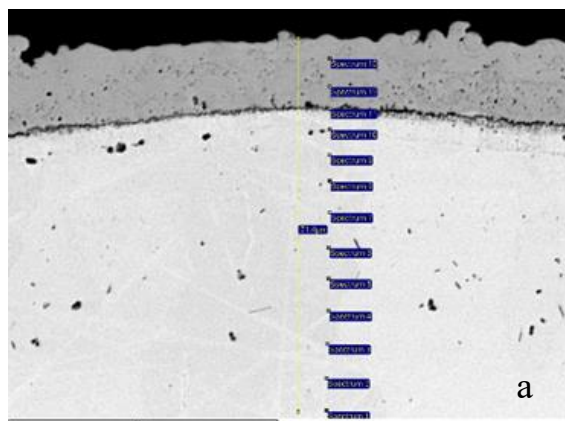
Рисунок 3.2 – Мікроструктура сталі 45 після хромоалітування

Товщина отриманої зони складала 11,5 мкм – 12,0 мкм. Друга зона дещо відрізняється за травленням, товщина її не перевищує 1,0 мкм – 1,5 мкм. Далі розташована гетерогенна зона, для якої характерно темне, майже чорне забарвлення. В структурі даної зони можна відмітити дрібні, майже білі включення. Товщина даної зони сягає 8,0 мкм – 9,5 мкм. Безпосереднь під покриттям розташовано перехідну зону світлого кольору на основі Fe_{α} твердого розчину, що має характерну стовбчасту будову. Дана зона може формуватися внаслідок дифузії Cr та Al в залізо при проведенні хіміко-термічної обробки. За наведених температур хіміко-термічної обробки при досягненні межі розчинності хрому та алюмінію в аустеніті відбувається $\text{Fe}_{\gamma} - \text{Fe}_{\alpha}$ перетворення. Формування перехідної зони супроводжується зміщенням границь основи, формуванням феритної зони і характерних стовпчастих кристалів. Товщина перехідної зони складає 50,0 мкм – 55,0 мкм.

Мікротвердість першої зони покриття досить висока і сягає 16,0 ГПа – 16,2 ГПа. Визначити мікротвердість другої зони не було можливим

внаслідок її малої товщини. Мікротвердіть третьої зони становить 4,0 ГПа – 3,7 ГПа, перехідної зони – (2,5 – 2,8) ГПа.

Мікрорентгеноспектральним аналізом було встановлено, що на поверхні покриттів формується зона (рис. 3.6, точка 13), що містить 85,79 %мас. Cr, 13,11 %мас. N. Дана зона була ідентифікована нами як фаза на основі Cr_2N . Отримані дані добре корелюють з даними рентгеноструктурного аналізу та даними по вимірюванню мікротвердості (16,0 – 16,2) ГПа. Слід зазначити, що дана фаза майже не містить заліза (до 1,11 %мас.). Формування цієї зони повинно сприяти підвищенню зносостійкості сталі 45. Далі розташовано зону з підвищеним вмістом хрому – до 91,81 %мас., яка майже не містить решту елементів – 1,17 %мас. алюмінію, 3,01 %мас. заліза (рис. 3.6, точка 12).



$$T = 1050 \text{ }^{\circ}\text{C}, \tau = 4 \text{ год}$$

Рисунок 3.6 – Мікроструктура (а) та розподіл елементів в структурі на сталі 45 після хромоалітування (б, в, г)

Наступною розташовано зону, що відповідає фазі на основі фаз Лавеса Cr_2Al , що містить 48,39 %мас. хрому, 12,1 %мас. алюмінію. Вміст заліза в даній зоні складає 26,16 %мас. Формування цієї зони повинно сприяти підвищенню жаростійкості сталі 45 з хромоалтованими покриттями, за рахунок формування при окисленні щільної, суцільної плівки за участю оксиду $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$. Далі, по мірі просування вглиб покриття кількість хрому і алюмінію різко знижується і складає 6,61 %мас – 5,05 %мас та 3,99 %мас – 2,29 %мас., відповідно (рис. 3.6, точка 10). В зоні, на основі твердого розчину (рис. 3.6, точки 9 – 2) кількість алюмінію становить (2,78 – 1,58) %мас., кількість хрому – (3,12 – 1,52) %мас. Відповідно до літературних даних, при вмісті алюмінію понад 0,5 %мас. буде стабілізуватися феритна структура. Отримані дані узгоджуються з даними мікроструктурного аналізу.

На деякі зразки перед хромоалітуванням наносили шар гальванічного нікелю товщиною 20 мкм (рис.3.7).

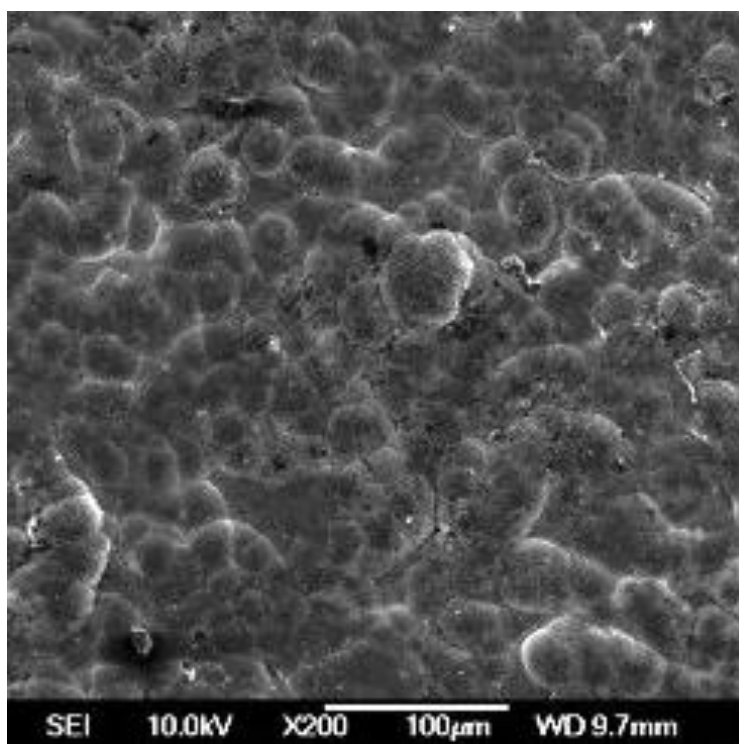
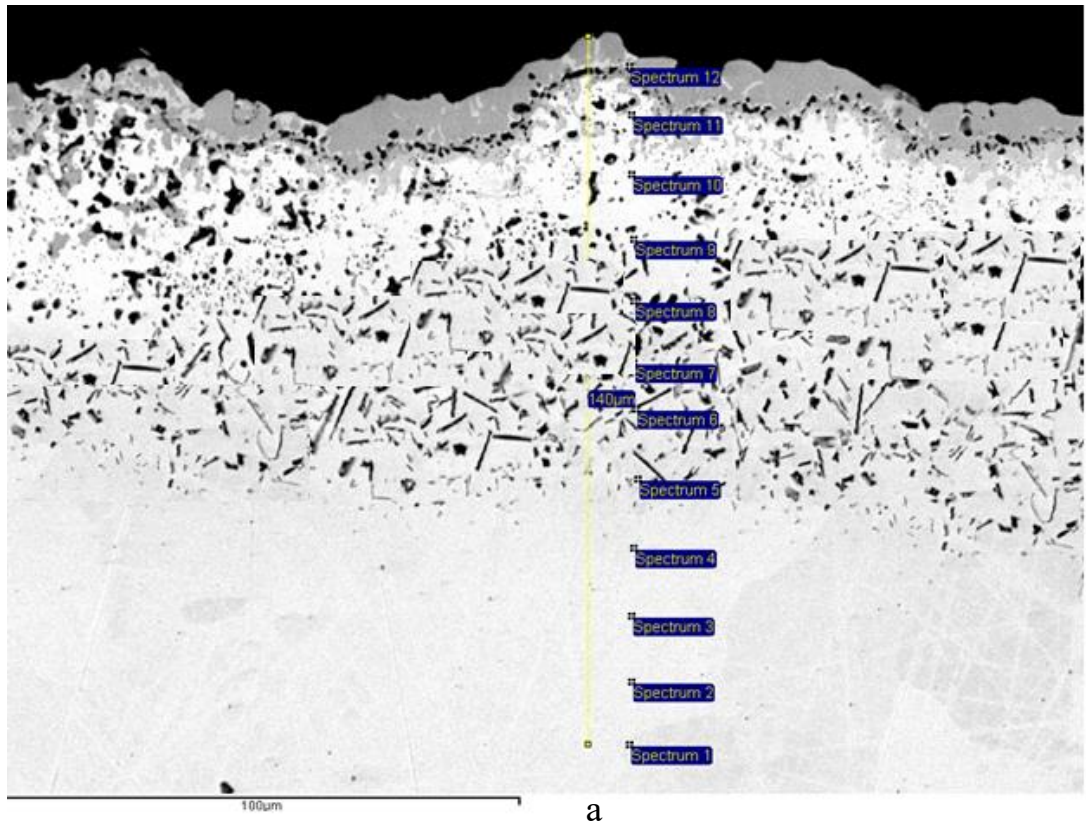


