

ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА ІМЕНІ ПЕТРА ВАСИЛЕНКА
МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Кругляк Ірина Василівна

УДК 621.793.6

ДИСЕРТАЦІЯ

НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ФОРМУВАННЯ ЗНОСО-
КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ
КОМПОЗИЦІЙНИХ НАСИЧУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩ

05.02.01 – Матеріалознавство

13 – Механічна інженерія

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.

І.В. Кругляк

(підпис)

(ініціали та прізвище здобувача)

Науковий консультант Серета Борис Петрович, доктор технічних наук,
професор

Кам'янське – 2021

АНОТАЦІЯ

Кругляк І.В. Науково-технологічні засади формування зносо-корозійностійких покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка Міністерства освіти і науки України, Харків, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-прикладної проблеми формування зносо-корозійностійких покриттів на конструкційних матеріалах, працюючих в умовах комплексного впливу агресивних речовин. Наукова новизна дослідження у дисертаційній роботі полягає у представленні нових науково обґрунтованих результатів, які узагальнюють і забезпечують вирішення актуальної науково-технічної проблеми – теоретичного та експериментального моделювання та прогнозування основних факторів, що впливають на структуроутворення і властивості конструкційних матеріалів з функціональними покриттями, що працюють в складних умовах тертя і зношення, отриманими з використанням композиційних насичуючих середовищ. У науковій праці розглядається теорія та технологія процесів отримання дифузійних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ: термодинаміка, моделювання, кінетика, хімічні реакції, закономірності та механізми утворення захисних дифузійних шарів. Проведена розробка нових захисних покриттів на конструкційних матеріалах і досліджено їх властивості.

У першому розділі *«Сучасний стан досліджень та перспективи розвитку технологій отримання дифузійних покриттів»* розглянуто процеси формування дифузійних шарів на конструкційних матеріалах, працюючих в агресивних середовищах. Існуючі уявлення щодо формування дифузійних шарів в процесі обробки з використанням порошкової суміші при стаціонарних температурних умовах не дають змоги отримувати захисні

шари з підвищеними експлуатаційними властивостями. Встановлення впливу легуючих елементів і технологічних умов обробки на процеси формування та отримання фазових структур, що забезпечують підвищення експлуатаційної стійкості деталей та зменшення їх собівартості. Аналіз процесу формування зміцнюючих фаз засвідчує, що найбільш міцними є фази, які мають карбідну або інтерметалідну основу. Отже, дослідження процесів формування зміцнюючих фаз під час структуроутворення дифузійних шарів дає змогу сформувати нові матеріали шляхом поліпшення складу порошкових шихт з використанням композиційних насичуючих середовищ. Це дає можливість розширити сферу застосування деталей з покриттями для багатьох галузей України. В результаті аналізу літературних джерел сформульована мета та завдання дослідження, наукова новизна та висновки.

У другому розділі *«Матеріали та методики експериментальних досліджень»* наведено хімічний склад конструкційних матеріалів, методики оцінювання розподілу елементів, твердості та визначення корозійної стійкості, зносостійкості, жаростійкості, а також методи математичної статистики та планування експерименту, термодинамічне моделювання газової фази, яка формується при використанні насичуючого середовища. Застосування сучасних методів і обладнання для дослідження дало змогу отримати достовірні дані щодо експлуатаційних властивостей дифузійних шарів, отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ.

Третій розділ *«Термодинамічне моделювання насичуючого середовища при формуванні дифузійних покриттів»* присвячено розвитку знання щодо фізико-хімічних основ формування захисних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ. Проведено термодинамічний аналіз хімічних реакцій, що проходять при формуванні дифузійних шарів. Для визначення можливості застосування конкретних речовин, що формують композиційні насичуючі середовища, розглянуто хімічні реакції, які можуть протікати в температурному інтервалі 900...1200 °С для дифузійного насичення конструкційних матеріалів. Проведені розрахунки та їх аналіз

дозволили спрогнозувати механізм отримання захисних дифузійних покриттів і склад композиційних насичуючих середовищ.

У четвертому розділі *«Математичне моделювання отримання дифузійних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ»* вирішена сполучена нелінійна двомірна задача теорії ECD, яка включає рівняння теплопереносу, кінетики реакції у хвилі ECD та задачу теорії дифузії в нестационарному тепловому полі. Розраховані температурні поля при насиченні в композиційному насичуючому середовищі дозволили встановити дві зони: зону прогрівання та зону теплового самозаймання. Площини температурного поля збільшуються в залежності від температури самозаймання та максимальної температури процесу. Ряд зростання температурного поля в залежності від насичуючого елемента наступний: титанування – ванадіювання – вольфрамівання – алітування – борування – молібденування. На загальну картину найбільший вплив мають максимальна температура ($1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1220\text{ }^{\circ}\text{C}$) і швидкість розповсюдження хвилі самозаймання.

П'ятий розділ *«Моделювання формування функціональних покриттів на конструкційних матеріалах і розробка зносо-корозійностійких композиційних насичуючих середовищ»* присвячено розробці моделі утворення дифузійних шарів на підставі розрахунку адіабатичних температур шихти та вирішення рівняння теплового балансу. Отримані значення концентрації газоподібних продуктів реакції від температурних умов насичення, що дає змогу прогнозувати можливість дифузії елементів з композиційних насичуючих середовищ в матеріал, для утворення захисних покриттів.

Шостий розділ *«Структура і кінетика формування захисних покриттів та прогнозування їх експлуатаційних властивостей»* розглядає вплив кількості газотранспортного агента на властивості захисних покриттів. Отримані рівняння, які характеризують залежність товщини дифузійних шарів від технологічних характеристик процесу. Запропоновано принципово новий підхід щодо оцінки пористості покриттів на основі поєднання

мікроструктурного аналізу і абсолютного значення приведених воксельних кольорів. Розроблено нові підходи щодо теоретичної оцінки формування структури захисних покриттів, що включають комплексну тривимірну реконструкцію мікроструктури дифузійного шару шляхом підсумовування двомірних даних 2D зображення мікроструктури, вокселізації 3D мікроструктури при оцінці пористості, встановлення порогових значень підсилення різниці фазового складу дифузійного шару, 3D структуру оцінки карбідних фаз при ідентифікуванні мікроструктури, 3D зображення характеру розподілу насичуючих елементів, що дозволяє прогнозувати експлуатаційні властивості конструкційних матеріалів з захисними покриттями.

Сьомий розділ *«Експлуатаційні характеристики зміцнених конструкційних матеріалів в композиційних насичуючих середовищах та їх промислова апробація»* присвячений розробці нових комплексно легованих дифузійних шарів для експлуатації в агресивних умовах коксохімічного виробництва. Отримано результати щодо показників жаростійкості, зносостійкості, корозійної стійкості, величини залишкових напружень в покриттях і їх мікротвердість. Запропоновані склади порошкових композиційних насичуючих середовищ, які дають змогу зменшити собівартість покриттів і підвищити експлуатаційну стійкість деталей із конструкційних матеріалів. Проведено промислову апробацію нових захисних покриттів на деталях коксохімічних підприємств України.

Практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що отримано нові результати моделювання, прогнозування структури, фазового складу покриттів і їх експлуатаційних властивостей. Розроблено інноваційні технології, що дозволили забезпечити підвищення зносо-корозійної стійкості захисних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ.

Здійснено промислову апробацію та впроваджено технологію отримання захисних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ. В умовах ПрАТ «Южжокс» зміцнено ковпачки бензолної та сірко-вуглецевої колони, форсунки колектору вежі гасіння, форсунки

бензольного скрубера, форсунки скрубера уловлювання сірководню цеху уловлювання. Здійснено промислову апробацію технології отримання захисних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ на ПрАТ «Южкокс», «Полтавському ГЗК», ТОВ «Придніпровський механічний завод» і ТОВ «Верхньодніпровський авторемонтний завод» з очікуваним річним економічним ефектом від впровадження нових технологій 2 060 000 грн. Нові композиційні насичуючі середовища для зміцнення поверхні конструкційних матеріалів захищені 4 патентами України.

Ключові слова: покриття, мікроструктура, фаза, мікротвердість, кокс, зносостійкість, корозійна стійкість, моделювання, термодинаміка, дифузія.

Перелік опублікованих робіт за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Середа Б. П., Кругляк І. В., Баскевич О. С., Белоконь Ю. О., Кругляк Д. О., Середа Д. Б. Поверхнєве зміцнення конструкційних матеріалів з використанням композиційних насичуючих середовищ : монографія. Кам'янське : ДДТУ, 2019. 242 с. ISBN 978-966-175-187-2

2. Середа Б. П., Банніков Л. П., Нестеренко С. В., Гайдаєнко О. С., Кругляк І. В., Середа Д. Б. Поверхнєве зміцнення матеріалів, працюючих в умовах комплексного впливу агресивних речовин : монографія. Кам'янське : ДДТУ, 2019. 173 с. ISBN 978-966-175-185-8

3. Середа Б. П., Кругляк І. В., Белоконь Ю. А., Жеребцов А. А. Обробка металів тиском при нестационарних температурних умовах : монографія. Запоріжжя : ЗГИА, 2009. 230с.

4. Середа Б. П., Кругляк І. В., Белоконь Ю. О. Термодинамический анализ процесса формирования защитных покрытий на высокоуглеродных материалах, полученных в условиях СВС. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. Науковий журнал. 2008. № 2. С. 21–24.

5. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Белоконь Ю. О., Жеребцов А. А., Падалка В. П. Высокотемпературные покрытия на графите, полученные с использованием газотранспортной СВС-технологии. *Металургія: зб. наук. праць*. 2008. Вип.17. С. 66–70.

6. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Жеребцов А. А., Белоконь Ю. А., Падалка В. П. Исследование получения интерметаллических соединений методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Металургія: зб. наук. праць*. 2008. Вип. 18. С. 118–122.

7. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Белоконь Ю. А., Кругляк Д. О. Термодинамічний аналіз реакцій СВС-систем одержання багатокомпонентних покриттів у режимі горіння. *Металургія: зб. наук. праць*. 2009. Вип. 19. С. 67–72.

8. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О. Поверхностное упрочнение меди и медных сплавов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Металургія: зб. наук. праць*. 2010. Вип. 21. С. 132–136.

9. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Бондаренко Ю. В. Многокомпонентные защитные покрытия на основе титана на бронзах и латунях, полученные в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Теория и практика металлургии*. Днепропетровск. 2010. № 5–6. С. 64–66.

10. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Бондаренко Ю. В. Исследование физико–механических свойств многокомпонентных защитных покрытий на медных сплавах. *Металургія: зб. наук. праць*. 2011. Вип. 24. С. 97–101.

11. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov A., Belokon' Y. The influence of deformation process at titan aluminides retrieving by SHS-compaction technologies. *Metallurgical and Mining Industry*. 2011. №7. P. 59–63.

12. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Падалка В. П., Онищенко А. Н., Серeda Д. Б. Диффузионное титанирование как метод

повышения износостойкости латуни и бронзы в агрессивных средах. *Металургія: зб. наук. праць*. 2012. Вип. 1(26). С. 76–80.

13. Серета Б., Кругляк Д., Кругляк І., Онищенко А. Підвищення експлуатаційних властивостей деталей з СВС-покриттям методом пластичної деформації. *Машинознавство*. 2012. №9–10. С. 43–46.

14. Серета Б. П., Михайлин В. М., Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Повышение износо- и коррозионной стойкости деталей оборудования металлургических предприятий. *Металургія: зб. наук. праць*. 2013. Вип. 2 (30). С. 146–152.

15. Серета Б. П., Белоконь Ю. О., Серета Д. Б., Кругляк И. В. Получение хромоалитированных покрытий на углеродистых материалах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. научн. трудов*. 2015. Вып. 81. С. 296–301.

16. Серета Б. П. Белоконь Ю. О. Кругляк І. В. Серета Д. Б. Комбіноване деформування матеріалів з інтерметалідним хромоалітованим покриттям, отриманим в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу. *Обработка материалов давлением. Зб. наук. праць ДДМА*. 2015. № 1 (40). С. 103–107.

17. Кругляк И. В., Серета Д. Б., Кругляк Д. О. Получение многокомпонентных силицированных покрытий в режиме горения СВС-систем. *Перспективні технології та прилади*. 2017. № 10(1). С. 89–97.

18. Серета Б. П., Палехова И. В., Кругляк И. В. Моделирование основных закономерностей формирования хромированных и титано-хромированных покрытий на сталях при нестационарных температурных условиях. *Математичне моделювання*. 2017. Вип. 1(36). С. 36–39.

19. Серета Б. П., Палехова И. В., Кругляк И. В. Оптимизация технологии получения многокомпонентных покрытий на основе титана в условиях СВС. *Математичне моделювання*. 2017. 2 (37). С. 38–49.

20. Бейгул О. А., Середя Д. Б., Кругляк И. В., Шиллер А. Г., Токаев В. Н., Чернета О. А. Получение защитных жаростойких покрытий для деталей автомобильной техники. *Перспективні технології та прилади*. Луцьк: Луцький НТУ. 2017. Вип. 11. С. 13–16.

21. Середя Б. П., Кругляк И. В., Гайдаенко А. С., Середя Д. Б. Анализ термодинамических характеристик при получении покрытий на сталях, работающих в условиях коксохимического производства *Зб. наук. пр. ДДТУ*. 2018. № 2(33). С. 41–45. DOI:<https://doi.org/10.31319/2519-2884.33.2018.196>

22. Sereda B. P., Palekhova I. V., Kruglyak I. V. Using the method of mathematical modeling for obtaining multicomponent titanium SHS-coatings. *Математичне моделювання*. 2018. № 1(38). С. 83–87. DOI:[https://doi.org/10.31319/2519-8106.1\(38\)2018.129029](https://doi.org/10.31319/2519-8106.1(38)2018.129029)

23. Sereda B., Gaydayenko A., Kryglyak I., Sereda D. Protective coatings obtained under conditions of SHS for work in coke production. *Перспективні технології та прилади*. *Зб. наук. праць*. 2018. Вип. 13. С. 121–124.

24. Середя Б. П., Кругляк И. В., Гайдаенко А. С. Получение инновационных алитированных покрытий на конструкционных материалах, работающих в условиях коксохимического производства. *Вісник НТУ «ХПИ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії*. 2018. № 30(1306). С.75–79.

25. Середя Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О. Инновационная технология получения хромированных диффузионных покрытий с использованием композиционных насыщающих сред. *Вісник НТУ «ХПИ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії*. 2018. № 31(1307). С.82–87.

26. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Kruglyak D. O., Adamchuk S. I., Sereda, D. B. Modeling the process of complete coatings using composite basic environments. *Математичне моделювання*. 2018. № 2(39). С. 206–212. DOI:[https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(39\)2018.154247](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(39)2018.154247)

27. Sereda B., Kryglyak I., Sereda D., Gaydaenko A., Kruglyak D. Development of wear-resistant coatings for automotive parts after processing in SHS conditions. *Journal of Sustainable Development of Transport and Logistics*, 4(1). 2019. P. 25–30. DOI.10.14254/jsdtl.2019.4-1.3

28. Середя Б. П., Кругляк И. В., Гайдаенко А. С., Нестеренко С. В., Банніков Л. П., Середя Д. Б. Дослідження корозійної стійкості конструкційних матеріалів, працюючих в умовах сульфатних розчинів коксохімічного виробництва. *Зб. наук. праць ДДТУ*. 2019. Вип.1(34). С. 54–59. <https://doi.org/10.31319/2519-2884.34.2019.11>

29. Kruglyak I. V., Khina B. B., Goranskiy G. G. Obtaining complex diffusion layers using composite saturating environment. *Вісник НТУ «ХПІ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії*. 2019. № 11(1336). С. 27–30.

30. Кругляк И. В. Моделирование процесса получения покрытий в композиционных насыщающих средах. *Математичне моделювання*. 2019. № 1(40). С.186–194. DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.1\(40\)2019.166203](https://doi.org/10.31319/2519-8106.1(40)2019.166203)

31. Kruglyak I. V. Modeling obtaining of diffusion layers by using a composite powder material. *Математичне моделювання*. 2019. Вип. № 2(41). С. 124–129. DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(41\)2019.185070](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(41)2019.185070)

32. Kruglyak I. V. Study of physical and mechanical properties of diffusion layers obtained using composite saturative environments. *Вісник НТУ «ХПІ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії*. 2019. № 12 (1337). С. 27–30.

33. Kruglyak I. V. Modeling of diffusion coatings structure with vanadium and tungsten in composition-filling environments. *Математичне моделювання*. 2020. № 1(42). С. 56–63. DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.1\(42\)2020.206954](https://doi.org/10.31319/2519-8106.1(42)2020.206954)

34. Kruglyak I. V. Formation of diffusion allitaded layers using compositive saturating environments working in conditions of complex influence of aggressive environments of cox-chemical production. *Вісник НТУ «ХПІ»: зб. наук. праць*.

Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії. 2020. № 2 (1351). С. 34–38.

35. Kruglyak I. V. Research of residual stresses on coatings obtained using composite powder materials. *Зб. наук. праць ДДТУ.* 2019. Вип. 2(35). С. 47–50. DOI 10.31319/2519-2884.35.2019.42

36. Sereda B., Khina B. Kruglyak I. Thermodynamic analysis of the gas environment in the formation of diffusion coatings using composite saturating charges. *Металургія: зб. наук. праць.* 2020. Вип. 2 (43). С. 43–49.

37. Sereda B. P., Kruglyak I.V. Surface hardening of construction materials with the use of composite saturating charges. *Перспективні технології та прилади.* Луцьк: Луцький НТУ. 2020. Вип. 17. С. 114–121.

38. Sereda B., Hina B., Kruglyak I., Sereda D. Mathematical modeling of diffusion layers formation using compositional saturating batches charges. *Математичне моделювання.* 2020. № 2(43). С. 79–85. DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(43\)2020.219273](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(43)2020.219273).

39. Sereda B., Kruglyak I., Sheyko S. The Reception of Borized Coatings Eutectic Type on Steel in SHS-Conditions. *Material Science & Technology 2008* Pittsburgh, Pa., USA, 2008, pp. 1884–1889 - SCOPUS.

40. Sereda B., Zherebtsov A., Belokon' Y., Kruglyak I., Sheyko S. The Modeling of Products Pressing in SHS-Systems. *Material Science & Technology 2008* Pittsburgh, Pa., USA, 2008, pp. 827–831 - SCOPUS.

41. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov A., Sheyko S., Belokon Y. The Processes Research of Structurization of Titan Aluminides Received by SHS. *Material Science & Technology 2009.* Pittsburgh, Pa., USA, 2009, pp. 2069–2073 - SCOPUS

42. Sereda B., Kruglyak I., Kruglyak D., Sereda D., Sheyko S. The protective coverings obtaining on copper alloys in condition of SHS. *Materials Science and Technology.* 2010. Houston, Tx., USA, 2010, pp. 2115–2119 - SCOPUS.

43. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov, A., Belokon' Y., Belokon, K., Sereda D. The retrieving of heat-resistant alloys on intermetallic base for details of gas turbine engine hot track in SHS conditions. *Materials Science and Technology*. 2010. Houston, Tx., USA, 2010, pp. 2097–2102 - SCOPUS.

44. Sereda B., Kruglyak I., Kruglyak D., Sereda D., Sheyko S. The Researching of Deformational Parameters at Copper Alloys Rolling with Protective Coatings. *Material Science & Technology*. 2011, Columbus, Oh., 2011, pp. 1710–1714 - SCOPUS.

45. Sereda B., Sereda D., Kruglyak I. Production of highly effective SHS coatings operating in oxidizing and corrosive environments. *Materials Science & Technology*. 2017, Pittsburgh, Pa., USA, 2017, pp. 424–429. [https://DOI 10.7449/2017/MST_2017_424_429](https://DOI.10.7449/2017/MST_2017_424_429) - SCOPUS.

46. Sereda B., Sereda D., Kovalenko A., Kryglyak I. Simulations and modeling of metallurgical phenomena produced on pressing in SHS-conditions *Materials Science and Technology*. 2017, Pittsburgh, Pa., USA, 2017, pp. 727–732. [https://DOI 10.7449/2017/MST_2017_727_732](https://DOI.10.7449/2017/MST_2017_727_732) - SCOPUS.

47. Sereda B., Sereda D., Kryglyak I. Selection of materials for use in corrosive environments using SHS technology for automobile parts. *Materials Science and Technology*. 2018, Columbus, Oh., pp. 1414–1418. [https://DOI 10.7449/2018/MST_1414_1418](https://DOI.10.7449/2018/MST_1414_1418) - SCOPUS.

48. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Krugljak I., Sereda D., Korobochka A. The formation of intermetallic catalysts porous structures. *Materials Science and Technology*. 2019 Portland, Ore., USA, 2019. pp. 1324–1328. [https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_1324_1328](https://DOI.10.7449/2019/MST_2019_1324_1328) - SCOPUS.

49. Sereda B., Belokon Y., Sereda D., Kruglyak I. Modeling of processes for the production of based TiAl and NiAl in the conditions of SHS for aerospace applications. *Materials Science and Technology*. 2019, Portland, Ore., USA, 2019. pp. 137–142. [https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_137_142](https://DOI.10.7449/2019/MST_2019_137_142) - SCOPUS.

50. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Kruglyak I., Sereda D. Modeling of the processes of obtaining porous materials under SHS conditions. *Materials*

Science and Technology. 2019, Portland, Ore., USA, 2019. pp. 1331–1335. https://DOI 10.7449/2019/ MST_2019_ 1331_1335 - SCOPUS.

51. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Kruglyak D., Kruglyak I., Sereda D. Thermodynamics analysis of flowing for SHS-reactions in system Ni–Al alloys. *Materials Science and Technology*. 2019 Portland, Ore., USA, 2019. pp. 1395–1400. https://DOI 10.7449/2019/ MST_2019_ 1395_1400 - SCOPUS.

52. Sereda B., Korobochka A., Sereda D., Krugljak I. Obtaining zinc coatings on a sheet steel in SHS conditions. *Materials Science and Technology*. 2019 Portland, Ore., USA, 2019. pp. 563–567. https://DOI 10.7449/2019/ MST_563_567 - SCOPUS.

53. Sereda B., Sereda D., Gaydaenko A., Kruglyak I. Obtaining surface coatings providing protection against extreme conditions of coke production. *Materials Science and Technology*. 2019 Portland, Ore., USA, 2019. pp. https://DOI 10.7449/2019/ MST_2019_ 1318_1323 - SCOPUS.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

54. Sereda B., Kruglyak I., Sheyko S., Belokon Y. Application of activation of substrate by aluminum and copper for increase of adhesive durability of sheeting's received in self-propagating high-temperature synthesis. Euradh'08. The 10 International Conference on the Science and Technology of Adhesion and Adhesives. (Oxford, 3–5 September 2008). Oxford, UK. 2008. P. 437–439.

55. Середя Б. П., Белоконь Ю. О., Середя Д. Б., Кругляк И. В. Получение хромоалитированных покрытий на углеродистых материалах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: матеріали XXV Міжн. наук. конф. «Стародубовські читання-2015» (Дніпропетровськ, 20–24 квітня 2015). Дніпропетровськ: ПГАСА. 2015. С. 296–301.

56. Коровкин А. А., Середя Б. П., Кругляк И. В. Получение многокомпонентных износостойких покрытий с использованием нанопорошков для повышения качества ГТД в условиях СВС. *Людина і Космос*: матеріали XVIII Міжн. молод. науч.- практ. конф. (Дніпропетровськ, 06–08 квітня 2016). Дніпропетровськ: НЦАОМ ім. О.М. Макарова, 2016. С. 375.

57. Серєда Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О. Отримання зносостійких захисних покриттів на мідних сплавах в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу. *Приладобудування та метрологія. Сучасні проблеми, тенденції розвитку*: матеріали ІІ Всеукр. наук.-практ. конф. (Луцьк, 06–07 жовтня 2016). Луцьк: ЛНТУ. 2016. С. 37–40.

58. Серєда Б. П., Кругляк И. В., Кочнева О. В., Коровкін А. А. Отримання зносостійких силіційованих покритті для деталей автотранспортної техніки сільськогосподарського призначення. *Актуальні задачі сучасних автотехнологій*: матеріали VI Міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів (Тернопіль, 16–17 листопада 2017). Тернопіль: ТДТУ. 2017. С. 44–45.

59. Серєда Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О. Инновационная технология получения хромированных диффузионных покрытий с использованием композиционных насыщающих сред. *Ресурсозбереження та енергоефективність процесів і обладнання обробки тиском у машинобудуванні та металургії*: матеріали Х Міжнар. наук.-техн. конф. (Харків, 21–23 листопада 2018). Харків: НТУ «ХПШ». 2018. С. 86–87.

60. Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Серєда Б. П. Формування дифузійних шарів конструкційних матеріалів з використанням композиційних насичуючих середовищ на основі алюмінію. *Машини і пластична деформація металу*: матеріали IV Міжнар. наук.-техн. конф. (Кам'янське, 17–20 жовтня 2018р.). Кам'янське: ДДТУ. 2018. С. 27.

61. Sereda B., Kryglyak I., Sereda D. Advanced materials for getting heat-resistant protective coating under SHS conditions. *Materials 10th International Conference : Advanced materials and technologies: From idea to market* (Ninghai 24–26 October 2018). AMT. 2018. P 171.

62. Зима І. Е., Кругляк І. В. Корозійна стійкість багатокomпонентних силіційованих покриттів, отриманих в композиційних насичуючих середовищах. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій*:

матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. присвячена 80-річчю кафедри хімії ХНУМН (Харків, 7–8 листопада 2019р.). Харків: ХНУМГ. 2019. С. 146.

63. Кругляк І. В., Кругляк Д. О., Серeda Б. П. Дослідження жаростійкості алітованих покриттів, отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ. *Нові сталі та сплави і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів*: матеріали XIV Міжнар. наук.-техн. конф. (Запоріжжя, 08–10 жовтня 2019). Запоріжжя: ЗНТУ. 2019. С. 199–200.

64. Кругляк І. В. Отримання дифузійних шарів, легованих вольфрамом, з використанням композиційних насичуючих середовищ. *Теорія, технологія та машини обробки металів*: матеріали Міжнародній науково-технічній конференції (Кам'янське, 8–10 жовтня 2020р.). Кам'янське: ДДТУ. 2020. С. 8.

65. Кругляк І. В., Серeda Б. П. Дослідження експлуатаційних характеристик дифузійних шарів, отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ. *Приладобудування та метрологія. Сучасні проблеми, тенденції розвитку*: матеріали IV Всеукр. наук.-практ. конф. (Луцьк, 29–30 жовтня 2020 р.) Луцьк: ЛНТУ. 2020. С. 44–45.

66. Kruglyak I. V. Technology for the production of chrome diffusion coatings in composite media. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем*: матеріали X Міжн. наук.-практ. конф. (Чернігів, 23–25 вересня 2020 р.) Чернігів: НУЧП. 2020. С.43–45.

67. Серeda Б. П., Кругляк І. В., Кругляк Д. О., Серeda Д. Б. Термодинамічне моделювання газової фази при отриманні титанових покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ. «Priority directions of science and technology development»: materials the 2nd International scientific and practical conference “Priority directions of science and technology development” (Київ, 25–27 жовтня, 2020) Київ. 2020. С. 331–334.

68. Kryglyak I., Sereda B., Kruglyak D., Sereda D. Formation of bored coatings using composite saturating charges. Eurasian scientific congress:

materials the 11th International scientific and practical conference «*Eurasian scientific congress*» (Barcelona, 1–3 November 2020) Barcelona. 2020. 613 p. P.199–204.

69. Sereda B., Kruglyak I., Sereda D., Kruglyak D. Obtaining molybdenum diffusion coatings on structural materials using composite saturating charges. Science and education: problems, prospects and innovations: materials the 2th International scientific and practical conference (Kyoto 4–6 November, 2020) Kyoto, Japan. 2020. 746 p. P. 117–121.

70. Kryglyak I., Sereda B., Kruglyak D., Sereda D. Research of physical and mechanical properties of diffusion coatings obtained with the use of composite saturating charges. The world of science and innovation: materials the 4th International scientific and practical conference (London 11–13 November, 2020) London, UK. 2020. 746 p. P. 84–90.

Наукові праці, які додатково видображають наукові результати дисертації:

71. Захисне покриття вуглеграфітових матеріалів: пат. 30444 Україна: МПК С25С 3/06 (2007.01). №u200712381; заявл. 07.11.2007; опубл. 25.02.2008, Бюл. № 4. 4с.

72. Захисне покриття на титанових сплавах: пат. №44533 Україна: МПК (2009) С23С 14/00. № u200913317; заявл. 07.04.2009; опубл. 2009. 12.10.2009, Бюл. №19. 4с.

73. Склад захисного покриття мідних сплавів: пат. 65211 Україна: МПК С23С 10/28, С23С 10/06, С23С 10/38, С23С 10/48 (2006.01). №u201106517; заявл. 24.05.2011; опубл. 25.11.2011, Бюл. № 22. 4с.

74. Склад для захисного покриття на вуглеграфітових та вуглець-вуглецевих композиційних матеріалах: пат. №80428 Україна: МПК С25С3/06. № u201214424; заявл. 17.12.2012; опубл. 27.05.2013, Бюл. №10. 3с.

ANNOTATION

Kruglyak I.V. Scientific and technological bases of forming of functional coverages are on construction materials with the use of composition saturant environments. – Qualification scientific work (manuscript).

Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences by specialty 05.02.01 – Material Science. – Petro Vasylenko Kharkiv National Technical University of Agriculture Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The dissertation presents new scientific and technological foundations for the formation of protective diffusion layers using composite saturating media (CSM), which generalize and provide a solution to an urgent scientific and technical problem – the determination of specific patterns in the formation of the structure and properties of materials, allowing to ensure a high level of wear and corrosion-resistant characteristics of parts working in conditions of complex action of aggressive substances. The developed research methodology is based on the analysis and generalization of the main factors affecting the increase in the operational properties of products under the complex action of aggressive substances. To analyze the microstructure, 2D and 3D modeling were used, which made it possible to correct technological saturation processes with minimal costs. A new comprehensive approach to the study of microhardness using a geometric interpretation in the form of a triangle with isolines of a constant value of the investigated parameter is proposed. The characteristic fields are established, taking into account the ratio of the main saturating components, ECD and GTA. Studies of the distribution of residual stresses over the thickness of the protective coating on structural materials have found that compressive stresses arise on their surface, which are described by a fourth-order polynomial. So, when aluminizing on the surface of steels 20,45 and U8, they are 190, 240, 260 MPa, when covering with vanadium – 250, 310, 400 MPa, with titanium – 220, 340, 380 MPa, with molybdenum – 170, 190, 210 MPa, with boron – 200, 240, 280 MPa, with tungsten – 80, 110, 130 MPa. Factors and dependences of wear resistance during tests under

conditions of friction-sliding and shock-dynamic load, which are described by a polynomial of the fifth order, are established. Based on the results of theoretical and experimental studies, triangular diagrams were constructed, characterizing the relative wear resistance *I_v*. Based on studies of the surface morphology of the samples, it was set up that it has a developed character with areas of elastic deformation of the surface. Analysis of microstructures using 2D and 3D images made it possible to establish a wear mechanism based on the adhesion-deformation theory.

The paper presents the theory and technology of diffusion saturation processes using composite saturating media: thermodynamics, kinetics, chemical reactions, patterns and mechanisms of the formation of protective diffusion layers with carbides, borides and intermetallic compounds. Compositions of composite saturating media and technological modes of processes have been developed, which make it possible to obtain coatings with a given set of properties for specific operating conditions. On the basis of theoretical and experimental studies, the relationship between structure formation and the performance properties of structural materials working in the conditions of by-product coke production has been established. Based on theoretical and experimental studies, the dependences of the corrosion resistance of protective coatings obtained in SPS on steel 45 in 20% aqueous solutions of HCl, H₂SO₄ and HNO₃, which are described by a fourth-order polynomial, have been established. For the first time, voltammograms were obtained and the dependences of the corrosion resistance of coatings were established in the study in 20% aqueous solutions of acids. It has been proven that protective coatings inhibit both anodic and cathodic corrosion processes. Industrial testing of the technology for obtaining protective layers using SPS was carried out at: PJSC „Yuzhkoks”, PJSC “Poltavsky GOK”, LLC “Pridneprovsky Mechanical Plant” and LLC “Verkhnedneprovsky Auto Repair Plant” with the expected annual economic effect from the introduction of new technologies, 2 060 000 UAH. New composite saturating media used for surface hardening of structural materials are protected by 4 patents of Ukraine.

Keywords: *coatings, microstructure, phase, microhardness, diffusion, coke, wear resistance, corrosion resistance, modeling, thermodynamics.*

Publication list of candidate for a degree:

List of publications in which the main scientific results of the dissertation are published:

1. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Baskevich O. S., Belokon Y. O., Kruglyak D. O., Sereda D. B. Surface hardening of structural materials using composite saturating charges: monograph. Kamyanske: DSTU. –2019.–242 p. ISBN 978-966-175-187-2

2. Sereda B. P., Bannikov L. P., Nesterenko S. V., Gaidaenko O. S., Kruglyak I. V., Sereda D. B. Surface hardening of materials working under conditions of complex influence of aggressive substances: monograph. Kamyanske: DSTU. 2019. 173 p. ISBN 978-966-175-185-8

3. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Belokon Yu. A., Zherebtsov A. A. Processing of metals by pressure at non-stationary temperature conditions: monograph. Zaporozhye: ZGIA. 2009. 230 p. ISBN 978-966-8462-15-3.

4. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Belokon Yu. O. Thermodynamic analysis of the process of formation of protective coatings on high-carbon materials obtained under SHS conditions. *New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering. Scientific journal.* 2008. V.2. P. 21–24.

5. Kruglyak I. V., Belokon Yu. O., Zherebtsov A. A., Padalka V. P. High-temperature coatings on graphite, obtained using gas transmission SHS technology. *Metallurgy: Collection of scientific works.* 2008. V. 17. P. 66–70.

6. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Zherebtsov A. A., Belokon Yu. A., Padalka V. P. Investigation of obtaining intermetallic compounds by the method of self-propagating high-temperature synthesis. *Metallurgy: Collection of scientific works* 2008. № 18. P. 118–122.

7. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Belokon Yu. A., Kruglyak D. O. Thermodynamic analysis of reactions of SHS-systems for obtaining multicom-

ponent coatings in the combustion mode. *Metallurgy: Collection of scientific works* 2009. V.19 P. 67–72.

8. Sereda B. P, Kruglyak I.V ., Kruglyak D. O. Surface hardening of copper and copper alloys in the regime of self-propagating high-temperature synthesis. *Metallurgy: Collection of scientific works* 2010. V.21. P. 132–136.

9. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Kruglyak D. O., Bondarenko Yu. V. Multicomponent protective coatings based on titanium on bronzes and brass obtained under conditions of self-propagating high-temperature synthesis. *Theory and practice of metallurgy*. Dnepropetrovsk. – 2010. – V. 5-6. – P. 64–66.

10. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Kruglyak D. O., Bondarenko Yu. V. Research of physical and mechanical properties of multicomponent protective coatings on copper alloys. *Metallurgy: Collection of scientific works* 2011. V. 24. P. 97–101.

11. Sereda B., Kruglyak I., Zhrebtsov A., Belokon' Y. The influence of deformation process at titan aluminides retrieving by SHS-compaction technologies. *Metallurgical and Mining Industry*. 2011. №7. P. 59–63.

12. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Kruglyak D. O., Padalka V. P., Onishchenko A.N., Sereda D.B. Diffusion titanation as a method of increasing wear resistance of brass and bronze in aggressive environments. *Metallurgy: Collection of scientific works* 2012. V.1(26). P. 76–80.

13. Sereda B., Kruglyak D., Kruglyak I., Onishchenko A. Improving the performance properties of parts with SHS coating by plastic deformation. *Mechanical Engineering*. 2012. №9–10. P. 43–46.

14. Sereda B. P., Mikhailin V. M., Kruglyak I. V., Kruglyak D. O. Increase in wear and corrosion resistance of equipment parts of metallurgical enterprises. *Metallurgy: Collection of scientific works*. 2013. V.2(30). P. 146–152.

15. Sereda B. P., Blokon Yu. O., Sereda D. B., Kruglyak I. V. Obtaining chromium-alloyed coatings on carbon materials under conditions of self-propagating high-temperature synthesis. *Construction, materials science, mechanical engineering: Collection of scientific works*. 2015. V.81. P. 296–301.

16. Sereda B. P., Belokon Yu. O., Kruglyak I. V., Sereda D. B. Combined deformation of materials with intermetallic chromium-alloy coating obtained under conditions of self-propagating high-temperature synthesis. *Material processing by pressure. Collection of scientific works*, DDMA. 2015. № 1 (40). P.103–107.

17. Kruglyak I. V., Sereda D. B., Kruglyak D. O. Obtaining multicomponent siliconized coatings in the combustion mode of SHS systems. *Advanced technologies and devices*. 2017. № 10 (1). P. 89–97.

18. Sereda B. P., Palekhova I. V., Kruglyak I. V. Modeling of the basic laws of the formation of chrome and titanium-chrome coatings on steels under non-stationary temperature conditions. *Mathematical modeling*. 2017. V.1(36). P.36–39.

19. Sereda B. P., Palekhova I. V., Kruglyak I. V. Optimization of technology for producing multicomponent titanium-based coatings under SHS conditions. *Mathematical modeling*. 2017. V.2 (37). P. 38–49.

20. Beigul O. A., Sereda D. B., Kruglyak I. V., Shiller A. G., Tokaev V. N., Cherneta O. A. Obtaining heat-resistant protective coatings for automotive parts. *Advanced technologies and devices*. Lutsk: Lutsk NTU. 2017. V.11. P. 13–16.

21. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Gaidaenko A. S., Sereda D. B. Analysis of thermodynamic characteristics in obtaining coatings on steels operating under the conditions of coke-chemical production. *Collection of scientific works DDTU*. 2018. V.2 (33). P. 41–45. DOI:<https://doi.org/10.31319/2519-2884.33.2018.196>

22. Sereda B. P., Palekhova I. V., Kruglyak I. V. Using the method of mathematical modeling for obtaining multicomponent titanium SHS-coatings. *Mathematical modeling*. 2018. № 1(38). P. 83–87

23. Sereda B., Gaydayenko A., Kryglyak I., Sereda D. Protective coatings obtained under conditions of SHS for work in coke production. *Advanced technologies and devices. Collection of scientific works*. 2018. V.13. P. 121–124.

24. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Gaidaenko A. S. Obtaining innovative aluminized coatings on structural materials operating in a coke-chemical production. *Bulletin of NTU "KhPI": Collection of scientific works. Series:*

Innovative technologies and equipment for materials processing in mechanical engineering and metallurgy. 2018. № 30(1306). P. 75–79.

25. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Kruglyak D. O. Innovative technology for producing chrome-plated diffusion coatings using composite saturating charges. *Bulletin of NTU "KhPI": Collection of scientific works. Series: Innovative technologies and equipment for materials processing in mechanical engineering and metallurgy*. 2018. № 31(1307). P. 82–87.

26. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Kruglyak D. O., Adamchuk S. I., Sereda, D. B. Modeling the process of complete coatings using composite basic environments. Modeling of the process of obtaining complex coatings using composite saturating charges. *Mathematical modeling*. 2018. № 2 (39). P. 206–212.

DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(39\)2018.154247](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(39)2018.154247)

27. Sereda B., Kryglyak I., Sereda D., Gaydaenko A., Kruglyak D. Development of wear-resistant coatings for automotive parts after processing in SHS conditions. *Journal of Sustainable Development of Transport and Logistics*. – V. 4(1). 2019. P. 25–30.

28. Sereda B.P., Kruglyak I.V., Gaidaenko A.S., Nesterenko S.V., Bannikov L.P., Sereda D.B. Investigation of corrosion resistance of structural materials operating in conditions of sulfate solutions of coke production. *Collection of scientific works*, DDTU. 2019. V.1(34). P. 54–59.

DOI: <https://doi.org/10.31319/2519-2884.34.2019.11>

29. Kruglyak I. V., Khina B. B., Goranskiy G. G. Obtaining complex diffusion layers using composite saturating environment. *Bulletin of NTU "KhPI": Collection of scientific works. Series: Innovative technologies and equipment for materials processing in mechanical engineering and metallurgy*. 2019.– V.11(1336). P. 27–30.

30. Kruglyak I. V. Modeling of the process of obtaining coatings in composite saturating media. *Mathematical modeling*. 2019. № 1(40). C.186–194.

DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.1\(40\)2019.166203](https://doi.org/10.31319/2519-8106.1(40)2019.166203)

31. Kruglyak I. V. Modeling obtaining of diffusion layers by using a composite powder material. *Mathematical modeling*. 2019. V.2(41). P. 124–129. DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(41\)2019.185070](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(41)2019.185070)
32. Kruglyak I. V. Study of physical and mechanical properties of diffusion layers obtained using composite saturative environments. *Bulletin of NTU "KhPI": Collection of scientific works. Series: Innovative technologies and equipment for materials processing in mechanical engineering and metallurgy*. 2019. V.12 (1337). P. 27–30.
33. Kruglyak I. V. Modeling of diffusion coatings structure with vanadium and tungsten in composition-filling environments. *Mathematical modeling*. 2020. № 1(42). P. 56–63. DOI: [https://doi.org/10.31319/25198106.1\(42\)2020.206954](https://doi.org/10.31319/25198106.1(42)2020.206954)
34. Kruglyak I. V. Formation of diffusion allitated layers using compositive saturating environments working in conditions of complex influence of aggressive environments of cox-chemical production. *Bulletin of NTU "KhPI": Collection of scientific works. Series: Innovative technologies and equipment for materials processing in mechanical engineering and metallurgy*. 2020.V.2(1351). P. 34–38.
35. Kruglyak I. V. Research of residual stresses on coatings obtained using composite powder materials. *Collection of scientific works, DDTU*. 2019. V. 2(35). C. 47–50. DOI 10.31319/2519-2884.35.2019.42
36. Sereda B., Khina B. Kruglyak I. Thermodynamic analysis of the gas environment in the formation of diffusion coatings using composite saturating charges. *Metallurgy: Collection of scientific works*. 2020. V.2(43). P. 43–49. DOI: <http://orcid.org/10.26661/2071-3789-2020-1-06>
37. Sereda B. P., Kruglyak I.V. Surface hardening of construction materials with the use of composite saturating charges. *Advanced technologies and devices*. Lutsk: Lutsk NTU. 2020. V.17. P. 114–121.
38. Sereda B., Hina B., Kruglyak I., Sereda D. Mathematical modeling of diffusion layers formation using compositional saturating batches charges. *Mathematical modeling* 2020. № 2(43). P. 79–85.

39. Sereda B., Kruglyak I., Sheyko S. The Reception of Borized Coatings Eutectic Type on Steel in SHS-Conditions. *Material Science & Technology* 2008. P.1884–1889 - *SCOPUS*
40. Sereda B., Zherebtsov A., Belokon' Y., Kruglyak I., Sheyko S. The Modeling of Products Pressing in SHS-Systems. *Material Science & Technology* 2008. P.827–831- *SCOPUS*
41. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov A., Sheyko S., Belokon Y. The Processes Research of Structurization of Titan Aluminides Received by SHS. *Material Science & Technology* 2009. P. 2069–2073 - *SCOPUS*
42. Sereda B., Kruglyak I., Kruglyak D., Sereda D., Sheyko S. The protective coverings obtaining on copper alloys in condition of SHS. *Materials Science and Technology* 2010. P. 2115–2119 - *SCOPUS*
43. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov, A., Belokon' Y., Belokon, K., Sereda D. The retrieving of heat-resistant alloys on intermetallic base for details of gas turbine engine hot track in SHS conditions. *Materials Science and Technology Conference and Exhibition*. (Houston, October 17-20, 2010). – Houston, 2010. V.3. P. 2097–2102 - *SCOPUS*
44. Sereda B., Kruglyak I., Kruglyak D., Sereda D., Sheyko S. The Researching of Deformational Parameters at Copper Alloys Rolling with Protective Coatings. *Material Science & Technology* 2011. P.1710–1714 - *SCOPUS*
45. Sereda B., Sereda D., Kruglyak I. Production of highly effective SHS coatings operating in oxidizing and corrosive environments. *Materials Science & Technology* 2017. P. 424–429. DOI: [https://DOI 10.7449/2017/ MST_2017_424_429](https://doi.org/10.7449/2017/MST_2017_424_429) - *SCOPUS*
46. Sereda B., Sereda D., Kovalenko A., Kryglyak I. Simulations and modeling of metallurgical phenomena produced on pressing in SHS-conditions *Materials Science and Technology Conference and Exhibition* 2017. P. 727–732. DOI: [https://DOI 10.7449/2017/ MST_2017.727_732](https://doi.org/10.7449/2017/MST_2017.727_732) - *SCOPUS*

47. Sereda B., Sereda D., Kryglyak I. Selection of materials for use in corrosive environments using SHS technology for automobile parts. *Materials Science and Technology* 2018. P. 1414–1418. https://DOI 10.7449/2018/MST_1414_1418 - SCOPUS

48. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Krugljak I., Sereda D., Korobochka A. The formation of intermetallic catalysts porous structures. *Materials Science and Technology Conference and Exhibition*. (Portland, September 29 – October 3, 2019). – Portland, 2019. P. 1324–1328. https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_1324_1328. - SCOPUS

49. Sereda B., Belokon Y., Sereda D., Kruglyak I. Modeling of processes for the production of based TiAl and NiAl in the conditions of SHS for aerospace applications. *Materials Science and Technology Conference and Exhibition*. (Portland, September 29 – October 3, 2019). Portland, 2019. P. 137–142. https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_137_142 - SCOPUS

50. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Kruglyak I., Sereda D. Modeling of the processes of obtaining porous materials under SHS conditions. *Materials Science and Technology Conference and Exhibition*. (Portland, September 29 – October 3, 2019). Portland, 2019. P. 1331–1335. https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_1331_1335 - SCOPUS

51. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Kruglyak D., Kruglyak I., Sereda D. Thermodynamics analysis of flowing for SHS-reactions in system Ni-Al alloys. *Materials Science and Technology Conference and Exhibition*. (Portland, September 29 – October 3, 2019). Portland, 2019. P. 1395–1400. https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_1395_1400 - SCOPUS

52. Sereda B., Korobochka A., Sereda D., Krugljak I. Obtaining zinc coatings on a sheet steel in SHS conditions. *Materials Science and Technology Conference and Exhibition*. (Portland, September 29 – October 3, 2019). Portland, 2019. P. 563–567. https://DOI 10.7449/2019/MST_563_567 - SCOPUS

53. Sereda B., Sereda D., Gaydaenko A., Kruglyak I. Obtaining surface coatings providing protection against extreme conditions of coke production.

Materials Science and Technology Conference and Exhibition. (Portland, September 29 – October 3, 2019). Portland, 2019. P. 1318–1323. [https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_1318_1323](https://doi.org/10.7449/2019/MST_2019_1318_1323) - SCOPUS

Scientific works that certify the approbation of the dissertation materials:

54. Sereda B., Kruglyak I., Sheyko S., Belokon Y. Application of activation of substrate by aluminum and copper for increase of adhesive durability of sheeting's received in self-propagating high-temperature synthesis. *Euradh'08. The 10 International Conference on the Science and Technology of Adhesion and Adhesives.* – (Oxford, 3-5 September 2008). Oxford, UK. 2008. P. 437–439.

55. Sereda B. P., Belokon Yu.O., Sereda D. B., Kruglyak I. V. Obtaining chromium-alloyed coatings on carbon materials under conditions of self-propagating high-temperature synthesis: materials XXV Int. Science. conf. "*Starodub Readings-2015*" (Dnipro, April 20–24, 2015). Dnipro: PGASA.2015. P. 296–301.