Рисунок 3.7 – Мікроструктура нікелевого покриття, отриманого на поверхні сталі 45

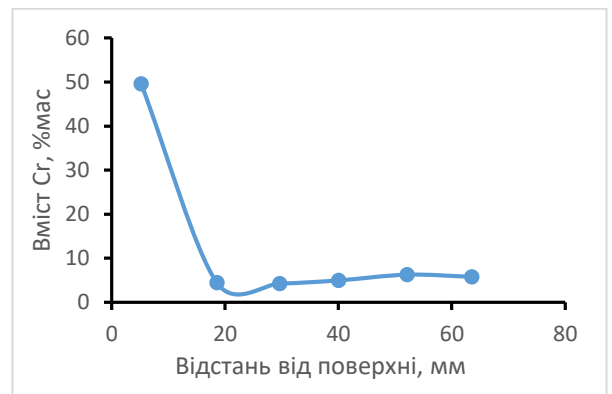
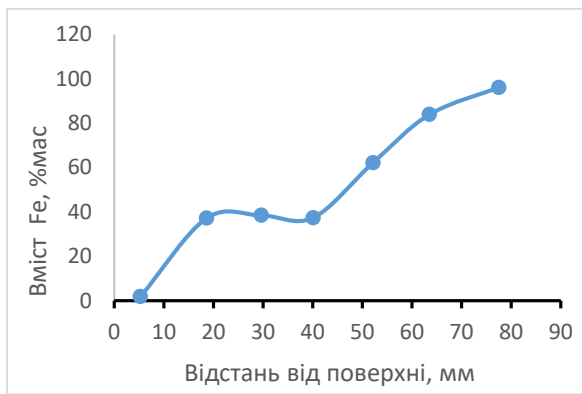
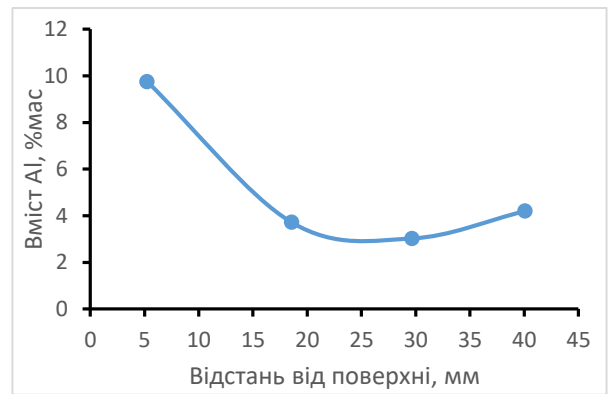
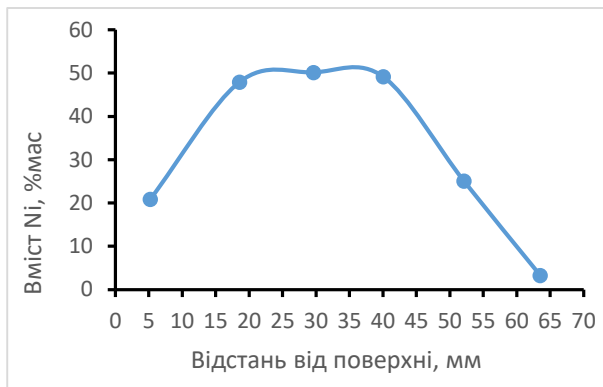
Відомо, що процеси нікелювання, алюмонікелювання, хромонікелювання металів та сплавів методами хіміко-термічної обробки не можливі. Це обумовлено відсутністю субхлоридів нікелю, що унеможлиблює протікання реакцій диспропорціювання, які лежать в основі циркуляційного способу насичення в газових середовищах і протікання яких забезпечую масоперенесення нікелю до поверхні зразків. Поєднання двоетапної обробки, а також введення в склад насичувальної суміші сполуки, що містить нікель NiCl_2 може мати інноваційний характер та представляти наукову та практичну значимість.

Встановлено, що внаслідок такої двостадійної обробки формується принципово новий тип покриттів. Отримані покриття були ідентифіковані за мікроструктурою та даними мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 3.8).

Встановлено, що на поверхні зразків формується гетерогенне покриття, що рівномірно розташовано по перетину зразків. На поверхні формується шар сірого кольору, в якому спостерігаються включення більш світлого, сірого кольору. Відповідно до даних мікрорентгеноспектрального аналізу світла складова містить 7,95 %мас. N, 9,76 %мас. Al, 49,55 %мас. Cr, 20,82 %мас. Ni та майже не містить заліза (до 1,81 %мас.) (рис.3.8, точка 11). Вважалось, що на поверхні утворились тверді розчини впровадження Cr, Ni, Al в Fe і CrN. В таких розчинах метали (нікель, хром, алюміній) утворюють підгратки заміщення, а азот – підгратку впровадження. Такий твердий розчин впровадження можна представити загальною формулою $(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Al})\text{xN}$. Сірі включення відповідають майже чистому хрому і містять 99,3 %мас. останнього. Товщина даного шару становить (10,0 – 15,0) мкм. Наступним розташовано шар білого кольору з темними, голкоподібними включеннями, товщиною (25,0 – 35,0) мкм. Основа даного шару відповідає зоні сполук, що містять (3,72 – 4,2) %мас. алюмінію, (4,41 – 4,95) %мас. хрому, 50,13 %мас. нікелю, (37,15 – 37,35) %мас заліза.



а

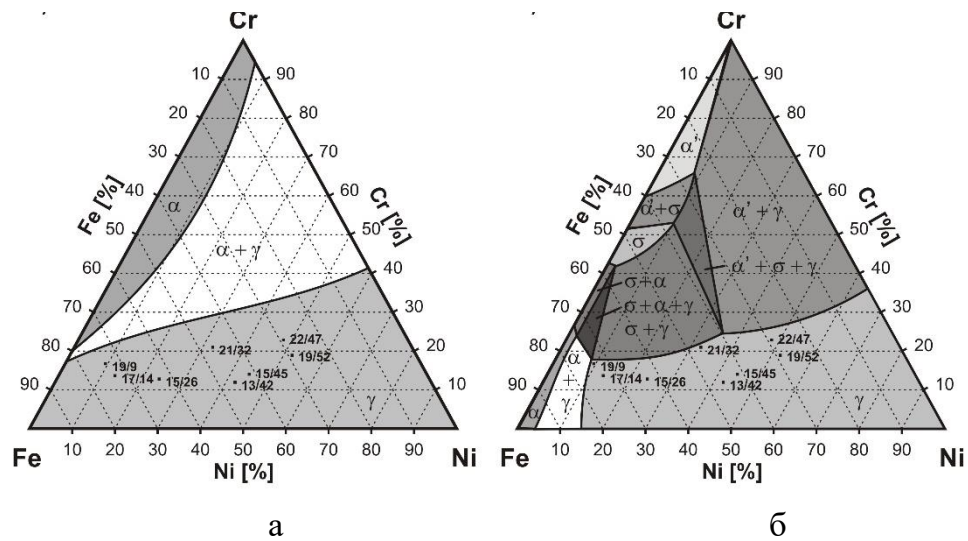


б

$T=1050^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ год

Рисунок 3.8 – Мікроструктура (а) та розподіл елементів в структурі на сталі 45 після нікелювання та наступного хромоалітування (б)

Відповідно до діаграми стану залізо-нікель-хром (рис. 3.9), при подібній концентрації елементів утворюється твердий розчин хрому та нікелю γ -Fe.