56. Korovkin A. A., Sereda B. P., Kruglyak I. V. Obtaining multicomponent wear-resistant coatings using nano-powders to improve the quality of GTE under SHS conditions. *Man and Space: materials of the XVIII International young scientific-practical conf.* (Dnipro, April 6–08, 2016). Dnipro:NCAOM them. OHM. Makarova. 2016. P. 375.

57. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Kruglyak D. O. Obtaining wear-resistant protective coatings on copper alloys under conditions of self-propagating high-temperature synthesis. *Instrument making and metrology. Modern problems, development trends: materials of the II All-Ukrainian scientific-practical conference* (Lutsk, October 6–07, 2016). – Lutsk: LNTU. – 2016. – P. 37–40.

58. Sereda B. P., Kruglyak I.V., Kochneva O. V., Korovkin A .A. Obtaining wear-resistant silicon coatings for parts of agricultural machinery. *Actual problems of modern auto technologies: materials VI International scientific and technical conference young scientists and students* (Ternopol, November 16–17, 2017). Ternopol: TSTU. 2017. P. 44–45.

59. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Kruglyak D. O. Innovative technology for producing chrome-plated diffusion coatings using composite saturating charges. *Resource saving and energy efficiency of processes and equipment for pressure treatment in mechanical engineering and metallurgy: materials X International scientific and technical conference* (Kharkiv, November 21–23, 2018). Kharkiv: NTU "KhPI". 2018. P. 86–87.

60. Kruglyak I. V., Kruglyak D. O., Sereda B. P. Formation of diffusion layers of structural materials using composite saturating charges based on aluminum. *Machines and plastic deformation of metal: materials IV International scientific and technical conference* (Kamyanske, October 17–20, 2018). Kamyanske: DSTU. 2018. P. 27.

61. Sereda B., Kryglyak I., Sereda D. Advanced materials for getting heat-resistant protective coating under SHS conditions. *From idea to market: materials 10th International Conference* (China, 24–26 October 2018). China. 2018. P 171.

62. Zima I. E., Kruglyak I. V. Corrosion resistance of multicomponent siliconized coatings obtained in composite saturating charges. *Current issues of chemistry and integrated technologies: materials International scientific-practical conference dedicated to the 80th anniversary of the Department of Chemistry of KhNUMN* (Kharkiv, November 7–8, 2019). Kharkiv: KhNUMG. 2019. P. 146.

63. Kruglyak I. V., Kruglyak D. O., Sereda B. P. Investigation of heat resistance of alloy coatings obtained using composite saturating charges. *New steels and alloys and methods of their processing to increase the reliability and durability of products: materials XIV International scientific and technical conference* (Zaporizhzhia, October 8–10, 2019). Zaporizhzhia: ZNTU. 2019. P. 199–200.

64. Kruglyak I. V. Obtaining diffusion layers doped with tungsten, using composite saturating charges. *Theory, technology and machines of metal processing: materials of the International scientific and technical conference* (Kamyanske, October 8–10, 2020). Kamyanske: DSTU. 2020. P. 8.

65. Kruglyak I. V., Sereda B. P. Research of operational characteristics of diffusion layers obtained using composite saturating charges. *Instrument making and metrology. Modern problems, development trends: materials IV* All-Ukrainian scientific-practical conference (Lutsk, October 29–30, 2020). Lutsk: LNTU. 2020. P. 44–45.

66. Kruglyak I. V. Technology for the production of chrome diffusion coatings in composite charges. *Comprehensive quality assurance of technological processes and systems: materials X* International scientific-practical conference (Chernihiv, September 23–25, 2020) Chernihiv: NUChP. 2020. P.43–45.

67. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Kruglyak D. O., Sereda D. B. Thermodynamic modeling of the gas phase in obtaining titanium coatings using composite saturating charges. «*Priority directions of science and technology development*»: materials the 2nd International scientific and practical conference “Priority directions of science and technology development” (Kyiv, October 25–27, 2020) Kyiv. – 2020. – P. 331–334.

68. Kryglyak I., Sereda B., Kruglyak D., Sereda D. Formation of bored coatings using composite saturating charges. *Eurasian scientific congress: materials the 11th* International scientific and practical conference «Eurasian scientific congress» (Barcelona, 1–3 November 2020). Barcelona. 2020. P. 199–204.

69. Sereda B., Kruglyak I., Sereda D., Kruglyak D. Obtaining molybdenum diffusion coatings on structural materials using composite saturating charges. *Science and education: problems, prospects and innovations: materials the 2th* International scientific and practical conference (Kyoto 4–6 November, 2020) Kyoto, Japan. 2020. P. 117–121.

70. Kryglyak I., Sereda B., Kruglyak D., Sereda D. Research of physical and mechanical properties of diffusion coatings obtained with the use of composite saturating charges. *The world of science and innovation: materials the 4th* International scientific and practical conference (London 11–13 November, 2020) London, United Kingdom. 2020. P. 84–90.

Scientific works that additionally reflect the scientific results of the dissertation:

71. Protective coating of carbon graphite materials: patent 30444 Ukraine: MPK C25C 3/06 (2007.01). №u200712381; application 07.11.2007; published 25.02.2008. – Bulletin № 4. – 4 p.

72. Protective coating on titanium alloys: patent 44533 Ukraine: MPK (2009) C23C 14/00. № u200913317; application 07.04.2009; published. 2009. 12.10.2009. – Bulletin №19. – 4 p.

73. The composition of the protective coating of copper alloys: patent 65211 Ukraine: MPK C23C 10/28, C23C 10/06, C23C 10/38, C23C 10/48 (2006.01). №u201106517; application 24.05.2011; published 25.11.2011. Bulletin № 22.– 4 p.

74. Composition for protective coating on carbon graphite and carbon-carbon composite materials: patent 80428 Ukraine: MPK C25C3/06. № u201214424; application. 17.12.2012; published. 27.05.2013. Bulletin №10. – 3 p.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ВСТУП.....	33
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ	43
1.1 Нові аспекти отримання захисних покриттів.....	43
1.2 Аналіз сучасних методів підвищення надійності деталей машин поверхневим зміцненням.....	55
1.3 Формування зносо-корозійностійких покриттів шляхом створення наноструктурованих поверхневих шарів.....	71
1.4 Особливості процесів структуроутворення дифузійних покриттів з використанням композиційних порошкових середовищ.....	79
1.5 3D моделювання структури покриттів конструкційних матеріалів.....	89
ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 1.....	95
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	99
2.1. Методологія досліджень.....	99
2.2. Обладнання для отримання покриттів в композиційних насичуючих середовищах.....	101
2.3. Матеріали для досліджень.....	102
2.4. Методики досліджень.....	104
ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 2.....	113
РОЗДІЛ 3. ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ НАСИЧУЮЧОГО СЕРЕДОВИЩА ПРИ ФОРМУВАННІ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ	114
3.1 Загальна характеристика термодинамічного аналізу.....	114
3.2 Термодинамічне моделювання при отриманні захисних покриттів.....	122

3.3 Термодинамічні властивості композиційних насичуючих середовищ.....	158
ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 3.....	164
РОЗДІЛ 4. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ОТРИМАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПОЗИЦІЙНИХ НАСИЧУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩ.	167
4.1. Постановка математичної задачі з використанням шихт з ECD.....	167
4.2. Побудова кінцево-різностної схеми процесу насичення.....	176
4.3. Різницева апроксимація граничних умов.....	181
4.4. Чисельні розрахунки температурних полів і товщини покриття	185
ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 4.....	199
РОЗДІЛ 5. МОДЕЛЮВАННЯ ФОРМУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ НА КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ І РОЗРОБКА ЗНОСО-КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ НАСИЧУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩ.....	201
5.1 Дослідження температурних характеристик процесів насичення.....	201
5.2. Фізико-хімічні моделі отримання захисних покриттів в композиційних насичуючих середовищах.....	217
5.3. Розробка раціональних зносо-корозійностійких композиційних насичуючих середовищ.....	218
ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 5.....	242
РОЗДІЛ 6. СТРУКТУРА ТА КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ І ПРОГНОЗУВАННЯ ЇХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	244
6.1. Кінетика формування дифузійних шарів на конструкційних матеріалах з використанням композиційних насичуючих середовищ.....	244

6.2. Дослідження мікроструктури та фазового складу покриттів на сталях.....	251
6.3. Дослідження структури покриттів на вуглецевих та мідних матеріалах.....	289
6.4. Прогнозування експлуатаційних властивостей конструкційних матеріалів з використанням вокселізації мікроструктур.....	295
ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 6.....	305
РОЗДІЛ 7. ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗМІЦНЕНИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ В КОМПОЗИЦІЙНИХ НАСИЧУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩАХ І ЇХ ПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ.....	310
7.1. Мікротвердість дифузійних захисних покриттів.....	310
7.2. Залишкові напруження та адгезійна міцність.....	324
7.3. Зносостійкість захисних покриттів.....	333
7.4. Жаростійкість захисних дифузійних шарів.....	347
7.5. Корозійна стійкість захисних покриттів.....	352
7.6. Технологія отримання захисних покриттів, з використанням композиційних насичуючих середовищ.....	370
7.7. Промислова апробація та практична цінність отриманих результатів.....	381
ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 7.....	384
ВИСНОВКИ.....	390
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	395
ДОДАТКИ.....	435

ВСТУП

Актуальність теми та її доцільність обґрунтовуються необхідністю розробки нових захисних покриттів на конструкційних і технологічних матеріалах, працюючих в умовах комплексного впливу агресивних речовин.

Розвиток сучасної техніки характеризується значними вимогами до технологічного обладнання, тому виникає необхідність підвищення фізико-механічних і експлуатаційних властивостей матеріалів. Зі збільшенням вмісту легуючих елементів фізико-механічні характеристики зростають, але ймовірність крихкого руйнування підвищується, також збільшується і вартість легованого металу. В даний час, це пояснює значну зацікавленість щодо захисних шарів на конструкційних матеріалах. Застосування покриттів, перш за все обумовлено необхідними експлуатаційними властивостями. У зв'язку з прискореним розвитком техніки для підприємств чорної металургії і машинобудування України **актуальним** є надійність та довговічність деталей машин, їх висока якість і ефективність роботи, економія металу, боротьба з корозією та зносом. Рішення цих проблем перш за все пов'язане із зміцненням поверхневого шару деталей. В дисертації запропонована технологія отримання дифузійних шарів із застосуванням композиційних насичуючих середовищ (КНС), що ґрунтується на використанні внутрішніх джерел тепла порошкової шихти. Характерні риси технології: використання більш дешевої внутрішньої хімічної енергії взаємодії реагентів (ECD), замість зовнішньої електричної, простота й низька вартість устаткування, збільшення продуктивності праці, що в цілому призводить до зниження собівартості продукції. Розробка нових захисних покриттів конструкційних і технологічних матеріалів, встановлення закономірностей зв'язку між показниками різних властивостей матеріалів, фізичні та фізико-хімічні явища в об'ємі та на поверхні деталей й вузлів з різних матеріалів в процесі експлуатації є **актуальною** проблемою наукових досліджень з матеріало-

знавства. Дослідження, які виконані в дисертації регламентовані паспортом спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота відповідає пріоритетному напрямку «Нові речовини і матеріали» відповідно до Закону України № 2519-IV від 09.10.2010 р. «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» та пріоритетному напрямку розвитку науки і техніки України «Створення та застосування технологій отримання, зварювання, з'єднання та обробки конструкційних, функціональних і композиційних матеріалів», затвердженому постановою Кабінету Міністрів України № 942 від 07.09.2011 р. Дисертаційна робота виконана на кафедрі автомобілів та автомобільного господарства Дніпровського державного технічного університету. Дослідження проводилися за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт: «Отримання захисних покриттів на вуглеграфітових матеріалах в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу для деталей аерокосмічної техніки» (№ ДР 0109U000648); «Отримання жароміцних сплавів на інтерметалідній основі в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу» (№ ДР 0111U002176); «Поверхнєве зміцнення титанових сплавів деталей газотурбінних двигунів в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу» (№ ДР 0113U002049); «Розробка технології та організації промислового виробництва композиційних матеріалів, стійких в умовах дії високих температур та агресивних середовищ, для авіаційної та космічної техніки» (№ ДР 0115U004839); «Створення і дослідження ефективних способів зміцнення поверхневих шарів деталей автомобілів, дослідження впливу автотранспорту на навколишнє середовище» (№ ДР 019U003603). Дослідження також проводилися за госпдоговірними тематиками за підтримки підприємств ПрАТ «Запоріжжкокс» і ПрАТ «Южкокс» за темами: «Отримання алітованих покриттів на конструкційних матеріалах, працюючих в умовах коксохімічного виробництва ПрАТ «Запоріжжкокс»

(№ ДР 0119U000256); «Дослідження експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів з алітованими покриттями, працюючими в умовах ПрАТ «Запоріжжкокс» (№ ДР 0119U000256); «Дослідження експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів з титаноалітованими покриттями, працюючими в умовах ПрАТ «Южкокс» (№ ДР 0120U105805). У вищезазначених роботах здобувач брала безпосередню участь, як виконавець та використовувала отримані результати у дисертації.

Мета дослідження. Створення науково-прикладних засад отримання захисних дифузійних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ і встановлення закономірностей формування структури та властивостей матеріалів, що дозволяють забезпечувати високий рівень експлуатаційних характеристик деталей.

Завдання дослідження:

– провести літературний аналіз щодо визначення проблем і напрямів розвитку технологій формування захисних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ. Встановити чинники, які впливають на параметри поверхневого зміцнення деталей та можуть бути використані для моделювання та прогнозування експлуатаційних властивостей конструкційних матеріалів;

– розробити методологію проведення досліджень, що базується на аналізі та узагальненні основних факторів, які впливають на збільшення експлуатаційних властивостей виробів, що працюють в умовах комплексного впливу агресивних речовин;

– провести термодинамічне моделювання з використанням комплексного аналізу газового середовища та розрахунків адіабатичних температур, визначити максимальну температуру процесу та оцінити найбільшу ймовірність термохімічних перетворень в оксидних і безоксидних системах;

– на основі математичного моделювання вирішити сполучену нелінійну двомірну задачу теорії ЕСД, яка включає рівняння теплопереносу,

кінетики реакцій у хвилі ECD і задачу теорії дифузії в нестационарному тепловому полі;

– дослідити термокінетичні закономірності КНС, що дозволить провести моделювання та аналіз температурних характеристик процесу насичення. Розробити фізико-хімічні моделі формування захисних покриттів і провести математичне планування експериментів по розробці раціональних композиційних насичуючих середовищ;

– визначити кількість газотранспортного агенту в КНС і встановити кінетичні залежності впливу температури та часу формування захисного покриття, провести 3D моделювання металографічних структур;

– на основі розроблених комплексних підходів прогнозування структуроутворення та властивостей встановити фазовий склад захисних покриттів, провести комплексну тривимірну реконструкцію структур дифузійних шарів з метою подальшого прогнозування експлуатаційних властивостей конструкційних матеріалів;

– розробити новий комплексний підхід дослідження мікротвердості, встановити характерні поля, що враховують співвідношення основних насичуючих компонентів КНС, дослідити розподіл залишкових напружень по товщині захисного покриття;

– встановити чинники та виконати оцінку характеру залежності зносостійкості при випробуваннях в умовах тертя-ковзання та ударно-динамічного навантаження;

– на підставі теоретичних і експериментальних досліджень отримати залежності корозійної стійкості захисних покриттів в агресивних середовищах коксохімічного виробництва;

– розробити технологію отримання захисних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ, провести промислові випробування розробок і оцінити їх ефективність.

Об'єкт дослідження – захисні дифузійні шари, отримані з використанням композиційних насичуючих середовищ.

Предмет дослідження – процес поверхневого зміцнення конструкційних матеріалів з використанням композиційних насичуючих середовищ.

Методи дослідження. Методологічною основою дисертаційної роботи є узагальнення та аналіз відомих наукових результатів щодо поверхневого зміцнення деталей, працюючих в агресивних умовах коксохімічного виробництва, комплексне поєднання теоретичних і експериментальних досліджень та використання системного аналізу. Розроблено нові підходи щодо оцінки процесів структуроутворення, засновані на комп'ютерному аналізі цифрових 2D і 3D зображень металографічних структур. Досліджено за стандартними методиками мікротвердість, жаростійкість, корозійну стійкість, зносостійкість, залишкові напруження, адгезійну міцність. Проведено математичне планування експериментів з розробки раціональних складів композиційних насичуючих середовищ. Досліджено структури та фазовий склад покриттів з використанням оптичної та електронної мікроскопії. Теоретичні дослідження розробляли на основі фундаментальних положень матеріалознавства. Математичне моделювання, теоретичні дослідження та обробка результатів виконані з використанням програмного забезпечення Microsoft Excel, StatSoft Statistica, Toup View 3.7 for Digital Camera, 3D пакет Blender Foundation зі спеціальним алгоритмом voxel creation and design, MATLAB 10.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в розвитку науково-технологічних основ керування процесами структуроутворення при дифузійному насиченні конструкційних матеріалів з використанням термохімічного синтезу елементів. Основні положення, що характеризують наукову новизну, полягають у твердженнях:

1. Вперше розроблено та сформульовано теоретичні фізико-хімічні положення формування функціональних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ, які полягають в термохімічному поєднанні елементів в єдину складову композицію, де головним чинником виступає вид композиційних сполук на базі оксидних систем з V_2O_5 , MoO_3 ,

V_2O_3 , WO_3 і безоксидних систем з Al, V, Ti, Mo, B, W з 5...6% мас. газотранспортного агента: NH_4Cl , I_2 , AlF_3 , NH_4F . При цьому використовуються внутрішні термохімічні джерела тепла енергетичної складової дифузії (ECD). Це розширює можливості створення конструкційних матеріалів, працюючих в умовах комплексного впливу агресивних речовин коксохімічного виробництва за рахунок підвищеної концентрації хрому на 5...27%, алюмінію на 8...19 %.

2. Вперше встановлено термодинамічні закономірності температури самозаймання (650...770 °C) і максимальної температури (940...1300 °C) від вмісту ECD (16...25% мас.) при формуванні дифузійних шарів. Отримані математичні залежності описуються поліномом другого порядку і дають змогу прогнозувати товщину захисних покриттів на конструкційних матеріалах при використанні порошкових композиційних насичуючих середовищ.

3. Вперше встановлено, що в умовах термохімічної взаємодії компонентів формуються багатофазні дифузійні шари: Fe_2Al_5 , Fe_3Al , $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, FeCr , Al_2Cr_3 , CrAl_2 , V_2C , VC , TiC , Mo_2C , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{C}$, $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{B}$, FeB , $\text{Fe}_3(\text{CB})$, $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$, Fe_7W_6 з виділенням надлишкових зміцнюючих фаз на основі інтерметалідних сполук TiAl , Cr_2Ti , Fe_7W_6 , що дозволяє підвищити показники зносостійкості матеріалів.

4. Отримала подальший розвиток фізико-хімічна модель процесу формування дифузійних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ, яка враховує склад основних галогенідів насичуючого середовища: AlCl , AlCl_2 , AlI , AlI_2 , CrCl , CrCl_2 , CrCl_3 , CrI , CrI_2 , CrI_3 , VCl , VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 , CrF , CrF_2 , CrF_3 , TiF , TiF_2 , TiF_3 , TiF_4 , TiI , TiI_2 , TiI_4 , MoCl , MoCl_2 , MoCl_3 , MoCl_4 , MoI , MoI_2 , MoI_3 , MoI_4 , AlF , AlF_2 , BF , BF_2 , WF_2 , WF_3 , WF_4 , WI_2 , WI_3 , I_4 , структуру та фазовий склад дифузійних шарів, температурно-часові параметри процесу насичення – 1...2,5 години.

5. На основі теоретичних і експериментальних досліджень отримано нові закономірності впливу Al, V, Ti, Mo, B, W (12...35% мас.) – для безоксидних систем КНС №1 і V_2O_5 , MoO_3 , B_2O_3 , WO_3 (20...35% мас.) – для

оксидних систем КНС №2 на зносо-корозійні властивості конструкційних матеріалів.

6. Запропоновано та реалізовано принципово новий підхід щодо прогнозування експлуатаційних властивостей з використанням приведених воксельних кольорів оцінки 3D структур: пористості, фазового складу, карбідних фаз, характеру розподілу насичуючих елементів в захисних дифузійних шарах з використанням оксидних і безоксидних систем.

7. Вперше отримано нові експериментальні дані та встановлено закономірності впливу складу композиційних насичуючих середовищ, що леговані хромом (15% мас.), алюмінієм (12...25% мас.), титаном (18% мас.), ванадієм (22% мас.), молібденом (32% мас.), бором (12% мас.), вольфрамом (35% мас.) на експлуатаційні властивості дифузійних шарів, що дає можливість збільшити відносну зносостійкість конструкційних матеріалів на 15...40%, корозійну стійкість на 18...35% і жаростійкість на 22...30% у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах. Залежність зносостійкості від часу випробувань описується поліномом п'ятого порядку, а корозійна стійкість у 20% водних розчинах HCl, H₂SO₄, HNO₃ – поліномом четвертого порядку.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що отримано нові результати моделювання, прогнозування структури, фазового складу покриттів і їх експлуатаційних властивостей. Розроблено інноваційні технології, що дозволили забезпечити підвищення зносо-корозійної стійкості захисних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ.

Здійснено промислову апробацію та впроваджено технологію отримання захисних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ. В умовах ПрАТ «Южжокс» зміцнено ковпачки бензольної та сірко-вуглецевої колони, форсунки колектору вежі гасіння, форсунки бензольного скрубера, форсунки скрубера уловлювання сірководню цеху уловлювання. Здійснено промислову апробацію технології отримання захисних шарів з використанням КНС на ПрАТ «Южжокс», «Полтавському

ГЗК», ТОВ «Придніпровський механічний завод» і ТОВ «Верхньодніпровський авторемонтний завод» з очікуваним річним економічним ефектом від впровадження нових технологій 2 060 000 грн. Нові композиційні насичуючі середовища для зміцнення поверхні конструкційних матеріалів захищені 4 патентами України.

Особистий внесок здобувача. Основні наукові положення, які одержані в роботі, отримані автором особисто. Автору належить постановка завдань, обґрунтування мети, планування та проведення досліджень, моделювання та аналіз теоретичних, експериментальних результатів, узагальнення відомих і отриманих даних. У наукових публікаціях і у співавторстві особистий внесок здобувача складає від 35 до 100%, що включає теоретичні, експериментальні дослідження, промислові випробування та впровадження. Теоретичні та експериментальні результати досліджень, що виносяться на захист, одержані самостійно та викладені у роботах [1–74]. У наукових дослідженнях, що опубліковані у співавторстві, автору належать такі результати: визначення особливостей процесів структуроутворення дифузійних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ [1–3, 26, 29–38, 59, 60, 64–68, 70–74]; методологія та методика проведення досліджень [1–3, 5, 17, 18, 27, 47]; термодинамічне моделювання газового середовища [4, 7, 19, 21, 22, 25, 36, 37, 51, 67, 68]; моделювання формування дифузійних шарів [18, 19, 22, 25, 26, 31, 33, 35, 37, 38, 40, 46, 49, 50, 54]; визначення структури та фазового складу покриттів [1–3, 14, 24, 39, 41, 50, 54, 55, 66, 70]; дослідження: формування інтерметалідних фаз [6, 11, 13, 16, 41, 42, 48–50], зносостійкості покриттів [1, 2, 12, 14, 27, 39, 56–58], корозійної стійкості захисних покриттів [1, 2, 23, 28, 34, 45, 47, 52, 62, 72], жаростійкості покриттів [1, 2, 15, 17, 20, 55, 63], експлуатаційних властивостей захисних покриттів, працюючих в умовах коксохімічного виробництва [2, 21, 23, 24, 28, 34, 52, 53]; визначення структури та фазового складу покриттів при зміцненні: мідних сплавів [8–10, 13, 16, 21, 42, 44, 45, 69, 73], ВВКМ [1, 5, 15, 55, 61, 71, 74].

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати теоретичних і експериментальних досліджень дисертаційної роботи доповідалися, обговорювалися та отримали позитивні відгуки на науково-технічних конференціях: Міжнародній конференції «Materials Science & Technology (MS&T)» (USA, Pittsburgh, 2008 p., 2012 p., 2017 p., Houston, 2010 p., Columbus, 2011 p., Portland, 2019 p.), Всеукраїнській науково-практичній конференції «Приладобудування та метрологія. Сучасні проблеми, тенденції розвитку» (Луцьк, 2016, 2018, 2020 pp.), IV Міжнародній науково-технічній конференції «Машини і пластична деформація металу» (Кам'янське, 2018 p.), X Міжнародній науково-технічній конференції «Ресурсозбереження та енергоефективність процесів і обладнання обробки тиском у машинобудуванні та металургії» (Харків, 2018 p.), X Міжнародній конференції «From idea to market» (Ninghai, China, 2018 p.), XIV Міжнародній науково-технічній конференції «Нові сталі та сплави і методи їх обробки для підвищення надійності та довговічності виробів» (Запоріжжя, 2019 p.), VII Міжнародній науково-практичній конференції «Science, society, education: topical issues and development prospects» (Харків, 2020 p.), X Міжнародній науково-практичній конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (Чернігів, 2020 p.), Міжнародній науково-технічній конференції «Теорія, технологія та машини обробки металів» (Кам'янське, 2020 p.), II Міжнародній конференції «Priority directions of science and technology development» (Київ, 2020 p.), XI Міжнародній конференції «Eurasian scientific congress» (Spain, Barselona, 2020 p.), II Міжнародній конференції «Science and education: problems, prospects and innovations» (Japan, Кіото, 2020 p.), IV Міжнародній конференції «The world of science and innovation» (UK, London, 2020 p.).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 74 науково-технічних праці, в тому числі: 3 монографії, 34 статті у наукових фахових виданнях України, 15 статей у закордонних виданнях, що індексуються наукометричною базою даних SCOPUS, 1 стаття у закордонному науково-

технічному виданні, 17 публікацій у матеріалах і працях конференцій, отримано 4 патенти України. Індекс Гірша (h-index) $h = 5$ SCOPUS.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел і 10 додатків. Повний обсяг роботи складає 457 сторінок, у тому числі основного тексту 307 сторінок. Робота ілюстрована 187 рисунками, наведено 59 таблиць. Перелік використаних літературних джерел складається із 390 найменувань на 40 сторінках.

Автор глибоко вдячна своєму науковому консультанту – завідувачу кафедри АГГ ДДТУ, доктору технічних наук, професору Середі Борису Петровичу за постійну увагу, щире підтримку і неоціненну допомогу в написанні дисертаційної роботи; д.т.н., с.н.с. Хіні Борису Борисовичу відділу високого тиску і спеціальних сплавів ДНУ «Фізико-технічний інститут НАН Беларусі, за значну участь в розробці моделювання, а також усім колегам ДДТУ, ПАТ «ЗАПОРІЖСТАЛЬ», ПрАТ «ЕМЗ» «ДНІПРОСПЕЦСТАЛЬ» ім. А.М. Кузьміна, ПрАТ «ЮЖКОКС», ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС», ДП «УХІН» хто допомагав мені при проведенні досліджень.

РОЗДІЛ 1.

СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ

1.1. Нові аспекти отримання захисних покриттів

Розвиток сучасної техніки характеризується підвищеними вимогами, тому виникає необхідність підвищення фізико-механічних і експлуатаційних властивостей матеріалів [1–3]. Зі збільшенням вмісту легуючих елементів фізико-механічні характеристики: міцність, твердість, зносостійкість зростають, але ймовірність крихкого руйнування підвищується, також збільшується і вартість легованого металу. В даний час, це пояснює підвищену зацікавленість до покриттів. Необхідність застосування покриття, перш за все обумовлена високими експлуатаційними властивостями. Ефективний метод впливу на робочі поверхні деталей машин – отримання захисних покриттів хіміко-термічною обробкою (ХТО). Після її проведення на експлуатаційних поверхнях отримують дифузійні шари високої якості, які далі переходять в основний матеріал, що є позитивним з точки зору міцності та стійкості. Ідея створення на їх поверхні дифузійної зони з специфічним хімічним складом привертає увагу фахівців, передусім завдяки своїй раціональності. Саме на поверхні виробів зароджуються тріщини – передвісники руйнування, виникають максимальні напруження, як реакція на експлуатаційні навантаження, спостерігаються явища інтенсивного зносу при терті об виріб [4–8]. Помітним кроком у напрямі інтенсифікації процесу ХТО стало застосування розплавів солей. Подальші дослідження показали ефективність електричного нагрівання при ХТО щодо обробки в постійних і високочастотних електромагнітних полях. Особливо підвищені показники були отримані при нагріванні струмом високої частоти виробів з поверхневим нанесенням насичуючих паст. Тривалість обробки в цьому

випадку скоротилася до десятків хвилин. Дуже цікавим напрямом в розвитку ХТО стала ідея електро хіміко-термічної обробки в електролітах, які містять легуючий елемент. Прискорення процесів дифузійного насичення пояснювалося утворенням мікродуг у паровій оболонці, що виникає навколо виробу, який нагрівається в електроліті за рахунок пропускання електричного струму. Найбільш фундаментальною роботою в цьому напрямі є монографія П.Н. Белкіна, що узагальнила досвід ХТО в електролітах, отриманий впродовж останніх десятиліть, включаючи і оригінальні результати автора [8].

Авторами [4] запропонована схема ХТО, яка не передбачає герметизації контейнеру, його вакуумування або заповнення аргоном, а також збудження механічних коливань контейнеру та виробу. Крім того, використовується насичуюче середовище, що зазнає екзотермічну реакцію при нагріванні та займанні. В якості такого середовища обрано порошок кам'яного вугілля, яке грає роль джерела атомарного вуглецю, мікродугоутворюючого середовища та має значний тепловий ефект при горінні. Крім того, для локалізації процесу насичення заданої ділянки поверхні виробу схема обробки передбачає мінімальне співвідношення площ електродів і виробу (10:1), це дозволяє на порядок збільшити щільність струму на ділянці оброблювальної поверхні, що підлягає насиченню. Для отримання рівномірної глибини цементованого шару потрібно мати у своєму розпорядженні зміцнюючу поверхню еквідистантно щодо стінок контейнеру, в іншому випадку ділянки поверхні, розташовані ближче до стінок контейнера прогриваються раніше і до більш високої температури та мають велику глибину цементованого шару. Спосіб мікродугової ХТО має ряд істотних переваг у порівнянні з аналогами та дозволяє впродовж декількох хвилин сформувати дифузійний шар глибиною, співмірною з традиційними способами ХТО. Для реалізації цього способу не потрібно складне устаткування, що дозволяє створювати дифузійні шари на великогабаритних виробках і локалізувати зміцнення по глибині та геометрії в заданих межах шляхом зміни форми та розмірів контрелектроду. Витрата порошкового

матеріалу в цій технології може бути зведена до мінімуму, оскільки, основний процес насичення протікає в незначному об'ємі порошку, безпосередньо прилеглому до зміцнюючої поверхні.

Існуючі методи ХТО [7] можна поділити на чотири основні групи (рис. 1.1): насичення в твердих, рідких, газових середовищах і в плазмі. Особливості кожного методу обумовлені агрегатним станом насичуючого середовища та властивостями речовин-компонентів. При ХТО використовують різні за природою та швидкістю способи нагрівання: традиційне (повільне) пічне нагрівання, інтенсивне (швидкісне) електронагрівання (індукційний, електроконтактний та ін.), нагрівання концентрованими потоками енергії (наприклад, промінем лазеру). Вибір режиму нагрівання виконують з урахуванням теплових властивостей насичуючого матеріалу, конфігурації виробів та інших факторів. Весь технологічний цикл ХТО в твердих і рідких середовищах, в обмазках можна проводити в окислювальній та контрольованій атмосферах або у вакуумі. При термічній та хіміко-термічній обробці використовують контрольовані атмосфери, які поділяють на нейтральні, захисні та спеціальні (насичуючі).

Широке промислове застосування отримали лише традиційні процеси насичення: азотування, цементація, нітроцементація, ціанування. Цинкування, алітування, борування, хромування, силіціювання застосовують значно менше. Найбільш ефективні антикорозійні, ерозійностійкі, жаростійкі та інші багатоконпонентні дифузійні шари ще не знайшли широкого промислового застосування [9]. В той же час, саме новим і, як правило, багатоконпонентним дифузійним покриттям належить майбутнє. З одного боку, це обумовлено все зростаючим дефіцитом спеціальних сталей та сплавів; з іншого – традиційні процеси ХТО, що не забезпечують тих вимог щодо властивостей, які пред'являються промисловістю до виробів, працюючих в особливо екстримальних умовах експлуатації. Хіміко-термічною обробкою виробам можна надати такий комплекс експлуатаційних властивостей, досягнення якого об'ємним легуванням або не

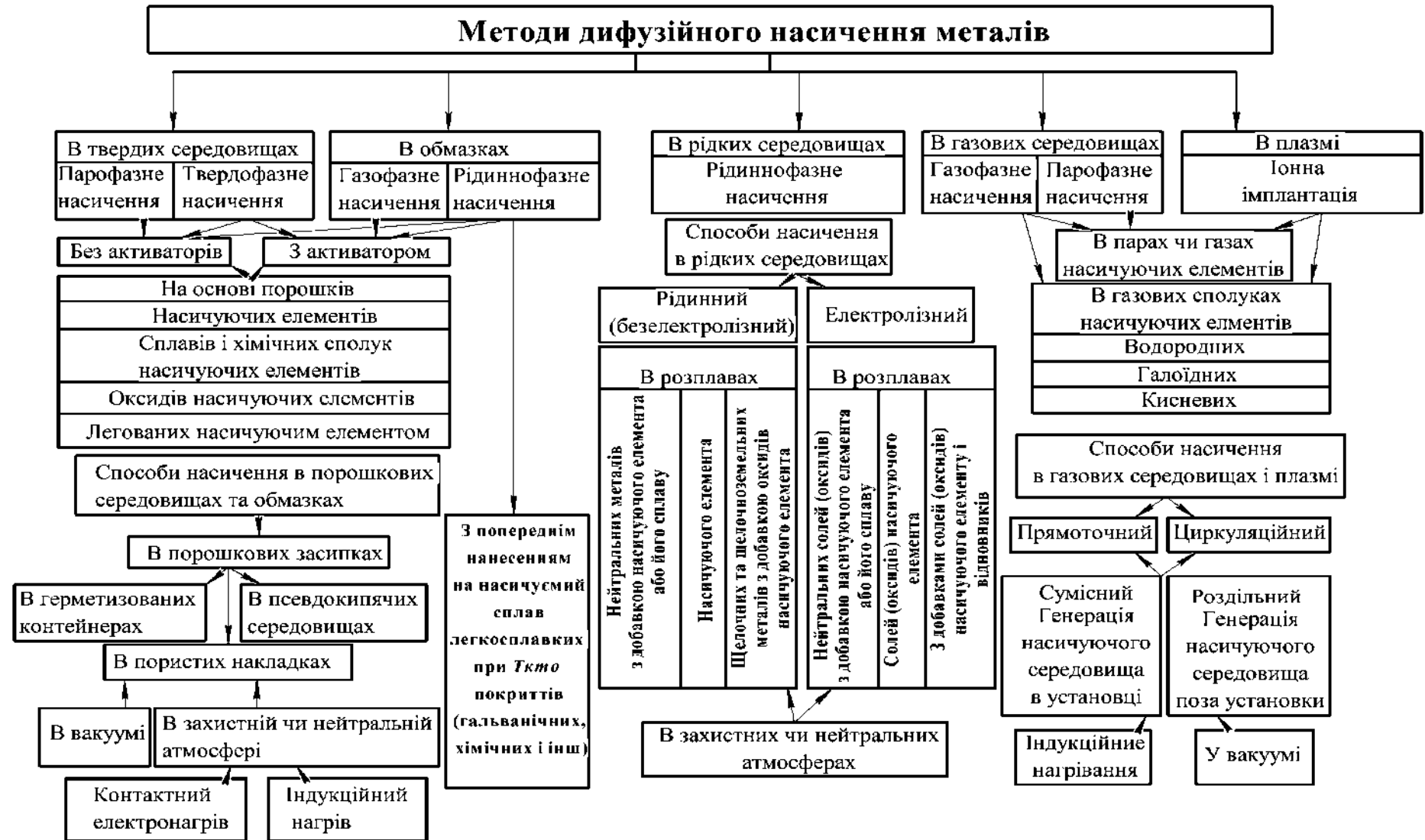


Рисунок 1.1 – Класифікація методів і способів дифузійного насичення металів і сплавів за агрегатним станом і фізико-хімічної природі основних компонентів насичуючих середовищ [7]

можливо, або економічно не вигідно. Тільки у подвійних системах 53 метали (виключаючи 14 лантаноїдів і 13 актиноїдів) утворюються з іншими елементами 2500 хімічних сполук і більше 3300 твердих розчинів. Якщо до цього додати можливість насичення кожного металу двома, трьома та більше елементами одночасно, то кількість можливих процесів ХТО стає величезною, а властивості дифузійних шарів практично невичерпними. Не існує нині й чітко сформульованої загальної теорії ХТО, що дозволяє кількісно інтерпретувати результати насичення (фазовий залишок, структуру та властивості шару), виходячи з відомих початкових технологічних передумов (складу насичуючого середовища та оброблюваного сплаву, тиску в реакційному просторі, температури, часу процесу і т.д.). На практиці ж нині використовуються (навіть враховуючи лише експериментальні розробки) декілька десятків процесів дифузійного насичення. Для зміцнення робочих поверхонь деталей пар тертя розроблено новий комплексний метод зміцнення поверхонь деталей машин [10], який складається з хімічного осадження й дифузійного хромотитанування. Формується композитна будова зміцненого шару значних товщин і твердості, що забезпечує високу зносостійкість деталей зміцнених даним методом. Для швидкозношувальних деталей машин перспективним є поєднання двох або більше методів хіміко-термічної обробки [11, 12]. Така комплексна обробка в поєднанні з визначеними режимами дозволяє отримувати зміцнені поверхневі дифузійні шари значної твердості та невисокої крихкості, які добре працюватимуть в жорстких експлуатаційних умовах [13].

Використання ж кількох методів технологічного впливу оброблюваної поверхні дозволяє обрати оптимальні режими для забезпечення переваг вищезазначених методів. У літературі [14,15] зустрічаються поєднання декількох способів ХТО, які можуть виконуватися як по чергово, так і одночасно. Такий підхід до застосування способів ХТО, виду та режимів обробки дозволяє отримувати зміцнені поверхневі шари необхідних характеристик. Дослідники, що застосовували зміцнення деталей машин і

інструментів методами хіміко-темічної обробки, насиченням поверхневих шарів двома та більше компонентами відзначають позитивні властивості, що їх набувають об'єкти зміцнення [12–15]. Більшість вчених вказують на набуття одночасних властивостей високої твердості та пластичності, що є неможливим при однокомпонентному дифузійному насиченні. Особливо цінним (перспективним) способом ХТО є сумісне дифузійне насичення поверхні хромом і титаном, що дозволить отримувати зміцнені шари високої твердості та корозійної стійкості. Проводяться дослідження [16] з нанесення двокомпонентних покриттів (хрому та титану) і додатково однокомпонентним (хромом) способом ХТО. Провівши дослідження зразків, покритих карбідами хрому і титану (Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , TiC) загальною товщиною 12...18 мкм, автори дійшли таких висновків: покриття, які складаються із карбідів стехіометричного складу Cr_7C_3 мають підвищену крихкість. Одночасне дифузійне насичення поверхонь сталей хромом і титаном супроводжується утворенням у покритті, поряд з карбідами хрому, карбідів титану, що забезпечує значне підвищення твердості карбідного шару. А збільшення об'єму в поверхневому шарі покриття зміцнюючої фази TiC призводить до зниження гранично допустимого робочого тиску на зразок, і, відповідно, зносостійкості. Найбільшу зносостійкість у досліджених авторами умовах мають покриття на основі карбіду хрому стехіометричного складу Cr_{23}C_6 . Для покриття базових граней з метою підвищення зносостійкості складаних різців застосовують композитні матеріали на основі епоксиполіефірних смол [17]. Завдяки такому виду поверхневої обробки площа дотику в пластині з покриттям у 1,4...1,6 рази більша, ніж у пластин без покриття. В результаті цього зносостійкість різців з композитним покриттям збільшилась в 1,3...1,4 рази у порівнянні із різцями, що випускаються серійно.

Для виготовлення та відновлення спрацьованих поверхонь деталей запропоновано комплексний метод [18], при якому формується композитна будова зміцненого шару з якісними фізико-механічними характеристиками, низькою шорсткістю та високою точністю. Розвиток комбінованих

зміцнюючих методів розвивається в декількох основних напрямках. У деяких джерелах [19] обробку, що здійснюється одночасно та послідовно декількома методами називають комплексною. Також, з точки зору Ю.Н. Дроздова комбіновані методи можуть представляти, як поєднання двох або більше відомих методів в одному технологічному процесі, так і послідовне застосування кожного з них окремо [20]. Найпоширенішими, завдяки простоті реалізації в промислових умовах, є поєднання способу ХТО з наступною термічною обробкою. Автори [21] після хіміко-термічної обробки отриманих різноманітними способами: науглецьовування, азотування, борування та хромування, проводили термообробку, яка визначається конкретно для кожного виду ХТО. Проводяться дослідження [22] щодо створення комбінованого методу формування потрібного складу та структури покриттів на поверхні конструкційних, інструментальних, залізобуглецевих і спеціальних сплавів багатофункціонального призначення з заданим градієнтом фізико-хімічних і механічних властивостей, методом ХТО композитних електролітичних покриттів (КЕП) або їхнього евтектичного оплавлення. Автори [23] рекомендують для розробки високоефективних технологій, що підвищують надійність та довговічність машин і механізмів використовувати концентровані джерела енергії. Основними факторами виступає стан поверхні, що визначає властивості поверхонь деталей та вузлів, що є вирішальним фактором при зростанні конкуренції та нарощуванні виробництва. Процес зміни стану і властивостей поверхні авторами названо «інженерією поверхні», суть якої полягає у «розробці теорії науково обґрунтованого визначення форми робочих поверхонь, їхніх геометричних параметрів і фізико-хімічних властивостей, що забезпечують економічно доцільну довговічність та безвідмовність деталей машин і інструменту, а також технологічного створення таких поверхонь. Недоліками такого виду зміцнення є складність визначення оптимальних режимів поверхневого зміцнення конструктивними параметрами, що потребує значних витрат часу та матеріалів, а також

наявністю вартісного обладнання. Автори [24] піднімають проблему підвищення надійності та довговічності сучасних механізмів і машин шляхом нанесення хромових покриттів вакуумним способом на сталях і силумінах, а також корозійно-електрохімічного дослідження такого захисного покриття. Отримані результати дозволяють замінити електролітичні хромові покриття на вакуумні ферохромові товщиною 30...60 мкм, отриманих на дешевих сталях. Недоліком даного способу є потреба у спеціальному обладнанні, кваліфікованому персоналі та отримання покриттів невеликих товщин. Інші автори [25] звертають увагу на проблему обмеженості технологічних методів зміцнення та відновлення робочих поверхонь деталей машин, що застосовуються. Особливо гостро стоїть проблема підвищення ресурсу відновлюваних деталей. Відповідно пропонується застосовувати газотермічне напилення, як технологічний метод зміцнення зношених деталей, але використовуючи при цьому недефіцитні та некоштовні порошкові матеріали: марганець та хромові порошки замість нікелевих. Створюються композитні зміцнюючі покриття [26] шляхом нанесення покриттів на основі хрому з гальванічної ванни, що включають в собі новий клас синтетичних алмазних порошоків, отриманих в процесі детонації бризантних вибухових речовин з від'ємним кисневим балансом – ультрадисперсні алмази. Частинки таких алмазів виділяються з суміші продуктів вибуху кисневої обробки при підвищеній температурі та тиску, мають округлу форму без вираженої кристалічної огранки та фрактальну структуру агрегатів.

Перспективними є дослідження [27], що дозволяють збільшити товщину карбідних покриттів, знизити температуру та час їх формування. На зміцнюючу поверхню деталі наносять хімічним способом нікельфосфорне або кобальтфосфорне покриття, потім виконують нагрівання оброблюваних деталей при 800...1000 °С протягом 1...6 годин в порошкових насичуючих сумішах (хромування, хромоалітування та ін.). Отримують карбідні шари товщиною 70...80 мкм, а без попереднього осадження товщина шарів не

перевищує 20...25 мкм. На увагу заслуговує дослідження [28] з формування на поверхнях деталей машин карбідних покриттів з попереднім цинкуванням. Експериментальним шляхом встановлено, що попереднє цинкування сталей в 1,3...11 рази збільшує швидкість формування карбідних покриттів. Можливо в досить широких межах регулювати будову таких покриттів, а саме: змінювати співвідношення в них карбідів і α -фази, що дає можливість активно впливати на їхні властивості: крихкість, твердість, зносостійкість та міцність зв'язку з основою. Попереднє цинкування реалізується способами ХТО (зі швидкістю не вище 90 град./хв.), або гальванічного цинкування сталей. Основну роль в інтенсивному масопереносі хрому при низьких температурах (до 700 °С) відіграє рідкометалева фаза (РМ-фаза). Утворюється системи мікрокапілярів або пор, які поєднуються між собою та з поверхнею. По цих порах випаровується цинк. Полегшується доставка хрому в найвіддаленіші ділянки шару, завдяки проникненню газової фази по капілярах у глибину шару. Підвищення температури призводить до процесів карбідоутворення, сприяє збільшенню вмісту в шарі хрому та зменшенню в ньому концентрації цинку. Процес карбідоутворення для сталі 45 починається з 800 °С і при збільшенні температури до 950...1100 °С супроводжується збільшенням кількості карбідної фази в шарі. Процес карбідоутворення супроводжується одночасним процесом «заліковування» мікрокапілярів до повного їх зникнення. Завдяки даному методу, варіюючи температуру та час процесу хромування, можна в досить широких межах змінювати співвідношення карбідів і α -фази (від 62 до 98% карбідів і від 2 до 38% α -фази), що робить метод досить універсальним.

Широкого застосування набув метод нанесення композитних електролітичних покриттів [29], що дає змогу формувати покриття як із чистих компонент, так із домішками порошків неметалевих матеріалів (карбіди, силіциди, бориди, оксиди та ін.). Такі покриття, нанесені осадженням на робочу поверхню деталі, мають недостатню адгезію та суттєву пористість, що спонукає до додаткових технологічних операцій з

метою усунення цих недоліків. Це оплавлення, обробка лазером, дифузійне насичення та інше. Різні методи обробки нанесених покриттів є ефективними в кожному конкретному випадку в залежності від природи та структури покриття. Дослідженню піддавались композитні електролітичні покриття Ni–Mo, Ni–B₄C і Ni–TiC після дифузійного насичення хромом в порошкових сумішах. Цим самим переслідувалась мета підвищити зносостійкість поверхневих шарів покриття, густину, композитні електролітичні покриття (КЕП) та адгезію його на сталі 12ХІ8Н10Т. Дифузійне хромування проводилось при температурі 1100 °С з різним часом витримка, а випробування на тертя здійснювалось на машині СМЦ-2 при різних навантаженнях, швидкостях і часі випробувань. Найвищій зносостійкості відповідає покриття не з найвищою мікротвердістю (Ni–TiC) [30]. Досліджено [31] структурно-енергетичну модель зношування – зносостійкість покриттів при однакових умовах і виді зношування залежить не лише від твердості матеріалу, але й від структури покриття. Збільшення твердості покриття можна домогтися формуванням у покритті твердих фаз (карбіди, бориди, оксиди), але для суттєвого збільшення зносостійкості ці фази повинні бути надійно закріплені в металевій основі покриття.