а – 1050 °C та б – 650 °C

Рисунок 3.9 – Фазова рівновага в системі Fe – Ni – Cr за температури [22]

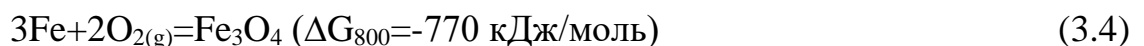
Формування аустенітної структури з підвищеним вмістом нікелю (в діапазоні 10 % – 40% Ni повинно мати позитивний вплив на стійкість проти корозійного розтріскування. Голкоподібні включення відповідають фазі з підвищеним вмістом кисню (до 45,9 %мас.). Вміст алюмінію в них складає 37,36 %мас, хрому – 4,7 %мас., решта – залізо. Отримані включення були ідентифіковані нами як складні оксиди типу шпінелі за участю хрому, алюмінію та заліза. Відповідно до теорії Архарова [8] високі захисні властивості повинні мати легуючі елементи, які утворюють подвійні оксиди, що володіють високими захисними властивостями. Необхідно, щоб такі легуючі елементи не призводили до утворення на поверхні Fe сполуки з структурою вюститу. Такі елементи утворювати на поверхні металів і сплавів оксиди типу шпінелем (подвійні сполуки, подвійні оксиди FeCr_2O_4 , FeAl_2O_4 , NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4). По мірі просування вглиб покриття кількість нікелю поступово знижується і на відстані (55 – 57) мкм (рис. 3.8, точка 7) становить 25,02 %мас., хрому –

6,25 %мас. Дифузії алюмінію матрицю основи і формування твердого розчину на основі α -Fe не спостерігається.

3.2 Жаростійкість отриманих покриттів

Відомо, що вироби, виготовленні з вуглецевих сталей необхідно піддавати зміцнюючій термічній обробці, з метою формування під покриттям більш міцної та твердої структури та попередження продавлювання захисних шарів в процесі експлуатації. Для сталі 45 рекомендованої термічною обробкою є нормалізація чи повне гартування та наступний високий відпуск. Внаслідок нормалізації та наступного високого відпуску формується структура зернистого сорбіта з оптимальними механічними властивостями. Температура нормалізації сталі 45 складає (850 – 900) °C. Більш доцільно, з економічної та технологічної точки зору є нагрівання зразків з покриттями під нормалізацію без застосування захисних атмосфер. Тому, дослідження впливу нагрівання під температури нормалізації на структуру та властивості покриттів при проведенні процесу в атмосфері повітря представляє несумнівний практичний і науковий інтерес.

При розгляді процесу окиснення слід розраховані та визначені найбільш термодинамічно імовірні хімічні реакції, які відбуваються під час цього процесу. У нашому випадку це процес взаємодії кисню із залізом та компонентами покриття (Cr, Al, Ni), який можна описати наступними рівняннями реакцій:



Відповідно до рівняння реакцій у процесі окиснення можливе формування наступних оксидних фаз: NiO, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO, Cr₂O₃, Al₂O₃. Проведені термодинамічні розрахунки вказують, що термодинамічно вигідним є формування оксиду алюмінію так як вільна енергія Гіббса є найнижчою у порівнянні із іншими фазами (рівняння 3.6). Далі по стабільності є оксид хрому Cr₂O₃, заліза Fe₂O₃ та нікелю NiO. Слід відмітити, що оксид нікелю є має найвище значення енергії Гіббса, що вказує на його високу стабільність при взаємодії із киснем.

Окиснення проводили при температурі 850 °С на протязі 8 годин. Відповідно до отриманих результатів сталь 45 володіє найнижчою стійкістю до окиснення, так як приріст ваги є найбільшим для даного матеріалу (табл. 3.1). Це пов'язане з тим, що даних умов формується не захисна оксидна плівка на поверхні і матеріал піддається суттєвій корозії.

Таблиця 3.1 – Розрахунок приросту ваги

Номер зразка	Склад насичуючої суміші	Початкова маса, m ₁ , г	Маса після окиснення, m ₂ , г	Площа поверхні, S, мм ²	Приріст ваги, Δm, г/см ²	
0	Сталь 45	-	1,4837	1,5014	222,4	7,95 · 10 ⁻⁵
1	Сталь 45	50 % – [90 % Cr + 10 % Al];	4,0941	4,0885	453,3	-1,23 · 10 ⁻⁵
2	Сталь 45 з Ni шаром	47 % – Al ₂ O ₃ ; 2 % – NH ₄ Cl + 1 % – NiCl ₂	4,0106	4,0139	459,0	0,718 · 10 ⁻⁵

Поперечний перетин вихідної сталі 45 після окиснення представлений на рисунку 3.10. Відповідно, до отриманих результатів під час окиснення сталі 45 відбувається формування товстої окалини розміром 150 мкм – 200 мкм. Відповідно до отриманих результатів на поверхні сформовано товстий шар на основі Fe₃O₄, під яким знаходиться тонкий шар Fe₂O₃.

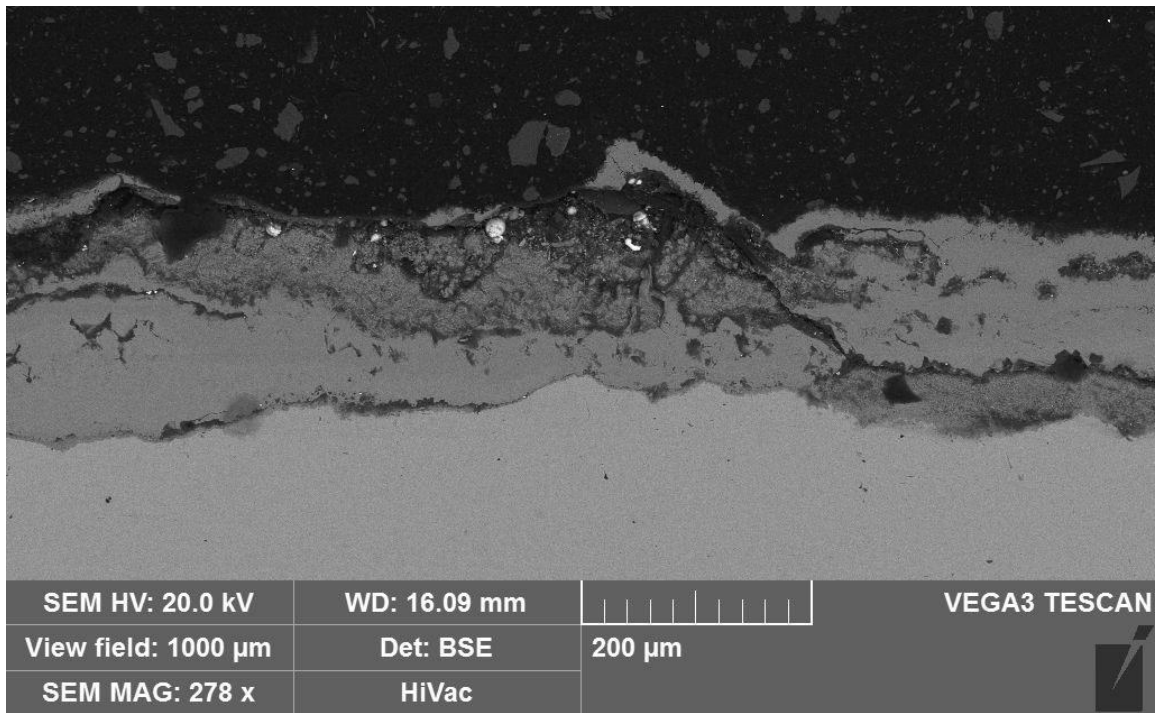
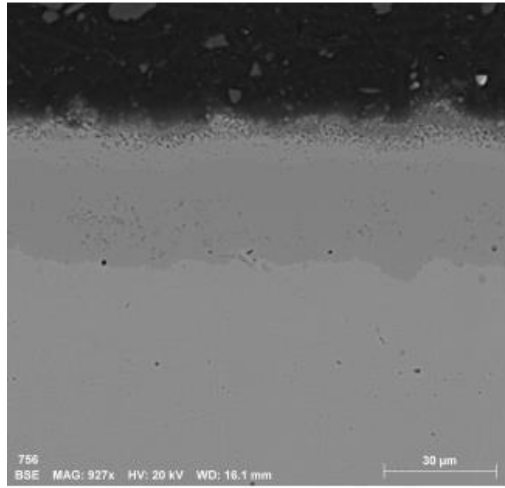