Напрямами розробки сучасних технологій поверхневого зміцнення є синтез комбінованих методів нанесення покриттів на сталеві вироби [32]. В своїх наукових працях автори М.В. Кіндрачук, С.А. Клименко, В.Ф. Лабунець, В.Г. Хижняк та інші досліджували властивості та доцільність використання дискретних, багатошарових і комбінованих покриттів на різних типах сталей, а також встановили, що впливати на зносостійкість і працездатність захисних покриттів можливо за рахунок складу, методу нанесення, тощо. Практично всі методи нанесення покриттів можна використовувати в поєднанні один з одним [33, 34]. Комбіновані методи зміцнення дозволяють підвищити стійкість до крихкого руйнування, збільшити пластичність, міцність, твердість, зносостійкість, теплостійкість, абразивну та адгезійну стійкість. В роботах [34] показана ефективність

застосування комбінованої обробки шляхом нанесення покриття іонно-плазмовим методом (конденсації з іонним бомбардуванням) і попередньою ХТО (іонне азотування) для швидкорізальних сталей та лазерної обробки з наступним нанесення покриттів – попередня лазерна обробка гальмує процеси знеміцнення задньої поверхні різального інструменту, а лазерна обробка після нанесення покриття підвищує його мікротвердість і тріщиностійкість та зміцнює адгезійну стійкість з інструментальною основою. На даний час знайшли широке розповсюдження багат шарові покриття, які забезпечують покращення показників зносостійкості та поєднують необхідні характеристики – в'язкість, твердість, міцність, низький коефіцієнт тертя, теплостійкість, покращують адгезію і сприяють регулюванню залишкових напружень [35]. Нанесенням багат шарових покриттів можливо забезпечити надзвичайно важливі функції, пов'язані з підвищенням опору втомному руйнуванню при впливі циклічних термомеханічних напружень, які призводять до формування та розвитку втомних тріщин; формування належних за рівнем і знаком залишкових напружень; гальмуванням (блокуванням) теплових потоків від фрикційних джерел тепла в інструмент і оброблювану поверхню, а також інтердифузії.

Найбільш поширеними та добре зарекомендованими методами нанесення дифузійних покриттів є хіміко-термічна обробка, за допомогою якої можливо отримати необхідні фізико-механічні та триботехнічні властивості сталі. Здійснення ХТО засновано на явищі дифузії атомів легуючих елементів в поверхневій шарі сталевих виробів. У результаті цього в поверхневому шарі виникають хімічні сполуки основного металу з легуючими елементами (карбіди, нітриди і т.д.), фізико-механічні властивості яких істотно вищі порівняно з вихідним матеріалом [36, 37]. Завдяки технологічним операціям хіміко-термічної обробки, можливо підвищити зносостійкість інструменту за рахунок створення на його поверхні шарів з високою твердістю. Для комплексного підвищення зносостійкості, жаростійкості, корозійної стійкості сталевих виробів перспективним є

насичення їх поверхні різними металами шляхом багатокомпонентної дифузійної металізації – поверхнєве насичення сталевих виробів елементами, які утворюють карбіди, (наприклад бором, алюмінієм, хромом, кремнієм і ін.), для отримання комплексних дифузійних покриттів іншого складу та структури, а також властивостей (хромоалітування, хромотитаноалітування боротитанування, титанованадіювання) [38–40]. Дифузійні покриття є поширеним способом підвищення працездатності сталевих виробів в різних експлуатаційних умовах, оскільки при дифузійній металізації відбувається легування поверхневих шарів виробу елементом покриття з утворенням твердих розчинів, перехідних з'єднань з високою щільністю. За рахунок дифузійної металізації можливо отримати такі властивості, як високу жаростійкість, корозійну стійкість, підвищену твердість та зносостійкість [38]. На високі характеристики дифузійних покриттів впливають склад, структура, товщина покриття, розподіл концентрації елементів по покриттю, а також властивості основного матеріалу. Дані параметри залежать від способів і режимів процесу дифузійної металізації та від природи дифундуючих елементів. Завдяки підвищеним температурам утворюються дифузійні покриття з особливим хімічним складом і властивостями ніж у вихідного матеріалу, в результаті чого покращуються його експлуатаційні властивості. Швидкість утворення покриття, структура та його властивості залежать від температури процесу ХТО, часу насичення, швидкості перебігу дифузії, а також від хімічного складу та структури матеріалу [38]. При цьому проходять такі процеси, як утворення та поглинання активних насичуючих атомів елементів оброблюваною поверхнею та наступне дифузійне переміщення даних атомів всередину виробу. Дифузійні покриття, до складу яких входять тверді розчини насичуючих елементів або хімічні сполуки, в основному наносяться в ізотермічних умовах в штучно створених насичуючих середовищах при прямому або непрямому контакті [38]. Відомі вчені Хижняк В.Г. [41–43 82], Лоскутова Т.В. [44,45,97] вирішували питання збільшення фізико-механічних властивостей та зносостійкості сталевих

виробів і твердосплавних інструментів за рахунок комплексного насичення методами ХТО, зокрема дифузійної металізації різними карбідоутворюючими елементами. Авторами [46–50] проведено перспективні дослідження насичення поверхні сталей та твердих сплавів одним або декількома карбідоутворюючими елементами (ванадієм, титаном, хромом і ін.) в одному технологічному циклі та показано, що формуються карбіди та нітриди з прийнятними технологічними характеристиками (товщиною і високою мікротвердістю).

1.2 Аналіз сучасних методів підвищення надійності деталей машин поверхневим зміцненням

Підвищення довговічності та працездатності деталей машин і механізмів, різальних інструментів, технологічного обладнання, устаткування і спорядження є актуальною проблемою сучасного машинобудування. В статті Дерев'янка І.С. [51] було проведено аналіз сучасних методів підвищення надійності деталей машин поверхневим зміцненням. Одним із найдієвіших напрямків підвищення надійності машин є отримання заданих властивостей поверхонь деталей методами поверхневого зміцнення. Класифікація цих методів зображена на рисунку 1.2. З шести основних класів поверхневого зміцнення металевих поверхонь деталей найперспективнішим є третій клас: зміцнення зміною структури приповерхневого шару. До цього класу належить чотири методи: фізико-термічна обробка, електрофізична обробка, механічна обробка та наплавка легованим металом. До електрофізичної обробки належать процеси – електроконтактна, електроерозійна та ультразвукова обробка. Механічна обробка містить такі процеси, як зміцнення вібрацією, фрикційно-зміцнююча обробка, дробеструменева обробка, обробка вибухом, карбування, вібраційно відцентрова зміцнююча обробка. Наплавку легованим металом можна проводити газовим полум'ям і

електричною дугою. Стрімкого розвитку в останні роки набула технологія зміцнення поверхонь лазерним променем.

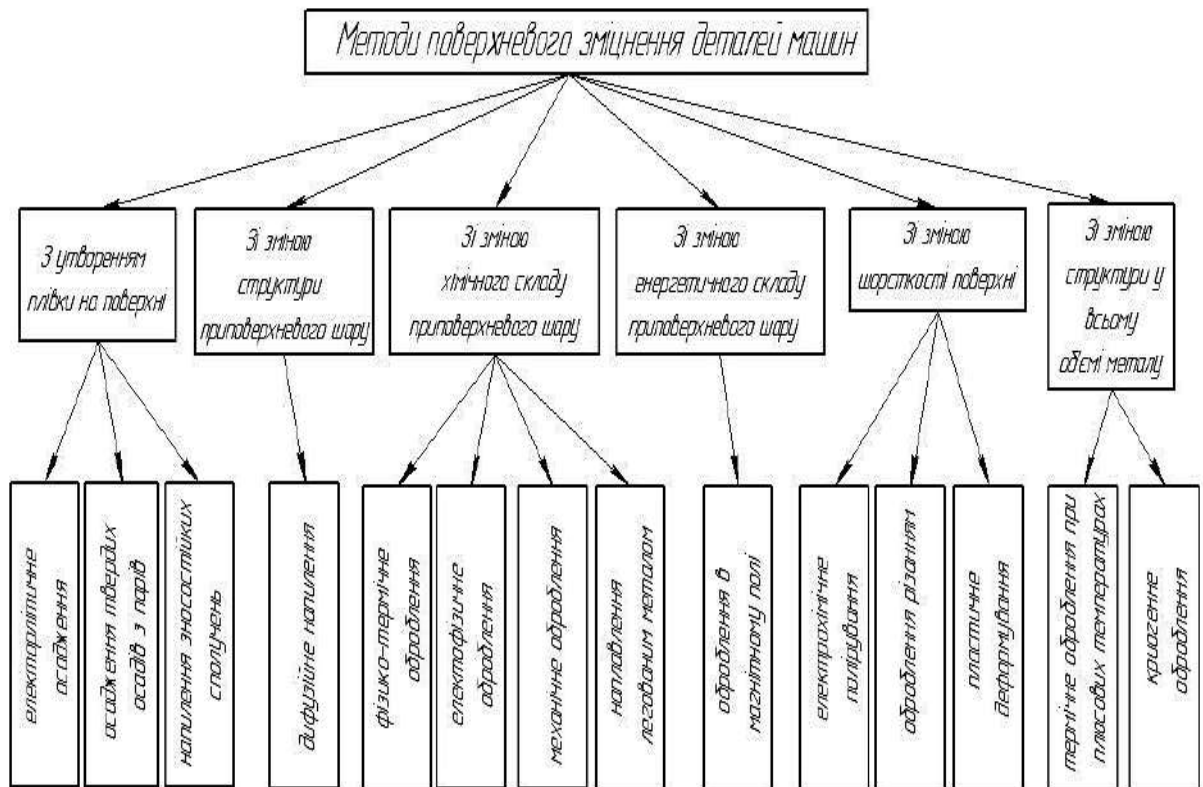


Рисунок 1.2 – Класифікація методів поверхневого зміцнення деталей машин [51]

Ця технологія заснована на локальному нагріванні ділянки поверхні під дією лазерного випромінювання та охолодження цієї ділянки з надкритичною швидкістю, за рахунок тепловідводу у внутрішні шари металу. Нагрівання при лазерному зміцненні не є об'ємним процесом, а здійснюється з поверхні. Лазерне зміцнення матеріалів має низку переваг, які відрізняють його від інших методів поверхневого зміцнення, а саме: можливість за допомогою лазерного випромінювання проводити як зміцнення, так і знеміцнення поверхні деталі керуванням процесами нагрівання та охолодження матеріалу; економія енергії за рахунок локальності зміцнення, яка дозволяє досягнути високої твердості приповерхневого шару на строго визначених ділянках, зберігаючи високі динамічні характеристики основного матеріалу; висока

продуктивність процесу; можливість зміни властивостей поверхні матеріалу у важко доступних місцях; безконтактність методу, тощо. Залежно від режимів лазерної обробки глибина зміцненого шару може становити 0,05...3 мм, а мікротвердість підвищується у 1,5...5 рази. Ультразвуковою обробкою досягають підвищення мікротвердості до 180%, глибини зміцненого шару до 1,5 мм і підвищення зносостійкості у 1,5...1,8 рази. Товщина покриття після електроконтактного зміцнення від десятків мікрметрів до декількох міліметрів. Зношування деталей зменшується у 2...5 рази. Проте цьому прогресивному методу притаманні певні недоліки. Основними з яких є: висока вартість потужного лазерного технологічного обладнання; недовговічність і значна вартість матеріалів лінз і дзеркал, які застосовуються для керування лазерним випромінюванням у просторі; необхідність використання спеціальних покриттів для збільшення поглинаючої здатності опромінюючих поверхонь; необхідність захисту обслуговуючого персоналу від розсіяного лазерного випромінювання; мала продуктивність процесів під час обробки поверхонь, які мають значну тривалість; великі габарити лазерного технологічного обладнання.

Проведений огляд і аналіз відомих методів зміцнюючої обробки деталей машин [52,53] засвідчує, що одним із найпростіших і найдоступніших в експлуатації є *термічний метод* зміцнення. Переваги методу – простота обладнання та легкість виконання операцій, мінімальне короблення та відсутність окислювання, можливість отримання однорідного шару з поступовою зміною твердості по глибині. До недоліків потрібно зарахувати труднощі з регулюванням товщини загартованого шару. Найекономічнішим і найефективнішим видом зміцнення є поверхнево-пластичне деформування (ППД), яке дозволяє повніше реалізувати потенційні властивості конструкційних матеріалів у реальних деталях машин, хоча більшість з цих методів мають деякі недоліки, такі як незначна глибина зміцнення, приповерхнева мікротвердість, низька продуктивність, тощо. Для усунення вищенаведених

недоліків перспективними є вібраційні, а особливо вібросилові технології зміцнюючої обробки.

Більшість авторів [5, 7, 54] розглядають зміцнення як підвищення експлуатаційних властивостей сталей і сплавів, і, передусім, їх конструкційної міцності (КМ). Основними критеріями КМ є надійність, довговічність і міцність [7, 53]. Для інструментів і деталей машин дуже важливо мати максимальну конструкційну міцність. Проте існуючий антагонізм критеріїв міцності та надійності значно знижує КМ. Посилення, або "синергізму" цих взаємно протилежних характеристик можна досягти шляхом формування в сталях і сплавах композиційної структури (КС). Зміцнення сталей при дифузійному насиченні карбідоформуючими металами проводили в багатокомпонентних карбідоутворюючих середовищах [54]. Значний науковий та практичний інтерес в цьому плані має процес ХТО щодо отримання багатокомпонентних карбідних покриттів. Це обумовлено тим, що карбіди, на відміну від інших тугоплавких з'єднань, мають цілий комплекс високих фізико-хімічних і механічних властивостей, згідно із закономірностями Н.С. Курнакова, за наявності взаємної розчинності між карбідами досягається екстремум цих властивостей. Представлені результати експериментальних досліджень широкою гамою (більше 100 типів) багатокомпонентних карбідних покриттів багатофункціонального призначення, отриманих на сталях У8, 7Х3, Х12 при температурі 1100 °С впродовж 6 годин методом ХТО в карбідоутворюючих середовищах систем оксидів на основі хрому, титану, ванадію, молібдену, ніобію. Насичуючі середовища отримували методом алюмотермії шляхом відновлення оксидів металів алюмінієм в порошкових сумішах наступного складу, мас. %: 98 (50 Al₂O₃ + 35 Me_xO_y + 15 % Al) + 2 NH₄Cl, де оксиди Me_xO_y = Cr₂O₃, TiO₂, V₂O₅, MoO₃, Nb₂O₅ були постачальником карбідоутворюючих металів. Вивчені закономірності структуроутворення багатокомпонентних карбідних шарів: в їх формуванні беруть участь усі насичуючі карбідоутворюючі метали, які або утворюють самостійні фази, або легують інші карбіди. Домінуючою фазою є карбід TiC,

який зароджується вже при 5 %-ному вмісті TiO_2 в суміші, проте полікарбідні шари за участю Mn утворюються при найменшій кількості 0,1% C в підкладці. Ванадій, хром, молібден, ніобій утворюють власні карбіди, коли насичуючий склад містить більше 60% їх оксидів, при меншому вмісті оксидів металів їх карбіди легують інші карбіди. Марганець формує окрему зону складних карбідів $(\text{Mn,Fe})_3\text{C}$. Зроблена оцінка ступеня легування TiC по зміні періоду ґраток: кристалічна ґратка TiC стискається при двох- і трикомпонентному насиченні сталі титаном, разом з ванадієм, хромом і не змінюється при додаванні марганцю до цих складів, а із збільшенням вмісту вуглецю в сталі карбід TiC формується з меншим дефіцитом вуглецю. У карбіді TiC мало розчиняється елементів, наприклад, при дифузійному насиченні сталі титаном і ванадієм – 10...12% V, при дифузійному насиченні титаном і хромом – 4...6 % Cr або відсутня розчинність марганцю – при дифузійному насиченні титаном і марганцем. Відмічено, що формування полікарбідних покриттів йде переважно при односторонній дифузії вуглецю з основи до реакційної поверхні через карбідну фазу; причому дифузійна рухливість вуглецю збільшується в ряду: $\text{TiC} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{V}_2\text{C} \rightarrow \text{Mn}_3\text{C}$. Карбідний склад метастабільних багатокомпонентних покриттів змінюється з часом в ізотермічних умовах насичення, не відповідає діаграмам рівноважного стану.

Виявлені два основні механізми структуроутворення покриттів: з гетерогенною структурою із взаєморозчинних карбідів і з композиційною структурою (КС) на базі нерозчинних один в одному карбідів. Залежність товщини усіх шарів від часу процесу близька до параболічної, від температури – до експоненціальної. Експериментально доведено, що отримані полікарбідні шари створюють великий зміцнюючий ефект завдяки переваги у складі покриттів надтвердих карбідів ванадію і титану; високою текстурованності карбідів ванадію; утворенню складнолегованих карбідів із спотвореною кристалічною ґраткою; формуванню гетерофазних структур з розвинутою поверхнею та полями напружень. В цьому випадку реалізуються

різні механізми зміцнення згідно дислокаційної теорії міцності: за рахунок тертя кристалічної ґратки силами Пайерлса-Набарро, а також твердо-розчинного, зерногранічного та дислокаційного зміцнення [54]. Окрім традиційного підходу, коли КС створюють в композиційних матеріалах, з яких потім виготовляють вироби. Існують і нетрадиційні підходи, коли композиційні структури формують в результаті зміцнюючої обробки самих виробів; і в цьому випадку інструменти та деталі машин в парі з захисними покриттями, а також що мають дискретну або градієнтну структури, розглядаються як своєрідні композиційні матеріали [5, 55–60].

Науковий і практичний інтерес представляє процес термогідрохімічної обробки (ТГХО), оскільки застосується для готових до експлуатації інструментів, не змінює їх первинні розміри, форму та структуру [61–63]. При термогідрохімічній обробці керамічних і твердих сплавів встановлено [61] спільне легування титаном і молібденом поверхні твердого сплаву при ТГХО у вододисперсному складі на основі $TiO_2 + MoO_3$. Відмічено, що при ТГХО формуються дискретні структури складнолегованих оксидів за участю карбідів основи. Хімічний склад отриманих ГХ-покриттів містить не лише елементи водного насичуючого середовища (Ti, Mo), але і елементи твердосплавної основи (C, W). Проте рентгенівським аналізом не встановлений фазовий склад ГХ-покриттів, оскільки їх наноструктура вважається рентгеноаморфною [16, 24]. В результаті ТГХО твердого сплаву формуються два типи композиційних структур: структура композиції "твердозмазуючий шар – перехідний шар – тверда матриця", що складається з макроелементів (матриця, шар) з різними властивостями, така структура утворюється при виконанні усіх режимів ТГХО; нанокомпозитна структура самого твердозмазуючого покриття, що складається з тих, що оптимально чергуються нано- і мікроелементів (нано- і полікристалітів), така структура утворюється тільки після нагрівання ГХ- покриття вище 500 °С. Поліпшення експлуатаційних властивостей інструментів підвищеної теплостійкості, особливо твердосплавних, можна досягти формуванням в твердому сплаві

композиційної структури в результаті зміцнюючої обробки. Більшість авторів [64–68] розглядають зміцнення, як спосіб "створення умов" для підвищення конструкційної міцності, яка є сукупністю експлуатаційних властивостей сталей і сплавів. Термічна обробка значно впливає на фізико-механічні властивості конструкційних матеріалів. Так в роботах Большакова В.І., Лаухіна Д.В. досліджено вплив температури та тривалого відпалу на питому кількість спеціальних меж в доевтектоїному фериті низьковуглецевих сталей [69] та досліджено взаємозв'язок між морфологією цементитного каркасу та мікротвердістю перлітної складової низьковуглецевих низьколегованих будівельних сталей [70].

Окрім традиційного підходу, коли КС створюють в композиційних матеріалах (КМ), існують і нетрадиційні підходи, коли композиційні структури формують в результаті зміцнюючої обробки самих виробів, і в цьому випадку інструменти в парі із захисними покриттями, а також що мають мозаїчно-дискретну або градієнтну структури, розглядаються як своєрідний композиційний матеріал [59,71–77]. На підставі аналізу встановлено, що за допомогою зміцнюючої обробки сплавів можна створити різні структурні композиції, в яких досягається синергізм її основних критеріїв міцності та надійності. Структура композиційних матеріалів, отримана шляхом обробки, може бути багаторівнева та побудована з макроелементів (шар, матриця), мікро- і наноелементів (зерно, субзерно, частка); при раціональному складанні цих елементів в композицію комплексно поєднуються їх протилежні властивості. Відмічені великі перспективи для розвитку зміцнюючих технологій, які можуть сформувати в інструментах композиційні нанокристалічні, градієнтні та мозаїчно-дискретні структури [68–71]. Довговічність інструменту, в першу чергу залежить від зносостійкості поверхні. Згідно з уявленнями в області тертя і зношування [77–81] кращі антифрикційні властивості в атмосферних умовах мають матеріали та покриття на основі сульфідів і оксидів. Проте перевага при розробці покриттів віддається оксидам, оскільки вони є постійною складовою

граничного шару, що утворюється при терті будь-якого матеріалу. При формуванні оксидної плівки певного складу та структури можна створити поверхневе зміцнення (ефект Роско) і понизити опір зрушенню при терті (ефект Ребиндера, Берналла, Киркиндала та ін.), причому ефект Ребиндера реалізується у присутності поверхнево-активних речовин.