Рисунок 3.10 – Поперечний перетин сталі 45 після окислення $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$

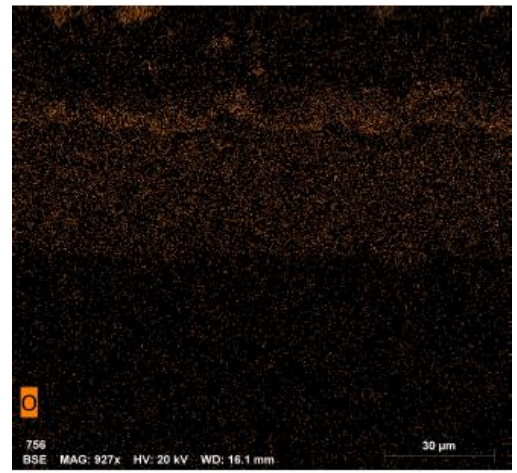
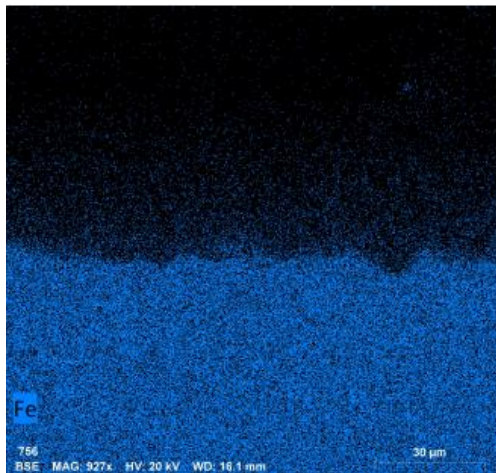
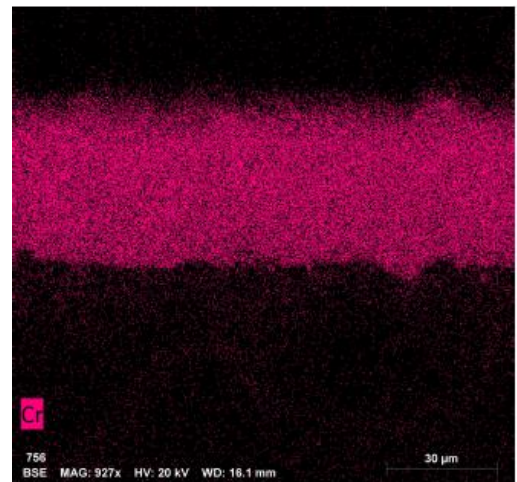
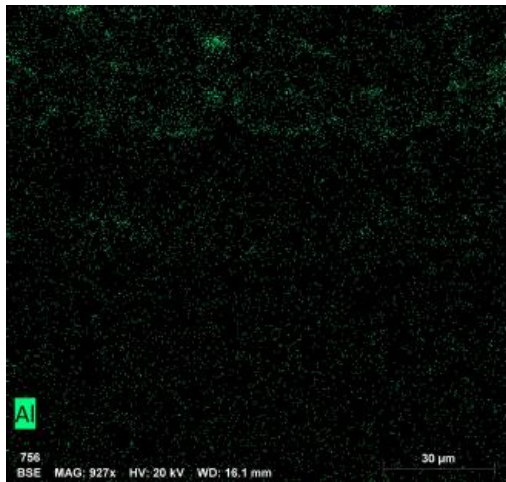
Характер окислення сталі 45 після нанесення покриттів зовсім інший. Формування покриттів призводить до значного зменшення товщини окалини (табл. 3.2, рис. 3.11).

Таблиця 3.2 – Товщини покриття з окалиною та окалини

Номер зразка	Товщина покриття з окалиною, мкм	Товщина окалини, мкм
Вихідна сталь 45	-	163,51
Хромоалітована сталь 45	2,70	14,42
Хромоалітована сталь 45 з попередньо нанесеним шаром гальванічного нікелю	68,62	27,53



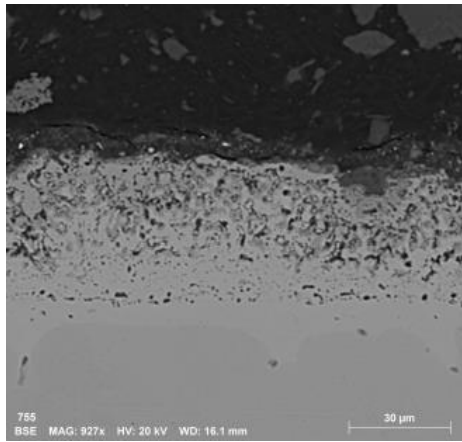
а



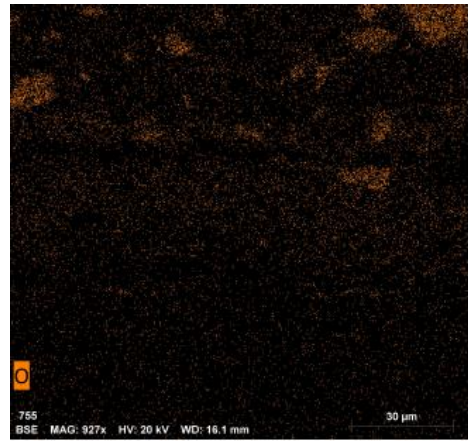
б

Рисунок 3.12 – Мікроструктура (а) та карта розподілу елементів (б) хромоалітованої сталі 45 після окислення на протязі 8 годин при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$

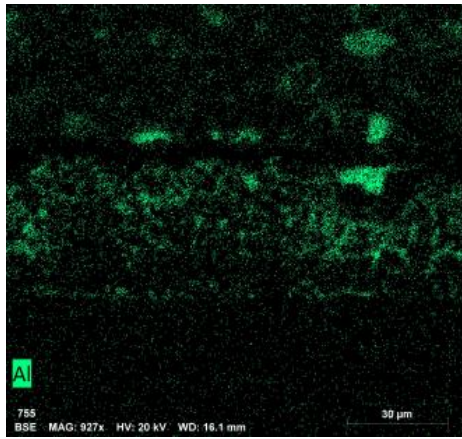
Сталь 45 з шаром нікеля призводить також до значного зменшення товщини окалини (рис. 3.12).



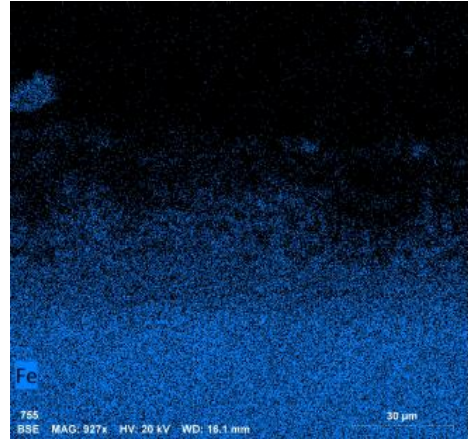
а



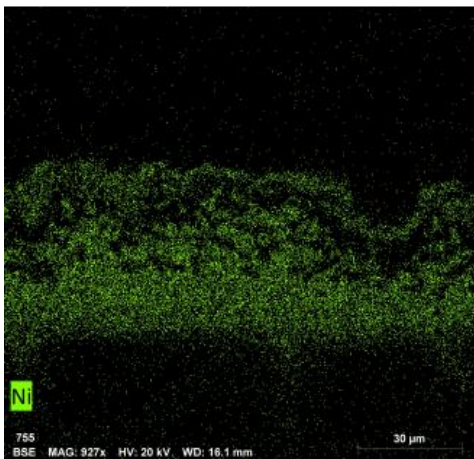
б



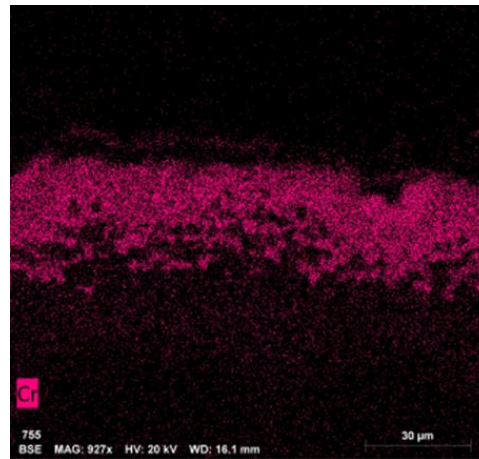
в



г



д



е

Рисунок 3.12 – Мікроструктура (а) та карта розподілу елементів (б, в, г, д, е) нікельованої та хромоалітованої сталі 45 після окислення на протязі 8 годин при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$

Було визначено характер розподілу елементів хромоалітованої сталі 45 після окислення. Відповідно до отриманих даних в поверхневому шарі формується зона з підвищеним вмістом алюмінію та кисню, при цьому алюміній підтягується до поверхні. Отримана зона була ідифікована нами як оксид алюмінію Al_2O_3 . Отримані дані добре узгоджуються з даними термодинамічних розрахунків, відповідно до яких найбільш імовірним є саме утворення оксиду алюмінію Al_2O_3 . Товщина даного шару невелика і не перевищує від 2 мкм до 3 мкм. Слід зазначити, що основна кількість кисню сконцентровано в поверхневих шарах покриття. Наступним розташовано шар, який відповідає зоні з максимальною концентрацією хрому, кількість кисню в даному шарі знижується. Отриманий шар був ідифікований нами як оксид алюмінію Cr_2O_3 . Шар на основі оксиду хрому рівномірно розподілений по всьому перетину зразків та немає видимих дефектів, що робить його перспективним з точки зору жаростійкості.

В покриттях з шаром на основі нікелю зона окислення обмежена поверхневим шаром з підвищеним вмістом алюмінію та хрому. Даний шар був ідифікований нами як оксид $(Cr,Al)_2O_3$. В той же час нікелевий підшар дозволяє захистити матеріал від подальшого проникнення кисню. Відповідно до карти розподілу елементів можна виділити декілька характерних зон Ni, Cr Al, які відповідають за зону, яка не вступила в процес окиснення.

Отже в процесі дослідження покриттів після окислення, було встановлено, що матеріали мають різний фазовий склад та товщини. Характерним є формування різного фазового складу при введенні нікелю як підшару до покриття. Цей шар також змінює поведінку матеріалу після окислення та вимірювання твердості. Детальний механізм та процес, які відбуваються під час окислення покриттів ми розглянемо нижче.

Відповідно до отриманих результатів ми можемо побачити, що для чистої сталі 45 відбувається формування незахисної окалини складу Fe_3O_4 . Формування покриттів дозволяє значно підвищити стійкість до окислення за рахунок щільної окалини на поверхні.

Покриття мають, як різну початкову товщину, так і різних хімічний склад, що відповідно вплинуло на механізм формування окалини, і як наслідок, стійкість до окислення (табл. 3.1, рис. 3.1).

Введення Al, Cr чи Ni суттєво вплинуло на хімічний склад окалини. Для покриттів, які в своєму складі мали Al чи Cr притаманне формування однорідної окалини (рис. 3.2). Це пояснюється тим що, відбувається формування твердих розчинів у системі $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ відповідно до діаграми стану.

Для покриттів в яких був Ni притаманний механізм внутрішнього окислення та формування фази Al_2O_3 в середині покриття (рис. 3.13) схожа ситуація спостерігається для сплавів Ni – Al. Такий механізм притаманний у випадку, якщо один із елементів має більшу спорідненість до кисню чим матриця, наприклад Al, що підтверджуються термодинамічними розрахунками.

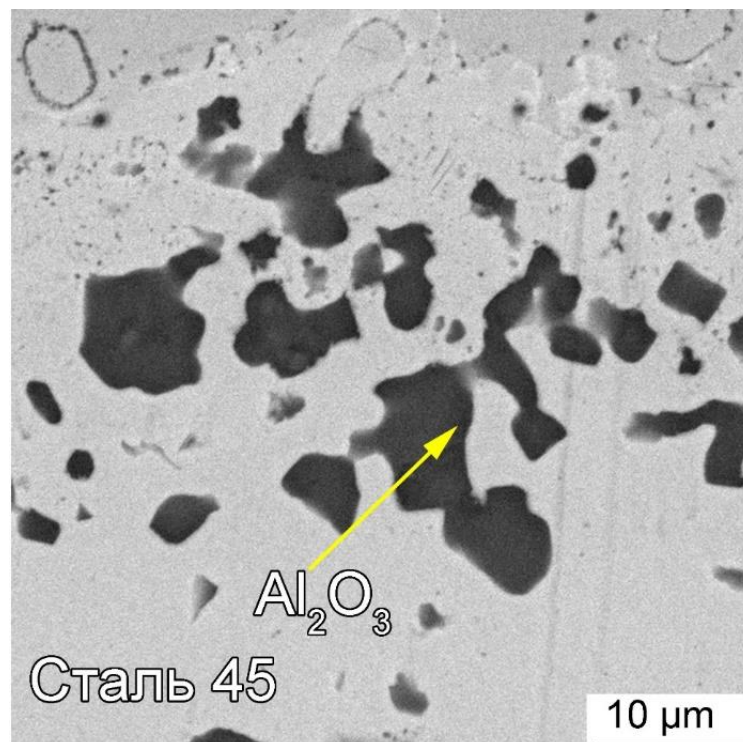


Рисунок 3.13 – Мікроструктура окалини покриття хромоалітованої сталі 45 після окислення $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$

Це в свою чергу призводить до зміни фазового складу окалини в якій знаходиться фаза на основі хрому. У даному випадку фазовий склад окалини був представлений: Al_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 та NiCr_2O_4 , рисунок 3.14.