Для підвищення зносостійкості вуглецевих сталей застосовують газове або плазмове напилення твердим сплавом і порошками. А з метою підвищення корозійної та жаростійкості наносять покриття із корозійно та жаростійких матеріалів гальванічним чи дифузійним способом, або осадженням їх парів на виріб у вакуумі [11, 82, 83]. З метою підвищення зносостійкості хромоалітованої сталі 12X18H10T в умовах тертя-ковзання без змащування було проведено хромоалітування з попередньо нанесеним шаром нітриду титану TiN [84]. Для підвищення корозійної стійкості необхідні покриття, окремі складові сполуки яких мають певні функції [85]. Використання в якості покриттів карбиду та нітриду титану, оксиду алюмінію, нанесених на вироби методом хімічного осадження з газової фази, дозволило підвищити стійкість багатогранних твердосплавних пластин з механічним кріпленням при різанні в кілька разів. Слід зазначити, що шар оксиду алюмінію Al_2O_3 , розташований на зовнішній стороні покриття, за твердістю поступається шару карбиду титану TiC і нітриду титану TiN, але суттєво зменшує взаємодію покритого виробу з зовнішнім середовищем. В якості цього середовища можуть бути повітря, контртіло, склад якого визначається умовами експлуатації. Два внутрішніх шари покриття за участю TiN і TiC, крім того, що забезпечують високу зносостійкість, практично зводять до мінімуму проникнення елементів зовнішнього середовища в покриття та основу, а елементів основи в покриття та назвні. Таким чином виключається деградація покриття при експлуатації за рахунок перерозподілу хімічних елементів в системі зовнішнє середовище, покриття, основа. Відповідно до класифікації структурних складових жаростійких покриттів шар Al_2O_3 – термобар'єрний шар, шари TiN, TiC – бар'єрні [86]. Фазовим

рентгеноструктурним аналізом покриттів показано, що методом фізичного осадження з газової фази на поверхні сталі 12X18H10T формується шар нітриду титану TiN з періодом кристалічної ґратки $a = 0,4249$ нм. Період ґратки TiN залежить від вмісту атомів проникнення та досягає максимального значення для $TiN_{1,0} - 0,4239...0,4241$ нм [87]. Слід зазначити, що періоди ґратки фаз проникнення в покриттях звичайно більші ніж у масивних полікристалічних зразках. Це пов'язують з залишковими напруженнями в покриттях, присутністю в нітриді титану вуглецю, джерелом якого є реакційний простір. Металографічним аналізом було визначено, що шар нітриду титану TiN проявляється у вигляді світлої жовто – золотавої смуги, що відповідає нітриду титану близького по складу до стехіометричного. Товщина шару становить $4,5...5,5$ мкм. Встановлено, що після хромоалітування вихідної сталі 12X18H10T і сталі з покриттям TiN на поверхні зразків утворюються багатокомпонентні покриття за участю оксиду алюмінію Al_2O_3 , інтерметалідних впорядкованих сполук із структурою CsCl – $Al(Fe,Cr)$, $Al(Fe,Ni)$, нітриду титану та твердого розчину $Fe_a(Al,Cr,Ni)$. Аналіз сталі з покриттям нітриду титану TiN показав, що період кристалічної ґратки даної сполуки після хромоалітування зменшився в незначній мірі та становив $a = 0,4244$ нм. Вірогідніше за все зменшення періоду кристалічної ґратки зумовлено розчиненням в шарі TiN нікелю, хрому, заліза, атомні розміри яких менші за атомні розміри титану. Разом з тим шар TiN залишився на шліфі світлого жовто-золотавого кольору, що свідчить про близькість складу до стехіометричного. Слід зазначити, що присутність на поверхні сталі шару TiN принципово не впливає на фазовий склад хромоалітованих покриттів. В обох випадках хромоалітування на зовнішній стороні дифузійної зони розташовані шари фаз $Al(Fe,Cr)$ і $Al(Fe,Ni)$, на внутрішній зоні твердого розчину $Fe_a(Al,Cr,Ni)$. Звичайно, комплексна обробка супроводжується формуванням на першому етапі шару TiN, який залишається як фазова складова після хромоалітування. Таким чином, шар TiN виявив термічну та хімічну стабільність, а характер розподілу хімічних

елементів в дифузійній зоні, товщини шарів фазових складових підтверджують його бар'єрну роль. При цьому, в комплексних хромоалітованих покриттях за участю TiN товщина зони інтерметалідів в чотири рази менша, зони твердого розчину – майже в два рази менша ніж в хромоалітованих покриттях. Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено характер розподілу насичуючих елементів та елементів основи в отриманих покриттях. Бар'єрний шар TiN позитивно впливає на розподіл в покритті заліза, хрому та алюмінію. В порівнянні із звичайним хромоалітуванням концентрація заліза в зоні інтерметалідів Al(Fe,Cr), Al(Fe,Ni) зменшується майже у 1,5 рази, хрому збільшується майже у 2 рази. Ефект підтягування нікелю з основи в дифузійну зону спостерігається як при хромоалітуванні, так і при хромоалітуванні сталей з шаром TiN. В останньому випадку концентрація нікелю в шарі Al(Fe,Ni) досягає 38,8% мас. В той же час алюміній, який проник в основу крізь шар TiN, сприяє утворенню зони твердого розчину $Fe_a(Al,Cr,Ni)$. Слід зазначити, що дія TiN як бар'єрного шару може бути різною у різних насичуючих середовищах. В роботах [88, 89] показано, що при титаноалітуванні сталі 12X18H10T попередньо азотованої або з шаром TiN, алюміній до основи практично не попадає. Можливе існування інтерметалідів [90] за участю насичуючих елементів і елементів основи типу Al(Fe,Cr), Al(Fe,Ni) з близькими періодами кристалічної ґратки, з упорядкованою структурою типу CsCl. На поверхні тертя вихідної сталі 12X18H10T, сталі після хромоалітування, хромоалітування з попередньо нанесеним шаром нітриду титану TiN спостерігаються окремі лінії абразивного мікрорізання по напрямку тертя. Можна вважати, що в якості абразиву виступають окремі тверді частки покриття або контртіла. Відомо [91, 92], що знос при терті-ковзанні складається з кількох процесів. Для металів і сполук за їх участю до цих процесів можна віднести: пластичну деформацію та руйнування, адгезію та перенос матеріалу; різання абразивом, тощо.

Методом дифузійної металізації титаном і алюмінієм сталі 12X18H10T [93] після азотування при 540 °C на протязі 20 годин в середовищі аміаку з наступним титаноалітуванням при температурі 1050 °C на протязі 0,5...6 годин встановлено, що при комплексному насиченні формується покриття на основі з'єднань за участю Fe_2Ti , Ti_4Fe_2O , Al_2O_3 , TiN , CrN . Показано, що шар нітриду титану TiN виконує роль бар'єру титану, що істотно уповільнює дифузійне проникнення, і алюмінію в основу, а елементів основи в покриття. Сталь 12X18H10T відзначається високою пластичністю, помірною міцністю, гарною корозійною стійкістю в кислих середовищах і жаростійкістю [94, 95]. Запропоновано [96] в якості дифузійного бар'єру у покриттях використовувати двошарову композицію карбіду титану та нітриду титану $TiC-TiN$, яка формується на вуглецевих сталях в процесі азототитаноалітування. Алюміній і титан в згаданих покриттях зосереджені на зовнішній стороні покриття у вигляді оксидів, інтерметалідів і відділені від основи двома шарами карбіду титану TiC і нітриду титану TiN . Основні бар'єрні функції виконує шар нітриду титану TiN , що підтверджується фазовим складом, структурою, розподілом хімічних елементів по товщині титаноалітованої сталі У8А з попередньо нанесеним на поверхню методом PVD шаром нітриду титану TiN . Можна вважати, що подальші пошуки жаростійких матеріалів з широким комплексом властивостей повинні йти, в першу чергу, по шляху створення нових багатокомпонентних покриттів, які поєднували б високу жаростійкість, твердість одних шарів з бар'єрними властивостями інших.

Дифузійні комплексні хромотитаноалітовані покриття на сталі У8А дозволили отримати на її поверхні комплексні хромотитаноалітовані покриття з загальною товщиною 27,5...30,5 мкм, які мають високу корозійну стійкість у різних промислово важливих водних розчинах [97]. Використання при виготовленні виробів складних сплавів є в більшості випадків недоцільним, економічно та технологічно не завжди виправданим, оскільки за більшість експлуатаційних характеристик відповідає поверхневий шар

матеріалу. Змінюючи через отримання дифузійних покриттів хімічний, фазовий склад, структуру поверхні матеріалів, можна істотно покращити її важливі експлуатаційні властивості: твердість, міцність, зносостійкість, жаростійкість, корозійну стійкість, тощо [98–104]. Унаслідок такої обробки на виробках може формуватися градієнтна структура, яка буде поєднувати необхідні властивості поверхні з заданими властивостями матеріалу основи. Вибір комплексу «матеріал основи–покриття» залежить від умов експлуатації виробів і конкретних вимог до їх фізико-хімічних властивостей. Відомо, що високу мікротвердість у покриттях забезпечують карбіди титану TiC (30,0...40,0 ГПа) і хрому Cr_7C_3 , $Cr_{26}C_6$ (16,0...18,0 ГПа), але вони мають невисокий температурний інтервал жаростійкості в атмосфері повітря [103]. Комплексні алітовані покриття мають низьку мікротвердість, але проявляють високу жаростійкість та корозійну стійкість при підвищених температурах [100, 104]. Роботи, присвячені одержанню та дослідженню захисних властивостей багат шарових хромотитаноалітованих покриттів на вуглецевих сталях, мають обмежений характер [100, 104]. У зв'язку з цим мають певну зацікавленість створення комплексних хромотитаноалітованих покриттів, у яких кожен шар або фазова складова будуть виконувати свої функції при експлуатації металевих виробів у промислово важливих середовищах.

Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що на поверхні сталі У8А після її хромування формуються шари, які складаються із сполуки $FeCr$ ($a = 0,881$ нм, $c = 0,5446$ нм) і карбідів хрому $Cr_{23}C_6$ ($a = 1,0688$ нм), Cr_7C_3 ($a = 0,7081$ нм, $b = 1,2187$ нм, $c = 0,4545$ нм). Як показав мікроструктурний аналіз, отримані покриття мають три зони, які розміщені паралельно фронту дифузії, з чітко вираженою межею розподілу покриття – основа. Перша зовнішня зона покриття – на основі сполуки $FeCr$ – складається з дрібних рівновісних зерен, друга – на основі карбіду $Cr_{23}C_6$ – з дрібних стовпчастих кристалів. Безпосередньо до поверхні основи примикає третя зона з стовпчастих і рівновісних кристалів карбіду хрому Cr_7C_3 . Мікроспектральним аналізом був вивчений хімічний склад покриттів

такого типу. Встановлено, що у фазі FeCr, яка, відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу, розміщена на зовнішній стороні покриття, розчиняється 44,5...44,0% мас. хрому, 55,5...55,9% мас. заліза. Безпосередньо під нею розміщується шар карбідів, масовий вміст хрому в яких плавно знижується від 91,4% на поверхні до 47,6% на межі розподілу покриття–основа. Масовий вміст заліза в покритті навпаки збільшується від 8,7 до 52,4%. Крім того, за прийнятими умовами насичення спостерігається незначна дифузія хрому в основу сталі (0,6% за масою на межі поділу покриття–основа). Комплексні покриття, отримані титаноалітуванням попередньо хромованої сталі, згідно з даними мікроструктурного аналізу, складаються з шарів, які йдуть паралельно фронту дифузії, з чітко вираженою межею поділу покриття-основа. Відповідно до результатів мікроструктурного, мікрорентгеноспектрального, рентгеноструктурного аналізів і вимірювання мікротвердості в покритті можна визначити три зони, які ідентифікували за кольором, наявністю кількох фазових складових і мікротвердості. Металографічно перша гетерогенна 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 розміщені на межі поділу покриття–матриця. Слід зазначити, що наявність пор не приводить до відшарування покриття. Загальна товщина хромотитаноалітованого покриття становить 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 карбиду титану TiC) – 5,5...6,0 мкм, третього (на основі карбідів хрому Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$) – 11,0...12,0 мкм. Визначене зменшення товщини шару карбідів хрому після титаноалітування хромованої сталі У8А (з 15,0...16,0 до 11,0...12,0 мкм) свідчить про те, що вивільнений із карбідної фази хром бере участь в утворенні сполуки Cr_2Ti , а вуглець формує шар карбиду титану TiC . Таким чином, змінюючи товщину шару карбідів хрому та умови титаноалітування, можна сприяти утворенню покриттів з різними товщинами, складом і властивостями. Мікрорентгеноспектральним аналізом

вивчено хімічний склад покриттів. Встановлено, що у фазі Ti_3Al , яка відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу, розміщена 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 розміщується зона, яка має підвищений масовий вміст хрому – 66,04%, масовий вміст інших елементів у ній становить: титану – 24,34%, алюмінію – 5,73%, заліза – 3,89%. Згідно з діаграмою стану $Ti-Cr$, таке співвідношення компонентів відповідає фазі Лавеса $TiCr_2$ [11]. Під цим шаром розміщена зона, яка, відповідно до даних рентгеноструктурного аналізу, відповідає фазі на основі карбиду титану, що містить 79,83...80,0% мас. титану, масовий вміст інших елементів у ній різко знижується і становить 0,16...0,12% алюмінію і 0,26% хрому.

Технологічні методи зміцнення поверхневих шарів деталей машин, забезпечуючи зміну їх механічних і фізико-хімічних властивостей, відіграють важливу роль у підвищенні зносостійкості та довговічності деталей машин. Використання різних методів зміцнення в поєднанні з конструктивними засобами дозволяє створювати при роботі пари тертя такі умови, за яких утворюється універсальне явище структурного пристосування матеріалів при терті, яке обумовлює встановлення динамічної рівноваги та саморегулювання процесів активізації та пасивування поверхневих шарів [105–106]. Аналіз останніх досліджень [107–109] дає змогу визначити основні методи створення зносостійких покриттів деталей та вузлів машин: модифікація структури поверхневого прошарку легуванням його різними хімічними елементами; зміна структури поверхневого шару зовнішнім механічним (або тепловим) впливом без зміни його хімічного складу; технології підвищення довговічності деталей машин відновленням і зміцненням робочих поверхонь комбінованими методами; нанесення на поверхню тертя захисних покриттів; підвищення ресурсу машин, використовуючи методи порошкової металургії. При конструюванні зміцнюючого покриття необхідно обирати такий вид тертя, щоби довговічність цього вузла була підвищеною, а пошкодження –

відсутнє. Основний принцип проектування та розрахунку деталей є забезпечення в заданих межах швидкостей ковзання та навантажень при нормальному терті [110]. Це може бути досягнуто правильним вибором матеріалів, а також конструкційними засобами, спрямованими на усунення основних причин, що викликають конкретний вид пошкодження. Встановлено позитивний вплив тонкої плівки м'якого металу, нанесеного на поверхню більш твердого, з точки зору [111] теорії містків зварювання. В цілому конструкційна міцність матеріалів досягається при оптимальному поєднанні об'ємних характеристик твердості, ударної в'язкості, меж плинності, текучості та втоми. Необхідною є умова, відповідно до якої пара тертя повинна працювати за структурного пристосування [112], в цих умовах відсутнє пошкодження поверхні, а інтенсивність поверхневого руйнування менша у порівнянні з іншими процесами при терті. Опір зношуванню визначається здатністю матеріалу до утворення та регенерації плівок вторинних структур. Захисні функції вторинних структур полягають не тільки в прямому екрануванні поверхонь та попередженні процесів пошкодження (корозія, ерозія), але і в покращенні змащувальної дії [113]. Підвищення зносостійкості деталей проти абразивного зношування можна досягти при використанні таких методів зміцнення, які дозволяють підвищити твердість поверхневих шарів деталей машин вище твердості абразивних часток. Найбільш значний ефект підвищення зносостійкості при абразивному зношуванні дає використання спеціальних твердих сплавів [114, 115]. Усування втомного руйнування або підвищення стійкості проти цього виду руйнування може бути досягнуто в тому випадку, коли навантаження при терті-кочінні нижче межі плинності поверхневих шарів металу, що мають особливо напружений стан. Компанія Farmet виготовляє велику кількість змінних деталей машин на власних підприємствах і за своїми виробничими технологіями. Оптимізований склад твердого сплаву та спеціальна технологія низькотемпературної пайки забезпечує стійкість, як до абразивного зношування, так і до ударів по каменям. Розроблена технологія

відновлення та зміцнення лемешів плугів приварюванням металокерамічних пластин на основі сталей марок X17H2, X13M2 з карбідом хрому та карбідом титану шляхом аргоно-дугового зварювання. Запропоновано карбідосталь, в якості основи якої використані хромисті сталі феритного та ферито-мартенситного класів з відносно невеликим вмістом карбідної складової (7,5...30% об.) корозійностійкого вищого карбіду хрому Cr_3C_2 . Для їх отримання, поряд з рідкофазним спіканням, можуть бути використані альтернативні методи: гаряче штампування та імпульсне гаряче пресування у вакуумі. В результаті аналізу впливу вмісту компонентів на структуру спеченої карбідосталі виявлено ефект подрібнення мікроструктури при збільшенні кількості карбіду хрому від 7,5 до 30% об., що дозволяє керувати структуроутворенням для досягнення необхідних властивостей карбідосталей. Встановлено, що гарячештампована карбідосталь має анізотропію зерен металу основи в напрямку, перпендикулярному зусиллю штампування. Особливістю структури гарячештампованої карбідосталі є відсутність перехідної зони в місці контакту карбідного зерна з металом основи. Це в деяких випадках сприяє підвищенню міцності карбідосталі, що загалом забезпечує зростання механічних властивостей матеріалу. Введення Cr_3C_2 підвищує стійкість до абразивного зношування спечених матеріалів у 20 разів, порівняно з вихідними сталями. Карбідосталі на основі X13M2 мають зносостійкість у 1,5...3 рази вищу, порівняно з карбідосталлю X17H2– Cr_3C_2 . Це пояснюється наявністю 2% молібдену, що підвищує дифузійну рухливість хрому та призводить до збільшення його концентрації в приповерхневих шарах і що, як відомо, підвищує зносостійкість. Результати досліджень абразивної зносостійкості зразків із сталі X17H2 показали, що в них спостерігається катастрофічне зношування вже при навантаженні 0,6 МПа. Введення в шихту карбідних домішок суттєво змінює характер зносостійкості, підвищуючи її у 50 разів. Порівняння зносостійкості карбідосталей показує, що інтенсивність зношування карбідосталі з Cr_3C_2 у 13,5 разів меншу ніж карбідосталі з TiC. Це може бути пов'язано з вищою

концентрацією хрому в металевій складовій карбідосталі з Cr_3C_2 , також можливо за рахунок малої інтенсивності взаємодії TiC із сталевою основою та слабого адгезійного зв'язку між частками карбіду титану та матрицею. Збільшення вмісту карбіду призводить до зростання зносостійкості, що викликано збільшенням частки твердої складової за рахунок гетерофазної взаємодії з основою та подрібненням розміру металевої фази, що в умовах абразивного зношування по закріпленим часткам приводить до підвищення зносостійкості. Запропонована технологія відновлення та зміцнення забезпечує міцне з'єднання металокерамічних пластин і лемеша, що збільшує його ресурс.

1.3. Формування зносо-корозійностійких покриттів шляхом створення наноструктурованих поверхневих шарів

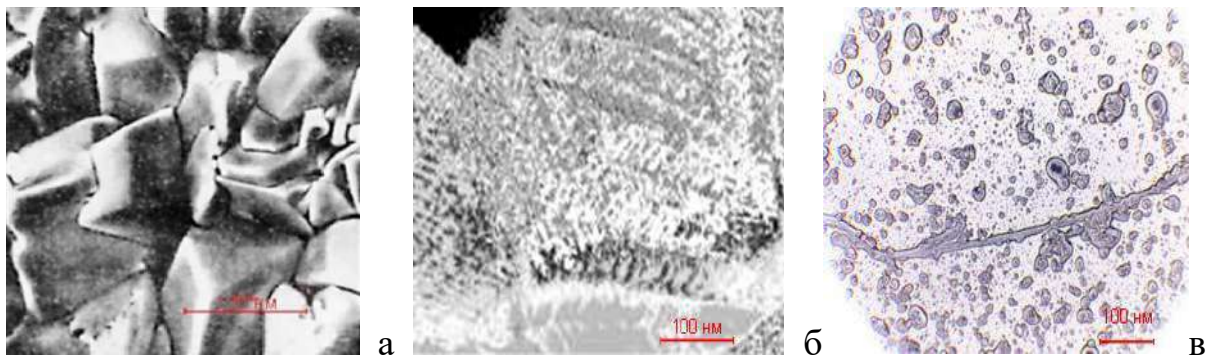
В Україні розроблена технологія дифузійного карбідного поверхневого легування (ДКПЛ) [116]. Управління вказаними процесами стало можливим шляхом розрахунку та контролю хімічного потенціалу реагентів в поверхневих нанорозмірних шарах компонентів системи: насичуючий компонент – розплав – газ носій – розплав – виріб, що легують. А також завдяки контролю та управлінню зміною хімічного потенціалу в часі. В результаті, технологія ДКПЛ трансформувалася в нанотехнологію, що забезпечує формування поверхневого карбідного шару товщиною 5...50 мкм з швидкістю 1...5 нм/сек.

При вивченні впливу режимів термообробки та теплофізичних параметрів завантажень на властивості карбідного шару, а також аналізі наявних даних по швидкісним методам ХТО [116–119], таких як хромування з нагріванням СВЧ, хромування газовим безконтактним способом при форсованому нагріванні, було встановлено, що при однаковому хімічному потенціалі карбідоутворювача в насичуючому середовищі та вуглецю в легованому сплаві, вирішальний вплив на механізм і глибину зародження

карбідного шару має швидкість нагрівання легованого виробу. Цей вплив обумовлений тим, що залежно від швидкості нагрівання, змінюється час ініціації $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення в поверхневій фазі Гіббса легованого сплаву, обумовлене легуванням карбідоутворювачами (α -утворюючими елементами) [118]. Протікання $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення стрибкоподібно (приблизно на порядок) збільшується швидкість дифузії карбідоутворювача в матрицю легованого сплаву за рахунок утворення величезного числа структурних дефектів (переважно вакансій) в зоні, зачепленій перетворенням. В результаті, залежно від швидкості нагрівання, можливе виникнення трьох механізмів поверхневого легування карбідоутворювачами, що принципово відрізняються, два з яких призводять до утворення карбідного шару. Спочатку технологія ДКПЛ розроблялася з метою заміни об'ємнолегованих (нержавіючих) сталей, працюючих в найагресивніших середовищах хімічної та видобувної промисловості, на поверхнево леговані. Впродовж тривалого часу з моменту розробки ця технологія розвивалась як сучасна технологія ХТО з насичуючих порошкових сумішей, створена на основі хромування газовим контактним способом [120] – належить до "класичних" дифузійних порошкових технологій ХТО.

Науковцями МАДІ розроблена нанотехнологія ХТО з регульованою насичуючою атмосферою для пічного газового азотування з використанням каталізатору [121–126]. Насичення відбувається в багаторазовій зміцнюючій атмосфері аміаку та повітря. Процес ХТО супроводжується створенням на поверхні нестійких нітридів міді, що призводить до підвищення градієнту концентрацій азоту між поверхнею (в нітриді) і приповерхневим шаром сталі. Це дозволяє значно (на порядок) збільшити швидкість зростання дифузійного шару. Технологія призначена для формування композиційних покриттів на виробках з хромистих сталей (40X, 40XH, 30ХМА, 30ХГСА, 35ХМ, 40X13, 30X13, 20X13) з метою підвищення їх стійкості в умовах зносу, корозії та термічного впливу. Технологія полягає в проведенні наступних стадій процесу ХТО: підготовка поверхні – формування нанорозмірної плівки;

формування каталітичного покриття; азотування; охолодження. В результаті проведення ХТО на поверхні виробів з хромистих сталей утворюється композиційне покриття, що складається з декількох шарів, кожен з яких виконує свою функцію в умовах експлуатації. Верхній шар – тонке м'яке покриття нанопорошку нітриду заліза Fe_4N , що складається з частинок розміром 25...75 нм (рис. 1.3, а), яке забезпечує зносостійкість поверхні деталі в початковий період зношування. Нижче розташовується каталітична плівка оксиду міді CuO товщиною 15...20 нм (рис. 1.3, б), яка захищає вироби від корозії в агресивних середовищах.



а – частинки нанопорошку нітридів заліза, б– наноплівка оксиду міді,
в – наночастки нітридів хрому в зоні внутрішнього азотування

Рисунок 1.3 – Мікроструктури окремих ділянок композиційного покриття: скануючий мікроскоп НІТАСНІ S-800 з мікроаналізаторах INCAx – act [121]

В глибині покриття розташовується зона внутрішнього азотування, структура якого – металева матриця (твердий розчин хрому та азоту в α -залізі) з регулярно розподіленими в ньому нанодисперсними (30–90 нм) частками нітридів хрому CrN (рис. 1.3, в). Цей шар забезпечує опір зносу, має підвищену стійкість до навантажень при високих температурах і тиску завдяки дисперсійному зміцненню нітридами хрому. Необроблена серцевина виробу зберігає однофазну структуру легованого фериту, що має високу

в'язкість для забезпечення його стійкості до динамічних (ударних) навантажень. Кожна ділянка композиційного покриття може бути класифікована з точки зору усталених уявлень про наноструктури (рис. 1.3). Верхній шар являє собою нульмірний наноматеріал – конгломерат нанокластерів. Середній шар оксиду міді – двовимірний наноматеріал – наноплівка. Глибинний шар з позиції наноструктур є об'ємним матеріалом (тривимірним), в якому сформовано регулярне розташування нанорозмірних часток (нітридів хрому). Твердість зони внутрішнього азотування (табл. 1.1) в 4,7...5,7 рази вище у порівнянні з твердістю необробленої сталі і в 1,4...3 рази вище твердості дифузійних шарів. Час азотування скоротився до 5 разів, крихкість знизилась на три бали при однаковій твердості шару.

Таблиця 1.1 – Порівняння твердості дифузійних шарів сталей після різних видів обробки [127]

Марка сталі	Твердість зразків, ГПа			
	без обробки	азотування	оксиазотування	нанотехнологія ХТО
45X14H14B2M	3,0	6,9	6,3	16,5
15X16H2AM	3,0	7,8	7,1	17,0
12X13	3,0	8,8	8,1	14,0
20X13	3,0	8,8	8,1	14,7
25X18H8B2	3,0	8,8	8,1	15,4

Зміна фундаментальних властивостей традиційних матеріалів в нанодисперсному стані (знижуються: температура початку плавлення, теплота випару, енергія іонізації, робота виходу електронів та ін.) відкриває широкий діапазон застосування нанопорошків в області створення нових матеріалів і технологій, принципово нових приладів і пристроїв [127]. Нанопорошки актуальні нині в сферах виробництва керамічних, магнітних і композиційних матеріалів, надпровідників, сонячних батарей, фільтрів, присадок до мастильних матеріалів, компонентів низькотемпературних

високоміцних припоїв та інше. У порошках, отриманих в певних умовах, реалізується блокова структура наночастинок, тобто наночастки складаються з окремих блоків з розмірами 3...10 нм (при протіканні хімічної реакції питома поверхня зростає на порядок); можливість синтезу багатокомпонентних наночастинок з металів з теплофізичними властивостями (наприклад, Al-Fe, Zn-Ni, Zn-Cu), які відрізняються, що дозволяє синтезувати частки із заданим фазовим складом під завдання практики.