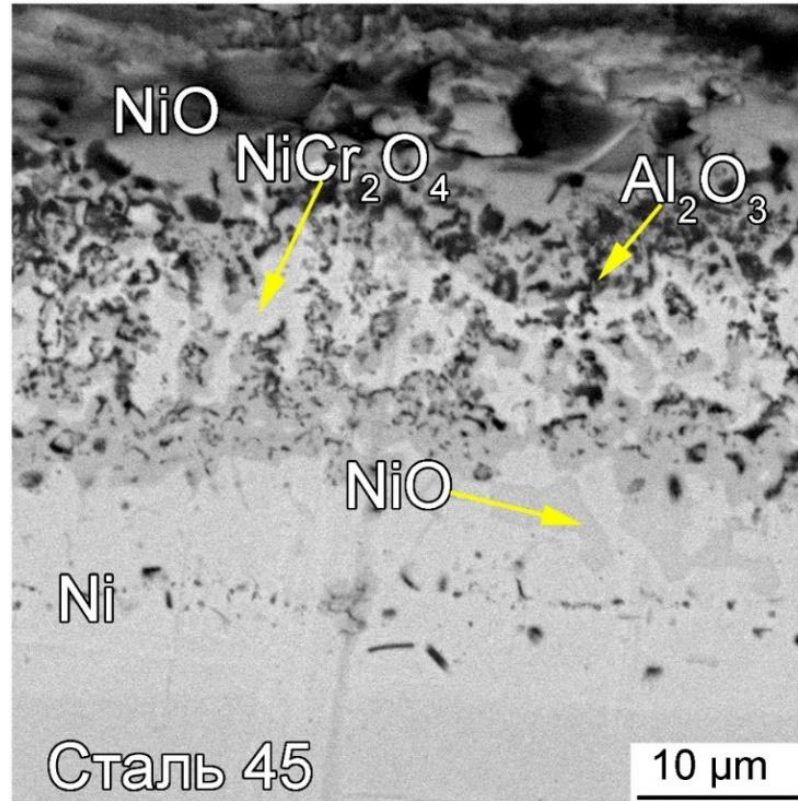


Рисунок 3.14 – Мікроструктура окалини нікельованого та хромоалітованного покриття сталі 45 після окислення $T = 850\ \text{°C}$

Отже у випадку коли покриття складається із Al та Cr відбувається формування окалини складу $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Додаткове легування Ni призводить до зміни механізму окиснення та формування фаз: Al_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 та NiCr_2O_4 , що притаманне для сплавів на основі Ni – Cr чи Ni-Al.

Формування Ni підшару вплинуло на механічні властивості покриття після окислення, рисунок 3.15. У випадку покриття Cr – Al відбувається формування окалини складу $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, яка є крихкою і після навантаження формує ряд тріщин у шарі, які руйнуються по транскристалітному механізму. Отже дане покриття є крихким.

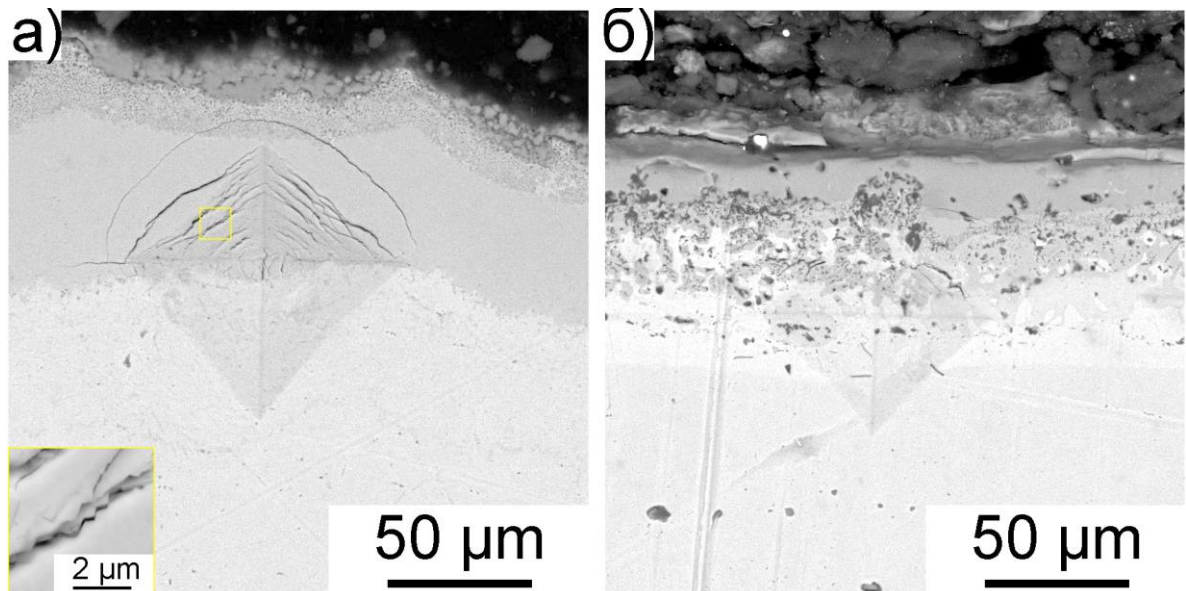


Рисунок 3.15 – Вигляд відбитку після індентування для покриттів

В той же час, додатковий Ni шар дозволяє підвищити пластичність, що позитивно впливає на механічні властивості матеріалу під час експлуатації.

3.3 Висновок до розділу 3

Таким чином, формування покриттів на поверхні сталі 45 значно підвищує її стійкість до окислення за рахунок формування щільної окалини на поверхні. Введення Ni, як прошарку змінює механізм окислення та дозволяє отримати покриття, які мають більшу пластичність.

ВИСНОВКИ

Металеві матеріали схильні до кородування при високих температурах в окислювальному середовищі. Здатність металів бути стійкими до високотемпературного окислення ґрунтується на основі утворення на поверхні щільної, однорідної, з високою адгезією до основи оксидної плівки. Основними легуючими елементами, які підвищують жаростійкість сплавів є алюміній, хром, кремній. Сучасні жаростійкі покриття мають бар'єрний шар, який впливає на розподіл елементів, фазовий склад, структуру покриттів при хіміко-термічній обробці, а також знижує швидкість зміни фазового складу покриттів при випробуваннях на жаростійкість. Гальванічне нікелювання широко використовується як бар'єрний шар, що перешкоджає дифузії елементів покриття в основу та елементів основи в покриття.

1. Встановлено, що після комплексного хромоалітування сталі 45 в насичуючій суміші, що складалась з 90 %мас. Cr, 10 %мас. Al, 47 %мас. Al₂O₃, 2 %мас. NH₄Cl, 1 %мас. – NiCl₂ при температурі 1050 °C впродовж 4 годин на поверхні формується дифузійне покриття загальною товщиною від 20,5 мкм до 23,0 мкм. Під покриттям сформовано перехідну зону на основі Fe_α твердого розчину, що має характерну стовбчасту будову. Товщина отриманої зони сягає від 50,0 мкм до 55,0 мкм.

2. Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що на поверхні покриттів формується зона, що містить 85,79 %мас. Cr, 13,11 %мас. N. Відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу дана зона відповідає нітиду хрому Cr₂N. Далі розташовано зону з підвищеним вмістом хрому – до 95,82 %мас., яка майже не містить решту елементів – 1,17 %мас. алюмінію, 3,01 %мас. заліза. Наступною розташовано зону, що відповідає фазі на основі фаз Лавеса Cr₂Al, що містить 48,39 %мас. хрому, 12,1 %мас. алюмінію. Вміст заліза в даній зоні складає 26,16 %мас. Далі, по мірі просування вглиб покриття кількість хрому і алюмінію різко знижується і складає 6,61 %мас – 5,05 %мас та 3,99 %мас – 2,29 %мас., відповідно. В зоні, на основі

твердого розчину кількість алюмінію становить (2,78 – 1,58) %мас., кількість хрому – (3,12 – 1,52) %мас.

3. Мікροструктурно отримане покриття складається з чотирьох зон, які розташовані паралельно фронту дифузії що рівномірно розтавані по перетину зразків. Видимих сколів, відшарувань поверхневих зон не спостерігалось. Мікротвердість поверхневої зони покриття досить висока і становить (16,2 – 16,0) ГПа.