Методом забезпечення високих експлуатаційних і функціональних властивостей виробів є створення наноструктурованих поверхневих шарів [128–131] з принципово новим механізмом зміцнення [132, 133]. Рядом дослідників [129–137] показано, що шляхом формування наноструктурованих поверхневих шарів і шарів з ультрадрібнозернистою структурою на конструкційних [129, 130], інструментальних і функціональних [134] матеріалах досягається значне підвищення службових властивостей (твердості, зносостійкості, циклічної довговічності) як при малоцикловому, так і багатоцикловому навантаженнях [133,135]. Розглянуто способи формування наноструктурованих поверхневих шарів і шаруватих наноструктур комбінованими методами, що включають метод термічного переносу мас (ТПМ) в умовах високого градієнту температур [135] і іонно-плазмової обробки. При формуванні наночарів методом ТПМ особливу значущість має попередня підготовка поверхні та наступне її очищення. Високостабільні поверхневі наночари отримували комбінованим методом, який включає ТПМ і попередню та наступну іонно-плазменну обробку [134, 136]. Для отримання композиційної оболонки використовують технологію нанесення дифузійних покриттів ізотермічним (концентраційним) перенесенням мас (ІПМ). Порівнюючи переваги та недоліки цих методів, зазначено: при ТПМ швидкість формування шару, що наноситься, на 1 ... 2 порядки вище, чим при ІПМ; температура нагрівання деталі при ІПМ 900...1100 °С, що істотно знижує механічні властивості сталі та призводить до часткового виродження як молібденового, так і вольфрамового дротів. Температура

нагрівання при ТПМ складає 400 ... 500 °С і тому виродження вольфрамових і молібденових дротів в результаті утворення інтерметалідів не відбувається.

Розроблені багатошарові покриття [138,139] з нанорозмірною структурою Ti-(Ti,Cr)N-TiN, Ti-TiN-TiAlN-TiN, які наносили вакуумно-дуговим осадженням на інструменти з швидкорізальної сталі, твердого сплаву та в залежності від вибору матеріалу кожного шару, його послідовності та товщини дозволяють керувати експлуатаційними характеристиками різального інструменту з покриттям і забезпечують підвищення його стійкості до 1,5... 5 рази у порівнянні із стандартним покриттям.

В роботі [140] проводиться огляд методів формування та впровадження наноструктур в приповерхневий шар контактуючих деталей. Наявність таких структур в приповерхневому шарі, згідно з наявними уявленнями, змінює фізичні властивості як матеріалу, так і третього тіла та призводить до значного зниження швидкості зносу, або у визначених умовах, до "беззносного" тертя [140–146]. Наноструктуризація поверхонь тертя здійснюється за допомогою різних технологій, залежно від комбінації "покриття – підкладка". Однією з технологій поліпшення властивостей є осадження композиційних гальванічних нанопокриттів (КГП). КГП отримують з електроліту, в який додають ультрадисперсний порошок. При накладенні електричного струму на поверхні тертя осідає метал і частки порошку, які зрощуються з матрицею утворюючи структуру покриття. Разом з металом на деталі осідають дисперсні частки волокна різних карбідів, оксидів, полімерів і так далі. Дисперсні матеріали в металевій матриці значно змінюють властивості покриттів [147]. Ще одним способом створення наноструктурованої підкладки на поверхні тертя є використання металоплакуючих композицій (реметалізаторів) [147]. Реметалізатори є ультрадисперсними (нанорозмірними) порошками. В якості плакуючих металів використовуються: мідь, залізо, цинк, олово, свинець, алюміній, хром, нікель, молібден. В результаті використання реметалізатору на поверхні формується нанокристалічна захисна плівка, що самовідновлюється з

активних компонентів препарату та часток зносу. Зносостійкість багато в чому залежить від механічних властивостей матеріалу та третього тіла, а також умов тертя. Механічні властивості матеріалів можна істотно поліпшити шляхом їх легування вуглецевими нанокластерами [146]. З метою поліпшення механічних характеристик алюмінію в токійському університеті його легували 5% вуглецевих нанотрубок, що призвело до двократного збільшення межі міцності. Теоретичні розрахунки показують прогнозоване збільшення міцності сталей та сплавів до 6 разів при додаванні в них 10% нанотрубок. Вуглецеві нанотрубки не руйнуються і повертаються в первинну форму при знятті навантаження, а також практично не схильні до втомного руйнування [141]. Методами підвищення зносостійкості є легування усього об'єму металу вуглецевими нанокластерами. В результаті покращуються механічні характеристики та відповідно зростає зносостійкість поверхні. Цей метод нині не отримав промислового поширення і вимагає подальших досліджень, спрямованих на вивчення властивостей композиту та зниження вартості матеріалів; зміцнення вуглецевими нанокластерами приповерхневих шарів матеріалів. Зростає зносостійкість і твердість поверхні. Кількість легуючих нанокластерів істотно менша, у порівнянні з легуванням усього об'єму матеріалу. Цей метод є найбільш перспективним, оскільки кількість легуючих елементів може бути істотно понижена.

Аналіз літературних даних [148] свідчить, що нові стабілізовані нанокристалічні матеріали створюватимуться не на базі металів, а на основі багатокомпонентних систем. З'єднання металів з киснем, азотом, вуглецем, кремнієм, бором, що мають високу температуру плавлення та високу термічну стабільність, стануть основними компонентами матеріалів майбутнього, оскільки дозволять створити наноматеріали, стабільно працюючі та не змінюючі свої властивості впродовж усього терміну експлуатації. Слід виділити особливий клас наноструктур – нанокомпозити, які характеризуються гетерогенною структурою, що утворена практично не взаємодіючими фазами з середніми лінійними розмірами структурних

елементів менше 100 нм [148–151]. Так в роботах Баглюка Г.А. розглянуто особливості структуро- та фазоутворення при термічному синтезі сплавів системи Fe–Ti–Ni–C [152] і проведена структура, механічні та триботехнічні властивості металоскляних композитів на основі модифікованих залізовуглецевих сплавів [153]. Багато з них виготовляється у вигляді тонких плівок і покриттів. Розглядаються різноманітні способи осадження таких шарів: імпульсне електроосадження наноструктурованих плівок металів, сплавів (Ni, Ni_{1-x}Cu_x) і алмазоподібних вуглецевих плівок [148]; синтез наноструктурованих металів (Cu, Ti, Al) осадженням оксидних напівпровідників плівок (ZnO, SnO₂, TiO₂, WO₃). Аналіз літератури свідчить, що якісні наноструктурні покриття можна отримувати, оптимізуючи склад покриття (підбираючи матеріал і % частину легуючої домішки), регулюючи енергію осаджуваних іонів, оптимізуючи температуру матеріалу в процесі осадження, склад і тиск робочого газу в ході процесу. Одна з ключових проблем, яку слід вирішити при створенні наноконпозиційних іонно-плазмових покриттів, генерація багатоконпонентних осаджуючих потоків на матеріал. Створення нових антифрикційних матеріалів з суперечливими властивостями поверхні (висока твердість та зносостійкість, високі антифрикційні властивості) запропоновано авторами [154]. Це дозволило створити новий композиційний матеріал. Основу таких покриттів складала нанорозмірні частини композицій з оксиду алюмінію, титану, цирконію та ітрію. Наноструктурні композиції надають можливість регулювати властивостями покриття в широких межах і поєднувати повністю протилежні робочі характеристики [154]. Наноструктурні композиційні порошки безпосередньо використовувались в роботі [155]. Середній розмір часток карбідів – 24 нм. Додавання нанорозмірних компонентів в склад композиційних порошків сприяє поліпшенню формування за рахунок зменшення температури плавлення композиту. Використання наноструктурних компонентів з карбідів хрому дозволило конкурувати з покриттями на основі карбідів вольфраму, термічне нанесення яких є доволі

проблемним. З використання композиції [156] TiC–Ni з добавками нанорозмірних часток Zr_2 , Al_2O_3 було зазначено зниження температури плавлення в середньому на 300...400 °С. Експериментально показано, що напиленням із порошкових сумішей, які містять незначну кількість наноструктурних складових, можна підвищити зносостійкість покриття.

1.4 Особливості процесів структуроутворення дифузійних покриттів з використанням композиційних порошкових середовищ

Дослідження та порівняльний аналіз зносостійкості боридних покриттів, отриманих з композиційних порошкових середовищ наведені в статтях [157–159]. Порошкові середовища отримували алюмотермічним відновленням шихтової суміші, що проходило з протіканням СВС-процесу, в спеціальних ретортах позапічним способом. Відновлену суміш розмелювали, просіювали, забезпечуючи необхідний гранулометричний склад (0,3...0,5 мм²) і для подальшого використання при термодифузійному насиченні додавали активатори KBF_4 і AlF_3 . Металографічні та дюрOMETричні дослідження дифузійних шарів з працюючих сумішей показали їх аномальність. По-перше, по товщині боридні шари, які утворились в сумішах, що містять чисті метали та їх оксиди у 1,2...1,8 рази перевершують шари, отримані в традиційних алюмотермічних сумішах і сумішах на основі карбиду бору. Подруге, мікротвердість на межі фаз практично не змінюється, залишаючись на рівні значення вищого бориду, а в деяких випадках (суміші № 7–8) в області низькобористої фази (по центру шару) вона навіть підвищується до 20000...21400 МПа. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу показали, що вміст бору (до 35% мас.) в шарах, сформованих з розроблених сумішей, перевищує його вміст у вищому бориді FeB. Аналіз діаграми Fe–B показує, що в цій системі в області вмісту бору більше 50 ат.%, що відповідає 16,2% мас., утворюється ряд високобористих твердих розчинів на основі ґраток ромбічного бору з мікротвердістю, що перевищує

20000 МПа [157]. Ймовірно, виявлені аномалії можуть мати істотний вплив на трибологічні властивості досліджуваних покриттів бориду. Представлені гістограми (рис. 1.4) порівнювальних результатів випробувань на знос зразків, оброблених в сумішах розроблених насичуючих складів, з урахуванням навантаження, що додається, за час випробування – 100 хвилин. З отриманих даних видно, що склад насичуючих середовищ істотно впливає на зносостійкість формуємих з них боридних покриттів. Так, введення до складу насичуючої суміші оксидів міді CuO і молібдену MoO_3 призводить до формування покриттів з високим опором зносу. Таке підвищення зносостійкості покриттів може бути пов'язане з вищевідзначеними особливостями фазоутворення формуємих дифузійних шарів.

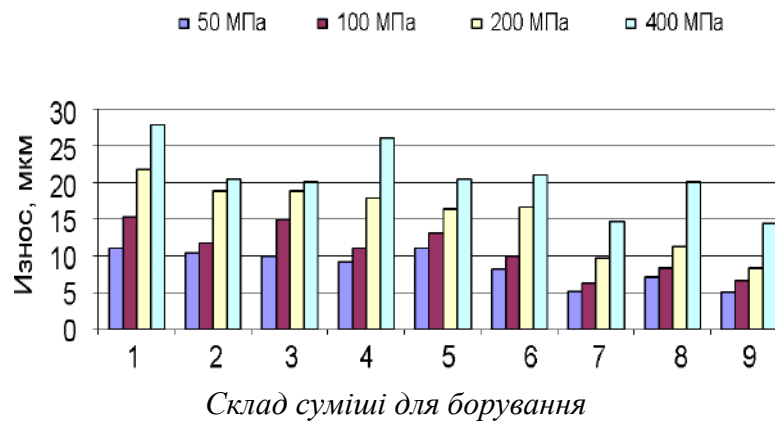


Рисунок 1.4 – Зносостійкість боридних покриттів за 100 хвилин досліджень [157]

Дифузійні покриття, отримані з композиційних боруючих середовищ є ефективним методом підвищення надійності та довговічності деталей машин, інструменту та технологічного оснащення завдяки створенню на поверхні оброблюваних деталей боридних шарів, що мають унікальний комплекс фізико-хімічних властивостей [160]. Це висока твердість на сталях (1300...2200 HV 0,1), що обумовлює високу зносостійкість боридних шарів в різних умовах тертя і зносу. Коефіцієнт тертя шарів бориду та схильність до схоплювання (утворення металевого зв'язку) у контакті з холодними

металами при їх взаємному переміщенні (холодне витягування, гнучка, штампування) значно нижчий, ніж у загартованих сталей. Отримані результати власних досліджень ініціюють питання про те, чи вичерпується перелік бориду заліза фазами FeB і Fe_2B і чи можливе утворення в шарі фаз з більш високим вмістом бору. Відомо, що усі перехідні метали мають не менше трьох боридів, причому у найближчих сусідів заліза по періодичній системі – хрому, марганцю, нікелю, кобальту – їх число складає від чотирьох до семи [160]. Аналіз літературних даних показує, що усі перехідні метали, близькі до заліза в періодичній системі елементів, утворюють з бором металоподібні фази, що містять більше 50 ат. % бору, зокрема дибориди фази типу MeB_2 [160]. Дибориди утворюють усі метали IV періоду – від скандію до марганцю, багато металів V і VI періодів – від цирконію до молібдену та від гафнію до ренію. Утворюють дибориди і елементи групи паладію і платини, що є аналогами заліза у відношенні електронної будови. Природно припустити, що в системі $Fe-B$ також може утворюватись подібне з'єднання. Авторами [161] представлена схема діаграми стану $Fe-B$ з урахуванням існування чотирьох визначених експериментально боридів заліза Fe_3B , Fe_2B , FeB і FeB_2 . При цьому в області великого вмісту бору враховано висловлене припущення, що на діаграмі має бути третє евтектичне перетворення між FeB_2 і чистим бором. При розгляді процесу формування дифузійних шарів зазвичай мають спробу простежити за цим процесом, використовуючи діаграми стану сплавів. При цьому виходять з положення, що стало майже правилом, що формування шару на ізотермі дифузії йде за підвищенням концентрації дифундуючого елемента в системі сплавів і підкоряється законам фазових перетворень. В цьому випадку спочатку повинні виникати фази нижчого складу, потім середнього і, нарешті, вищого (теорія чистої або атомної дифузії). Згідно іншої теорії (теорії реакційної дифузії) формування дифузійного шару може розпочинатися з утворенням фази вищого або середнього складу, минувши стадію утворення фази нижчого складу, якщо термодинамічні умови для утворення цих фаз виявляться сприятливішими,

ніж для фаз нижчого складу. Наявний великий теоретичний та експериментальний матеріал, що ґрунтується на застосуванні прецизійних методів дослідження фазового та хімічного складів дифузійного шару, переконує нас в тому, що у багатьох випадках практики ХТО утворення дифузійного шару не підкорюється рівноважним умовам, а течуть переривчасто та можуть розпочатися з утворення фази вищого або середнього складу. Структура дифузійного шару в цьому випадку не є рівноважною. Серед різних чинників, що мають вплив на механізм формування дифузійного шару з нерівноважною структурою, головними є початкові умови, передуючі процесу дифузії елементів в метал, які прямо або побічно залежать від ряду фізико-хімічних і кінетичних чинників насичення, особливо значимих, якщо йдеться про багатоконпонентну систему насичення. З виникненням теорії про нерівноважні системи з'явилася можливість впливати на структуру та властивості дифузійних шарів за рахунок зміни динаміки самого процесу насичення. Змінюючи насичуючий склад середовища та співвідношення компонентів, що входять до неї, можливо впливати на систему і тим самим змінювати кінетику дифузійних процесів [160]. Термодифузійне моделювання синтезу розроблених порошкових боруючих середовищ, представлено в [162], дозволило встановити для кожного з досліджуваних складів сумішей сполуки, які при подальшій хіміко-термічній обробці можуть бути джерелами бору. Різноманіття фізико-хімічних механізмів реалізації структурних станів насичуючого металу приводить до появи нових, несподіваних ефектів і зміни стійкості системи. На думку авторів вказаний вище нерівноважний насичуючий стан і формування систем, а також наноструктурованість насичуючих середовищ приводять до формування аномальних структур бориду.

Отримання дифузійних шарів на вуглецевих і легованих сталях в киплячому шарі проводилось в НДЛ зміцнення сталевих виробів БНТУ [163]. Розроблені суміші відрізняються від інших порошкових середовищ низькою енергоємністю отримання, великою кратністю використання (від 4 до 20

разів), високою швидкістю формування зони зміцнення, можливістю отримувати покриття з регульованими фазовим і хімічним складами. Проте тривалість процесу, яка складає 8...10 годин є основним недоліком цих сумішей. У ряді робіт [164–167] показано, що застосування киплячого шару при боруванні з порошків скорочує тривалість процесу від 2 до 20 разів, знижує енерговитрати на 1 тону виробів від 2 до 12 разів і зменшує витрати порошку в 10 разів. Насичуюче середовище отримували методом позапічної металотермії з оксидів алюмінію, бору, цирконію, хрому, міді та порошку алюмінію [168]. На сталях, що досліджували утворюються дифузійні шари, що не мають характерної голчастої будови та двофазної структури, як при боруванні з цих же сумішей при традиційному пічному нагріванні в контейнерах з плавким затвором. Так, при температурі борування 950 °С впродовж 6 годин на зразках, оброблених при традиційному пічному нагріванні в контейнерах з плавким затвором з порошкового середовища для двофазного борування, формуються двофазні шари. На сталі 20 утворюється шар завтовшки 400 мкм з мікротвердістю по глибині шару від 1290 до 2010 HV_{0,1}, на сталі 4X5МФС – 140 мкм з мікротвердістю від 1780 до 2290 HV_{0,1} і на сталі X12МФ – 90 мкм з мікротвердістю 1890 HV_{0,1}. Проведений BDS-аналіз зразків, борованих в киплячому шарі, показав наявність в поверхневих шарах на сталі 20 складного оксиду алюмінію Al₅(BO₃)O₆, що свідчить про окислення поверхні в процесі насичення, а на сталях 4X5МФС і X12МФ - бориду Fe₂B. Проведені дослідження показали, що структура і фазовий склад шарів бориду, отриманих на досліджуваних сталях в киплячому шарі з порошкового середовища для двофазного борування, відрізняються від структури та фазового складу шарів, що формуються при традиційному пічному нагріванні в контейнерах з плавким затвором. Ці шари мають знижену мікротвердість, що пояснюється фазовим складом і структурою отриманого борованого шару. Особливості фазового складу та структури шару пов'язані, з одного боку, з великою швидкістю дифузії бору в глиб сталі завдяки швидкому нагріванню до дуже високих температур, а з іншої - з

меншою активністю насичуючих боровмісних середовищ, що застосовуються, через відсутність плавкого затвору. В результаті цього в поверхневих шарах сталі не встигає створюватись концентрація бору, необхідна для утворення зони бориду, як при пічному нагріванні під плавким затвором. У дослідженні [163] була вжита спроба отримати на досліджуваних сталях, з металотермічного порошкового середовища в киплячому шарі, традиційні шари бориду шляхом зміни схеми обробки. При цьому процес насичення здійснювали в реторті діаметром 10 см, кількість порошкової суміші складала $\sim 1200 \text{ см}^3$ (висота шару $\sim 15 \text{ см}$). За першою схемою процес здійснювали наступним чином: включали механічну вібрацію, після нагрівання до температури обробки завантажували зразки, витримували при температурі $950 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 6 годин, піднімали зразки над шаром усередині реторти без подання захисного газу та після одночасової витримки діставали зразки з реторти на повітря. У другому варіанті флюїдизація порошкового середовища досягалася продуванням азоту. Температура борування складала також $950 \text{ }^\circ\text{C}$, час - 6 годин. Охолодження зразків в киплячому шарі з флюїдизацією азотом впродовж $\sim 2,5$ годин проводили до температури $\sim 720 \text{ }^\circ\text{C}$, потім виключали азот і охолоджували з піччю ~ 13 годин до $T \sim 340 \text{ }^\circ\text{C}$, після чого витягали зразки з реторти. У третьому варіанті спочатку включали механічну вібрацію, відразу завантажували зразки та нагрівали в киплячому шарі до $950 \text{ }^\circ\text{C}$, потім включали флюїдизацію ендогазом, після витримки впродовж 6 годин, зразки витягали з киплячого шару вгору при збереженні захисної ендотермічної атмосфери впродовж 1 години, після чого зразки виймали з реторти на повітря. Для подальших досліджень була обрана третя схема обробки, що обумовлено більшою товщиною дифузійного шару, який формується в цих умовах на досліджуваних сталях. Температура ХТО складала $950 \text{ }^\circ\text{C}$, час витримки – 8 годин. Проведення борування сталей 20, 4Х5МФС і Х12МФ в киплячому шарі за вищезгаданих умов не дозволило отримати характерну голчасту структуру. Твердість шару бориду також нижче, ніж при традиційній обробці в контейнері з плавким затвором, що

пов'язано зі зменшенням потужності дифузійного джерела за рахунок зниження тиску в контейнері при відсутності плавкого затвора і відповідно до зміни складу парогазової фази. Зносостійкість сталі 20 після борування в результаті досліджень двома способами – в киплячому шарі та в контейнері з плавким затвором, при незначних навантаженнях, що дорівнюють 50 і 100 МПа, легування поверхневих шарів сталі 20 В до 4,79% мас. призводить до підвищення її зносостійкості в два рази у порівнянні із зносостійкістю шарів бориду, отриманих традиційним методом. При навантаженні 400 МПа після 60 хвилин випробувань для сталі 20, борованої в киплячому шарі, починається катастрофічне руйнування дифузійного шару.

Особливості формування боридних покриттів з композиційних металотермічних порошкових середовищ [168] показали, що відповідальним чинником для отримання того або іншого типу покриття є головним чином вид боровмісної речовини, а не масова доля бору в насичуючому середовищі. Боридні шари, утворені в сумішах, що містять чисті метали та їх оксиди, в 1,2...1,8 рази перевершують по товщині шари, отримані в традиційних алюмотермічних сумішах і сумішах на основі карбиду бору. Інтенсифікуючою дією на насичуючу здатність добавок, що вводяться, може служити утворення тимчасової рідкої фази, сприяючої прискоренню масопереносу при ХТО. Металографічні та рентгеноструктурні дослідження показали, що покриття бориду, отримані з металотермічних сумішей, що синтезуються, мають різний фазовий склад: однофазні, такі, що складаються з низькобористої фази Fe_2B і двофазні ($FeB + Fe_2B$). Твердість двофазних шарів бориду, що отримують в традиційних алюмотермічних сумішах, змінюється стрибкоподібно на межі фаз від 13500...16800 МПа (FeB) до 10000...13500 МПа (Fe_2B). Значення ж мікротвердості покриттів, що формуються в розроблених сумішах, на межі фаз практично не змінюється, залишаючись на рівні значення вищого бориду. Введення використаних добавок до складів насичуючих середовищ має вплив і на корозійну стійкість покриттів, що формуються, оброблені зразки не міняють свого кольору,

тобто не окислюються на повітрі. З використанням мікрорентгеноспектрального аналізу досліджено розподіл бору в дифузійних шарах. Практично на усіх спектрограмах вміст бору в шарах перевищує його вміст у вищому бориді FeB. З аналізу діаграми Fe–B визначено, що в цій системі в області вмісту бору більше 50 ат. %, що відповідає 16,2 ат. %, утворюється ряд високобористих твердих розчинів на основі ґраток Р-ромбічного бору. Мікротвердість з'єднань FeB_n перевищує 20000 МПа [168]. На підставі ретельного кристалохімічного вивчення твердих розчинів металів у борі показано, що в структурі Р-ромбічного бору є принаймні вісім кристалографічних положень, що представляють порожнечі достатні по розмірах, щоб в них могли розміститися атоми металів. Таким чином, існує можливість утворення таких структур, наявністю яких в деяких випадках можна пояснити підвищення твердості отриманих покриттів бориду. Для дослідження впливу добавок, що вводяться, на інтенсифікацію процесу дифузійного насичення був проведений мікрорентгеноспектральний аналіз насичуючої суміші. В суміші зафіксована наявність міді, оксид якої входив до складу початкової шихти. Термодинамічні розрахунки сумішей, до складу яких вводився оксид міді, також показують наявність міді у складі конденсованих фаз при охолодженні після СВС. Наявність міді може приводити до утворення тимчасової рідкої фази, що сприяє прискоренню масопереносу при ХТО. Експлуатаційні властивості деталей підвищуються шляхом модифікації поверхневої зони.