4. Встановлено, що після комплексного хромоалітування сталі 45 з попередньо нанесеним шаром на основі нікелю товщиною 20 мкм в насичуючій суміші, що складалась з 90 %мас. Cr, 10 %мас. Al, 47 %мас. Al₂O₃, 2 %мас. NH₄Cl, 1% - NiCl₂ при температурі 1050°C впродовж 4 годин на поверхні формується формується принципово новий тип покриттів загальною товщиною (35 – 45) мкм. Формування перехідної зони на основі Fe_α твердого розчину при цьому не спостерігалось.

5. Мікροструктурним, мікрорентгеноспектральним аналізами встановлено, що внаслідок такої двостадійної обробки на поверхні зразків формується гетерогенне покриття, що рівномірно розташовано по перетину зразків. На поверхні формується шар сірого кольору, в якому спостерігаються включення більш світлого, сірого кольору. Відповідно до даних мікрорентгеноспектрального аналізу світла складова містить 7,95 %мас. N, 9,76 %мас. Al, 49,55 %мас. Cr, 20,82 %мас. Ni та майже не містить заліза. Вважалось, що на поверхні утворились тверді розчини впровадження Cr, Ni, Al в Fe і CrN. Сірі включення відповідають майже чистому хрому і містять 99,3 %мас. останнього. Наступним розташовано шар білого кольору з темними, голкоподібними включеннями. Основа даного шару відповідає зоні сполук, що містять (3,72 – 4,2) %мас. алюмінію, (4,41 – 4,95) %мас. хрому, 50,13 %мас. нікелю, (37,15 – 37,35) %мас заліза і відповідає твердому розчину хрому та нікелю γ -Fe. Голкоподібні включення відповідають фазі з підвищеним вмістом кисню (до 45,9 %мас.). Вміст алюмінію в них складає 37,36 %мас, хрому – 4,7 %мас., решта – залізо. Отримані включення були

індифіковани нами як складні оксиди типу шпінелі за участю хрому, алюмінію та заліза. По мірі просування вглиб покриття кількість нікелю поступово знижується і на відстані (55 – 57) мкм становить 25,02 %мас., хрому – 6,25 %мас. Дифузії алюмінію матрицю основи і формування твердого розчину на основі α -Fe не спостерігається.

6. Встановлено, що формування покриттів на поверхні сталі 45 значно підвищує її стійкість до окиснення за рахунок формування щільної окалини на поверхні. Введення Ni, як прошарку змінює механізм окиснення та дозволяє отримати покриття, які мають більшу пластичність та жаростійкість. В покриттях з шаром на основі нікелю зона окиснення обмежена поверхневим шаром з підвищеним вмістом алюмінію та хрому.

7. Розглянувши відповідні норми з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях, що встановлених законодавством, можна зробити висновок, що лабораторна кімната повністю задовольняє їх. Рівень шуму, мікроклімат та освітлення відповідає нормативним значенням. Дослідницьке обладнання має всі необхідні захисні елементи. Лабораторне приміщення обладнане протипожежною системою, а персонал пройшов інструктаж з охорони праці.

CONCLUSIONS

Metal materials are susceptible to corrosion at high temperatures in an oxidising environment. The ability of metals to be resistant to high-temperature oxidation is based on the formation of a dense, homogeneous oxide film on the surface with high adhesion to the substrate. The main alloying elements that increase the heat resistance of alloys are aluminium, chromium and silicon. Modern heat-resistant coatings have a barrier layer that affects the distribution of elements, phase composition, and structure of coatings during chemical and thermal treatment, and reduces the rate of change in the phase composition of coatings during heat resistance tests. Electroplated nickel plating is widely used as a barrier layer that prevents the diffusion of coating elements into the base and base elements into the coating.

1. It was found that after complex chromium alloying of steel 45 in a saturating mixture consisting of 90 %wt. Cr, 10 %wt. Al, 47 %wt. Al_2O_3 , 2 %wt. NH_4Cl , 1% wt. – NiCl_2 at a temperature of 1050 °C for 4 hours, a diffusion coating with a total thickness of 20.5 μm to 23.0 μm was formed on the surface. Under the coating, a transition zone based on $\text{Fe}\alpha$ solid solution with a characteristic columnar structure was formed. The thickness of the resulting zone ranges from 50.0 μm to 55.0 μm .

2. Micro-X-ray spectral analysis revealed that a zone containing 85.79 %wt. Cr, 13.11 %wt. N. According to the results of X-ray diffraction analysis, this zone corresponds to chromium nitride Cr_2N . Next is a zone with an increased chromium content of up to 95.82 %wt., which contains almost no other elements - 1.17 %wt. by weight of aluminium, 3.01 %wt. by weight of iron. The next zone is the zone corresponding to the Cr_2Al phase based on the Laves phase, which contains 48.39 %wt. of chromium and 12.1 % by weight of aluminium. The iron content in this zone is 26.16 %wt. Further, as you move deeper into the coating, the amount of chromium and aluminium decreases sharply and amounts to 6.61 %wt. – 5.05 %wt and 3.99 %wt. – 2.29 %wt, respectively. In the zone based on solid solution, the

amount of aluminium is (2.78 – 1.58) %wt., the amount of chromium is (3.12 – 1.52) %wt.

3. Microstructurally, the resulting coating consists of four zones that are parallel to the diffusion front and are evenly distributed across the cross-section of the samples. No visible chips or delaminations of the surface zones were observed. The microhardness of the surface zone of the coating is quite high and amounts to (16.2 – 16.0) GPa.

4. It was found that after complex chromium-alloying of steel 45 with a pre-applied nickel-based layer 20 μm thick in a saturating mixture consisting of 90 %wt. Cr, 10 %wt. Al, 47 %wt. Al_2O_3 , 2 %wt. NH_4Cl , 1 %wt. – NiCl_2 at a temperature of 1050 °C for 4 hours on the surface of a fundamentally new type of coatings with a total thickness of (35 – 45) μm . The formation of a transition zone based on Fe_α solid solution was not observed.

5. Microstructural and micro-X-ray spectral analyses revealed that as a result of this two-stage treatment, a heterogeneous coating was formed on the surface of the samples, which was evenly distributed across the cross-section of the samples. A grey layer is formed on the surface with inclusions of lighter, grey colour. According to micro-X-ray spectral analysis, the light component contains 7.95 %wt. N, 9.76 %wt. Al, 49.55 %wt. Cr, 20.82 %wt. Ni and contains almost no iron. It was believed that solid solutions of Cr, Ni, and Al embedded in Fe and CrN were formed on the surface. Grey inclusions correspond to almost pure chromium and contain 99.3 %wt. of the latter. The next layer is white with dark, needle-like inclusions. The base of this layer corresponds to the zone of compounds containing (3.72 – 4.2) %wt. aluminium, (4.41 – 4.95) %wt. chromium, 50.13 %wt. nickel, (37.15 – 37.35) %wt. iron and corresponds to a solid solution of chromium and nickel γ -Fe. Needle-like inclusions correspond to a phase with a high oxygen content (up to 45.9 % wt.). The aluminium content in them is 37.36 % by weight, chromium – 4.7 %wt., and the rest is iron. We identified the inclusions as spinel-type complex oxides with the participation of chromium, aluminium and iron. As we move deeper into the coating, the amount of nickel gradually decreases and at a

distance of (55 – 57) microns it is 25.02 % wt., and chromium – 6.25 % wt. Diffusion of aluminium into the base matrix and the formation of a solid solution based on α -Fe is not observed.

6. It has been established that the formation of coatings on the surface of steel 45 significantly increases its resistance to oxidation due to the formation of dense scale on the surface. The introduction of Ni as a layer changes the oxidation mechanism and allows obtaining coatings with greater ductility and heat resistance. In coatings with a nickel-based layer, the oxidation zone is limited to the surface layer with a high content of aluminium and chromium.

7. Having considered the relevant standards for labour protection and safety in emergency situations established by law, it can be concluded that the laboratory room fully meets them. The noise level, microclimate and lighting comply with the normative values. The research equipment has all the necessary safety features. The laboratory is equipped with a fire protection system, and the staff has been instructed in occupational safety.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Хімічна корозія та захист металів : навч. посіб. / П. І. Стоєв, С. В. Литовченко, І. О. Гірка [та ін.]. – Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2020. – 216 с.
2. Кондращенко О. Корозія і захист матеріалів та конструкцій. / О. Кондращенко. – Харків : ХНАМГ, 2005. – 124 с.
3. Сахненко М. Основи теорії корозії та захисту металів : навч. посіб. / М. Сахненко [та ін.]. – Харків : НТУ «ХПУ», 2005. – 240 с.
4. Алімов В. І. Корозія та захист металів від корозії. / В. І. Алімов, З. А. Дурягіна. – Донецьк-Львів : ТОВ "Сх. вид. дім", 2012. – 328 с.
5. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Реві ; ред. А. М. Сухотина ; пер. з англ. А. М. Сухотина. – Киев : Химия, 1989. – 456 с.
6. Большанина С. Б. Корозія металів та захист від неї : конспект лекцій / С. Б. Большанина. – Суми : Сум. держ. ун-т, 2012. – 53 с.
7. Поляков О. Є. Корозія металів та захист металів від корозії. : Лаборатор. практикум / О. Є. Поляков, А. П. Авдеєнко, Ю. П. Холмовой. – Краматорськ : ДДМА, 2008. – 160 с.
8. Хімічні основи корозії конструкційних матеріалів / С. Козак [та ін.]. – Львів : Ліга-Прес, 2001. – 240 с.
9. Ковбуз М. Фізична хімія. Дослідження електрохімічної корозії : Метод. вказівки / М. Ковбуз, Х. Р. Горбачевська, В. Залізко. – Львів : ЛДУ, 1993. – 24 с.
10. Андропов Л. Теоретична електрохімія : підручник / Л. Андропов. – Київ : Либідь, 1993. – 544 с.
11. Якименко Г. Технічна електрохімія Ч. III. Гальванічні виробництва : підручник / Г. Якименко, В. Артеменко ; ред. Б. Байрачного. – Харків : НТУ «ХП», 2006. – 272 с.

12. Okamoto H. Al-Cr (Aluminum-Chromium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2008. – Vol. 29, no. 1. – P. 112–113.
13. Pavlyuchkov D. Al–Cr–Fe phase diagram. Isothermal Sections in the region above 50 at% Al / D. Pavlyuchkov, B. Przepiórzyński, W. Kowalski [et al.] // *Calphad*. – 2014. – Vol. 45. – P. 194–203.
14. Nash P. The Cr-Ni (Chromium-Nickel) System / P. Nash // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1986. – Vol. 7, no. 5. – P. 466 – 476.
15. Raghavan V. Al-Cr-Ni (Aluminum-Chromium-Nickel) / V. Raghavan // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2008. – Vol. 29, no. 2. – P. 175.
16. ДСТУ 7809:2015. Прокат сортовий, калібрований зі спеціальним обробленням поверхні з вуглецевої якісної конструкційної сталі. – Чинний від 2016 – 04 – 01. – Київ: ТК 4, 2015. – №61.
17. ДСТУ EN ISO 4526:2022. Металеві покриття. Гальванічні покриття з нікелю для інженерних цілей– Чинний від 2022 – 01 – 01. – Київ: ВАТ «Спектр», 2021. – №238
18. Кунтий О. І. Гальванотехніка : навч. посіб. / О. І. Кунтий. – Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2004. – 236 с.
19. Електронний ресурс] – Режим доступу: – <https://vechirniy.kyiv.ua/news/2156/> – (дата звернення: 20.05.2023).
20. ДСТУ 7175:2010. Метали і сплави. Методи металографічного контролювання. Терміни та визначення понять. – Чинний від 2012 – 01 – 01. – Київ: НДТІ, 2011. – №555.
21. ДСТУ ISO 6507-1:2007. Матеріали металеві. Визначення твердості за Вікерсом. Частина 1. Метод випробування. – Чинний від 2018 – 02 – 01. – Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2018. – №801.
22. Ducki K. J. Analysis of the Precipitation and Growth Processes of the Intermetallic Phases in an Fe-Ni Superalloy [Electronic resource] / Kazimierz J. Ducki // *Superalloys*. – [S. 1.], 2015. – Mode of access: <https://doi.org/10.5772/61159> (date of access: 12.04.2024).

23. ДСТУ EN 420-2017. Загальні вимоги до рукавиць. – Чинний від 2019 – 01 – 01. – Київ: Технічний комітет «Безпека промислової продукції та засоби індивідуального захисту працюючих», 2018. – №456.

24. ДСТУ EN 175-2001. Засоби індивідуального захисту очей та обличчя під час зварювальних та споріднених процесів. – Чинний від 2003 – 07 – 01. – Київ: Технічний комітет «Безпека промислової продукції та засоби індивідуального захисту працюючих», 2003. – №69.

25. Охорона праці та цивільний захист: підручник / О. Г. Левченко, О. І. Полукаров, В. В. Зацарний, Ю. О. Полукаров, О. В. Землянська, за ред. О. Г. Левченка; М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т України «КПІ ім. Ігоря Сікорського». – Київ: Основа, 2019. – 472 с.

26. ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. – Чинний від 1999 – 12 – 01. – Київ: Державні Санітарні Норми, 1999. – №42.

27. ДБН В.2.5.28-2018. Природне та штучне освітлення. – Чинний від 2019 – 03 – 01. – ДП «Державний науково-дослідний інститут будівельних конструкцій» (НДІБК), 2016. – №264.

28. ДСН 3.3.6.037-99. Ультразвук. Загальні вимоги безпеки. – Чинний від 1999 – 12 – 01. – Київ: Державні Санітарні Норми, 1999. – 10 с.

29. НПАОП 40.1-1.32-01. Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок. – Чинний від 2001 – 06 – 21. – Київ: Державні Нормативні Акти з Охорони Праці, 2001. – №272.

30. ПУЕ-2017. Правила улаштування електроустановок. – Чинний від 2017 – 08 – 21. – Київ: Міністерство енергетики та вугільної промисловості України, 2017. – № 476.

31. ДНАОП 0.00-1.21-98. Правила безпечної експлуатації електроустано. – Чинний від 1998 – 02 – 20. – Київ: Наказ Держнагляддохоронпраці, 1998. – № 93/2533.

32. НАПБ Б.03.002-2007. Визначення категорії приміщень, будинків там зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою. – Чинний від 2007 – 12 – 03. – Київ: Наказ МНС, 2016. – №833.

33. ДСТУ Б В.1.1-36:2016. Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою. – Чинний від 2017 – 01 – 01. – Київ: Державний Стандарт України, 2016. – №158.

34. ДБН В.2.5-56:2014 Системи протипожежного захисту. – Чинний від 2014 – 11 – 13. – Київ: Державний Стандарт України, 2014. – №312.

35. Примірний алгоритм дій населення за сигналами оповіщення цивільного захисту «Увага всім», «Повітряна тривога». [Електронний ресурс] Режим доступу : <https://dsns.gov.ua/upload/1/1/9/3/5/8/9/p3PS2zuw3LnQl-vmy0cC26bPE3mnGj0b951EF1pwz.pdf> – Назва з екрану. – Дата звернення: 11.05.2024).

36. Положення щодо розробки планів локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій, № 424/3717 від 30.06.1999 р.

37. Розділ з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях у магістерських дисертаціях: Рекомендації до виконання [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 132 «Матеріалознавство» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: О. Г. Левченко. – Електронні текстові дані (1 файл: 326 Кбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 24 с.