Одним з методів досягнення модифікації мікроструктури та хімічного складу інструменту є застосування термохімічної обробки [169], що забезпечує утворення шарів з карбідною та карбонітридною структурами. Для кожної марки сталі підвищення експлуатаційних властивостей може бути досягнуто відповідним вибором процесу карбідизації або карбонітрації з використанням композиційного порошкового середовища [170,171]. ХТО проводили в порошковому середовищі, яке у разі карбонітрації вміщувало вугілля, соду Na₂CO₃ і калій залізістосинеродистий K₄Fe(CN)₆, а у разі

карбідизації – вугілля і соду Na_2CO_3 . Металографічні спостереження показали відмінність мікроструктур основи матеріалу після об'ємної термічної обробки. Так, на сталях X12МФ і X12 мікроструктура була мартенситом з великими карбідами, рівномірно розподіленими в основі. Мікроструктура сталей 4X5МФС і 4X5В2ФС є дрібногольчастим мартенситом з включеннями дрібних карбідів. Результати рентгеноструктурного та мікрорентгено-спектрального аналізів показали присутність в дифузійній зоні карбонітридів, легованих карбідоутворюючими елементами, складного складу $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W})_3\text{CN}$, $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{V})_3\text{CN}$, $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{CN}$, а також інших карбонітридних фаз, ідентифікацію яких за допомогою рентгеноструктурного методу виявилось неможливим.

При карбідизації на сталях формується дифузійний шар з двох зон: верхньої, так званої активної, яка має підвищену трюїмість і більш високий вміст розташованих карбідних включень, та перехідну, яка мало відрізняється від серцевини з карбідними включеннями, які концентруються переважно по межах колишніх аустенітних зерен і плавно зменшуються по мірі віддалення від поверхні в глиб металу. Карбідна фаза складається з легованого цементиту і карбідів Cr_7C_3 і Cr_{23}C_6 . Хром, вольфрам і молібден є присутніми в цементиті, заміщаючи атоми заліза: хром – до 15 %, молібден – до 1 % і вольфрам – до 0,5%, ванадій в цементиті не присутній.

Аналізуючи значення зносу усіх досліджуваних марок сталей для холодної деформації, можна констатувати, що найменший знос і розкид результатів було отримано для карбонітрації, проведеної після гартування і відпуску. При такій технології усі максимальні значення зносу для досліджуваних марок сталей, а саме X12 і X12МФ, знаходилися в межах 10,05...10,55 мкм. Важливо, що найбільший розкид результатів вийшов для цих сталей після нормалізації – 12,51 і 10,09 мкм і подальшої карбонітрації – 13,29 і 10,09 мкм. Випробування на знос, виконані на інструментальних сталях для холодної деформації при навантаженні 400 МПа, показали, що найкращі результати були отримані на сталі X12МФ, найгірші (найвищий

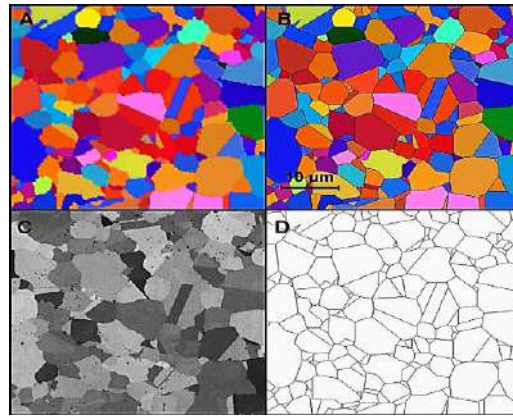
знос) – на сталі Х12. Встановлено, що у разі високого навантаження переважним є використання процесу карбонітрації з подальшим гартуванням і відпуском. Порівнюючи можливості застосування двох варіантів обробки для поверхневого зміцнення інструментальних сталей можна констатувати, що найбільший опір зносу досягнуто на інструментальних сталях для холодної деформації в результаті процесу карбонітрації.

Дослідження впливу умов проведення термодифузійної карбонітрації у безціаністких порошкових середовищах на механічні властивості інструментальних сталей та вивчення їх взаємозв'язку із структурою дифузійних покриттів проведено авторами [172]. ХТО проводили в порошковому середовищі, яке містило вугілля, соду і калій залізистосинеродистий при температурах 450; 500 і 550 °С впродовж шести годин. У роботі проведений кількісний стереологічний аналіз, що дозволив виявити кількісне співвідношення дрібних і великих часток в шарі залежно від температури проведення процесу насичення. Проведений кількісний мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що ϵ -карбонітрид, який є основною фазою дифузійного шару, легований молібденом, вольфрамом, ванадієм і хромом. Хром є основним легуючим елементом ϵ -карбонітриду, підвищує його стабільність, твердість і зносостійкість. Як відомо, хром в сталі Р6М5 рівномірно перерозподіляється між структурними складовими, тобто 50% від його вмісту в сталі знаходиться в карбідній фазі, причому не в спеціальних карбідах хрому, а в якості легуючого елемента в цементиті, і 50 % хрому – в α -фазі ϵ -карбонітрид утворюється як на базі α -фази, так і Fe_3C , наслідуючи атоми хрому з їх рівномірним розподілом в структурі. Проведення процесу низькотемпературної карбонітрації інструментальної сталі Р6М5 при температурі 450...550 °С у безціаністких порошкових середовищах дозволяє отримати дифузійні шари, що містять карбіди та карбонітриди з мікротвердістю від 10050...11450 до 13400...15250 МПа і протяжністю зони підвищеної твердості від 80 до 120 мкм.

1.5. 3D моделювання структури покриттів конструкційних матеріалів

Здатність характеризувати мікроструктуру є важливим інструментом для матеріалознавців, оскільки вона дозволяє кількісно оцінити взаємозв'язок мікроструктура – властивості та передбачити здатність матеріалу працювати в цьому додатку в залежності від історії процесу. Класичні методи характеристики мікроструктури зазвичай включають перегляд зображення з розрізаної поверхні, область, яка цікавить механічно полірується і розглядається на оптичному або скануючому електронному мікроскопі (SEM) [173]. При адекватному вирішенні в цьому процесі аналізу зображень, межі зерен і частки другої фази можуть бути окреслені, а стереологічні методи можуть згодом використовуватись для виведення тривимірних (3D) статистичних атрибутів з 2D мікроструктурних зображень. Однак існує ряд мікроструктурних параметрів, таких як можливість з'єднання, справжня характеристика, розмір і справжня форма об'єкту, які не можуть бути виведені з 2D-розрізів. Визнаючи той факт, що багато властивостей вимагають екстремальних значень мікроструктури, очевидно, що характеристика повного розподілу цих характеристик може бути більш придатною для деяких прогнозованих моделей. Необхідність більш повно охарактеризувати тривимірну мікроструктуру привела до розробки методів, що дозволяють безпосередньо отримувати тривимірні мікроструктурні дані. Однією з методологій, яка була успішно використана для виконання цього завдання, є послідовне секціонування [174]. Однак цей метод може зайняти багато часу і, якщо його виконувати вручну, може привести до помилок, пов'язаних з підтриманням постійної товщини перетину. Метод визначення структури зерен шляхом послідовного перетину з використанням нового типу електронного мікроскопа, двопроменевого сфокусованого іонного пучка – растровий електронний мікроскоп (FIB-SEM). Цей мікроскоп може виконувати мікрообробку з високим ступенем локалізації та візуалізації іонів

з використанням колонки FIB, а також неруйнівну візуалізацію з високою розділовою здатністю або інші аналітичні методи, такі як дифракція зворотнього розсіювання електронів (EBSD) з використанням електронної колонки. Для цього дослідження FIB використовується для серійних зразків, а система EBSD використовується для отримання карти орієнтації для кожного перетину. Двопроменевий FIB–SEM показує великий потенціал, тому що його можна автоматизувати для виконання цього аналізу без втручання користувача. Метод послідовного перетину та візуалізації мікроструктури в 3D призвів до значного прогресу в можливості перегляду істинної тривимірної мікроструктури металевих матеріалів зі складною мікроструктурною морфологією та кристалографічною орієнтацією. Репозиціонування зразків в цих дослідженнях зазвичай виконували вручну. У більшості цих експериментів проводиться дрібномасштабний перетин з використанням однопроменевого FIB. Fraser і інші [175] використовували методи двопроменевого FIB-SEM щодо отримання морфологічних даних для мікроаналізу. Значна частина цього дослідження, хоча і достатня для 3D–реконструкції та візуалізації, не містить адекватної кількісної інформації щодо орієнтації та не дозволяє використовувати повністю автоматизований метод сегментації зерен. Крім того, ручний перетин просто неможливий, навіть з FIB, при збиранні великомасштабних 3D–даних з високою розділовою здатністю необхідного інгредієнту для високоточної статистичної характеристики. Зерниста структура зразка IN100 показана на чотирьох зображеннях (рис. 1.5). Перше зображення – це карта зернистості, отримана при скануванні OIM, друге зображення – апроксимація карти зернистості, розрахована Micro-Imager, третє зображення – вторинний FIB. Електронне зображення (x7500), а четверте зображення – скелетонізоване зображення, створене Micro-Imager, яке використовується для стереологічних розрахунків в Fovea Pro. Зображення (рис. 1.5) мають ту ж площу, а розмір показаної області становить 40 мкм × 41 мкм.



а – зерниста карта зі сканування EBSD; б – зерниста карта після апроксимації зернистості; в – зображення вторинних електронів FIB;
г – бінарне зображення кордонів зерен

Рисунок 1.5 – Мікроструктура суперсплавів на основі Ni IN100 [173]

Слабкий штучний інтелект за визначенням [176] покликаний імітувати приватні сенсорні та когнітивні функції людського або іншого розуму. Одним з найважливіших сенсорних навичок живих організмів є просторове сприйняття навколишнього світу. Для представлення результатів досліджень використовують воксельні 3D моделі, які являють собою кубічні просторові сітки, в яких об'єкти представляються безліччю маленьких кубиків (вокселей). В роботі розглядаються принципи побудови воксельних геометричних об'єктів по замкнутому контуру на основі R-функціонального опису. Проводиться аналіз графічних образів, отриманих різними способами опису замкнутого контуру. Розглядаються проблеми отримання монотонності утворення функціонального простору вокселізації полігональних моделей, синтезуємих в сучасних системах САПР, є однією з нагальних проблем, що виникають у фахівців в області воксельного моделювання.

Найбільший розвиток отримують методи розтеризації, формуючі двоїчну рецепторну модель [177]. Аналогічні завдання виникають з розвитком систем пошарового синтезу, де формуємий образ шару являє собою растрове зображення [178]. В кінці 1990-х років виникає напрям

функціонально воксельного моделювання (ФВМ), що дозволяє розглядати воксельний образ як деяку характеристику функціонального простору (М-образ) [179,180] Поява ФВМ на тлі стрімкого розвитку комп'ютерних технологій дозволив ставити питання про активне використання воксельних технологій в системах САПР і АСУ. Харківська школа академіка В.Л. Рвачова активно розвивала R-функціональне моделювання (RFM) [181], принципи якого полягають в основу майбутніх аналітичних САПР і АСУ-технологій, розширюючи клас вирішених завдань і удосконалюючи пропроцес комп'ютерного інженерного розрахунку.

З поширенням сучасної техніки підготовки шліфів і устаткування для мікроструктурного аналізу сплавів значно спростився процес підготовки мікрофотографій серії послідовних перерізів досліджуваних зразків. Комп'ютеризація дослідницького процесу дозволяє істотно прискорити та спростити процес 3D-моделювання об'єктів мікроструктури, підвищити якість і адекватність отримуваних просторових моделей. Особливо інтенсивно розвиваються дослідження по 3D моделюванню мікроскопічних біологічних об'єктів по серійних гістологічних зрізах [182–184]. Автор запропонував методики тривимірної стереологічної реконструкції графітних включень у високоміцному чавуні з використанням програми SolidWorks. Показано, що реконструйовані компактні та агреговані графітні включення дають повніше уявлення про їх реальну форму, ніж випадкові перетини площиною шліфа. При побудові двох 3D моделей графітних включень, які за формою і структурою відрізняються від "ідеальних" кулястих включень, із стандартно збільшених мікрофотографій послідовних перерізів досліджуваних об'єктів (рис. 1.6, б, в – п. 1–8) знімали контурні копії одночасно з фіксованими реперними точками – прямокутними мітками (рис. 1.6, б, в – поз. 9–15) в кутах мікрофотографій. Процедура виконували з використанням програми ImageJ (рис. 1.6), яка є безкоштовним інструментом для обробки цифрових зображень [185,186]. Технології тривимірного моделювання міцно закріпилися у всіх сферах життєдіяльності людей. До

появи 3D моделювання люди розробляли майбутню форму виробу лише за рисунком або кресленням. З розвитком технологій 3D моделювання суспільство отримало нові можливості формоутворення, різного за складністю проектів і покращену хоч і ускладнену подачу проекту, що відрізняється. 3D моделювання – сучасне та перспективне нововведення котре було започатковане у ХХ ст.

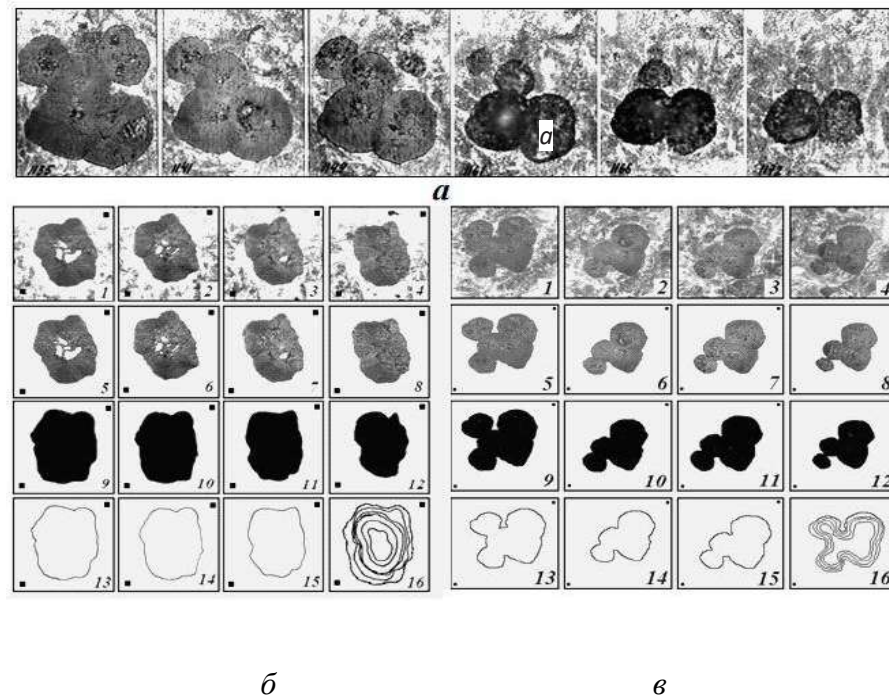


Рисунок 1.6 – Мікроструктура агрегованого (а, в) і компактного (б) графітних включень в послідовних перерізах: поз. 1–4 – труєно; 5–8 – не труєно; 9–12 – бінаризовано; 13–15 – контурів; 16 – ізограм [182]

Процес комп'ютеризації лише удосконалив моделювання, зробивши його більш яскравим і неповторним. Цифрові технології знищили бар'єр між однотипністю форм різноманітних проектів [187–188]. В наш час 3D графіка масово застосовується, зокрема, найрозповсюдженіші галузі – архітектурне та дизайнерське проектування, медицина та індустрія розваг. Програми та технології 3D моделювання також використовуються для створення комп'ютерної моделі майбутнього об'єкту і за допомогою технологій прототипування створюють зразок майбутнього виробу. Отримане за

допомогою рендеринга зображення пізніше використовують для створення фірмового стилю [189]. Комп'ютерне моделювання дає змогу досягти максимально реалістичну розробку міського ландшафту та архітектури, надаючи замовникам відчуття ефекту присутності. В свою чергу це дозволяє суттєво проаналізувати проект і за необхідності усунути недоліки без значних витрат. Сучасна промисловість існує в тісному зв'язку з виробничим моделюванням, що зводить до мінімуму витрати на матеріали та інженерне проектування. Тривимірне моделювання суттєво розширило горизонти кінематографу. За її допомоги створюються повноцінні ландшафти, сцени будь якої складності [190]. З комп'ютеризацією процесу актуальним на сьогодні залишається зниження термінів проектування 3D моделі. Реалізація 3D моделей стала доступною не тільки дорогим компаніям але й (креслення, ескізи). Графічна інформація створює фундамент щодо подальшого створення поверхневого моделювання. Вдосконалена поверхня моделі є базою для подальшої розробки твердотільної моделі. Яка в свою чергу формується на основі поверхневого моделювання: задається товщина матеріалу, вводяться технічні та конструктивні елементи. В залежності САМ і САЕ-системах використовується як твердотільне моделювання так і поверхневе [191]. Рішення задач математичного програмування функціонально воксельним методом [192] заснований на принципі комп'ютерних обчислень. Автори пропонують принцип комп'ютерних обчислень, що приводить до єдиного підходу щодо вирішення задач лінійного і не лінійного програмування. Цей принцип заснований на двох методах: R-функціональному моделюванні [193,194] і функціонально-воксельному моделюванні (ФВМ) [195].

Як аналітичний засіб побудови складних геометричних моделей R-функціональне моделювання базується на застосуванні математичного апарату R-функцій, розробленого академіком В.Л. Рвачовим [194]. По суті, апарат дозволяє виконувати теоретикомножинні операції над неявно заданими функціями, збільшуючи при цьому розмірність простору. У 2016

році був сформульований комп'ютерний метод функціонального воксельного моделювання, заснований на принципах лінійної апроксимації функціонального простору для обчислення його локальних геометричних (диференціальних) характеристик [195]. При цьому під терміном воксель розуміється світлова характеристика в заданому спільночисленому просторі, яка служить засобом відображення локальної геометричної характеристики.

У роботах [196–200] наводяться різні додатки методу та розкриваються його переваги. Так у роботах Скобло Т.С., Клочко О.С. в якості базової була використана, а потім вдосконалена методика дослідження мікроструктур хромовмісних сплавів математичним аналізом [198,199]. Для визначення тісноти зв'язку між структурними складовими сплаву запропоновано новий показник, заснований на поєднаннях умовних кольорів і абсолютних значень лапласіану. Для цього, досліджуване зображення, відповідно до методики, розбивали на фрагменти заданого розміру $n \times m$ пікселів і для кожного будували гістограми оцінюваних параметрів.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 1

1. Враховуючи викладене щодо використання композиційних насичуючих середовищ для отримання захисних дифузійних покриттів, що працюють в умовах дії високих температур, зносу і корозії, проблему підвищення фізико-механічних властивостей конструкційних матеріалів можна вирішити шляхом створення комплексних багатокomпонентних захисних покриттів. Алітовані, ванадієві, титанові, молібденові, боровані та вольфрамові покриття відрізняються від інших дифузійних шарів високою зносостійкістю та корозійною стійкістю. Отримані захисні покриття найбільш перспективні для роботи при високих температурах, в умовах дії зносу поверхні, в агресивних середовищах коксохімічного виробництва. Створення на поверхні дифузійної зони із специфічним хімічним складом привертає увагу фахівців, передусім, завдяки своїй раціональності. Саме на

поверхні виробів зароджуються тріщини - передвісники руйнування, виникають максимальні напруження як реакція на експлуатаційні навантаження, спостерігаються явища інтенсивного одночасного зносу та корозії.

2. Відповідно до попереднього аналізу наукових даних слід зазначити, що наразі розроблено доволі багато способів отримання захисних покриттів, яким присвячена значна кількість робіт. Проте існуючі методи отримання захисних дифузійних шарів (мікродугове насичення, комплексна хіміко-термічна обробка, насичення поверхні шарів двома та більше компонентами, термодифузійна обробка, термогідрохімічна обробка та ін.) є енергоємними та характеризуються великою тривалістю процесу. У зв'язку з цим для України актуальною є розробка нових технологій, що забезпечують отримання захисним дифузійним шарам з необхідними експлуатаційними характеристиками при мінімальному часі їх формування. Такими технологіями є способи отримання захисних дифузійних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ.

3. Отримання практично будь-якого складу захисного шару, висока стабільність властивостей, простота технології та технологічного устаткування, низька собівартість матеріалів за рахунок використання дешевої сировини і незначних енергетичних витрат на проведення процесу, практично повна безвідходність технології привертають до цього способу все більшу увагу. На особливу увагу заслуговує отримання дифузійних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ.

4. Основний напрямок досліджень пов'язан з розробкою нових захисних покриттів з унікальними спеціальними та багатофункціональними властивостями. Значний внесок у теорію і практику процесів дифузії в металах, розробки захисних покриттів в ізотермічних та нестационарних температурних умовах внесли вчені матеріалознавці: Фірстов С.О., Баглюк Г.А., Скобло Т.С., Савуляк В.І., Ковалевський С.В., Большаков В.І, Глушкова Д.Б., Кіндрачук М.В., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Серета Б.П., Хижняк В.Г., Змій В.І., Похмурський В.І., Гурей І.В. Деревінка І. С., Чейлях А.П., Лабунець

В.Ф.; Мержанов О.Г., Боровинська І.П., Юхвид В.І., Лахтін Ю.М., Коган Я.Д., Штессель Е.А., Бекман І.Н., Белкін П.М., Бокштейн Б.С., Арзамасов Б.М., Гурьев О.М., Дубінін Г.М., Мінкевич, Г.В. Земсков, І.М. Кідін, Петрова Л.Г., Чудіна О.В., Прокошкін Д.А.; Ворошнін Л.Г., Ляхович Л.С., Борисенко Г.В., Кухарев Б.С., Щербаков Е.Д., Хіна Б.Б., Шматов О.А., Галинська Н.А.; Bartsch K., McCauley J.W., Frankhouser W.L., Matkowsky V.J., Moore J.J., Viljoen H.; G. Antczak, J. Crank, G. Ehrlich, D. Gupta, H. Mehrer, G. Neumann, I. Rubinstein, J.P. Stark, Wang, Y.F., Zhang Y., Zheng Y.; W.C. Whan; Y. Watanabe; A. Gany; V. Gauthier. Застосування композиційних насичуючих середовищ, які зміцнюють поверхні деталей підтвердили перспективність нанесення покриттів на базі алюмінію, ванадію, титану, молібдену, бору та вольфраму. Ці дифузійні шари характеризуються високою зносокорозійністю. Дослідження, що стосуються дифузійної металізації, кінетичних процесів, механізмів формування покриттів найбільш ґрунтовно відображені в роботах: Артемьева В.П., Борисова В.Т., Гегузіна Я.С., Шатинського В.Ф., Гурова К.П., Лобова Б.Я., Мокрова А.П., Соколова А.Г., Чаєвського М.И., Щербединського Г.В.

5. Наразі кількість наукових робіт з отримання дифузійних шарів різного призначення становить кілька десятків. Протягом 20 років більшістю дослідників (Інститут Проблем Матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (КПІ), БНТУ, МІСІС, МАДІ та ін.) було визнано, що для забезпечення бажаного поєднання властивостей дифузійного шару – високої жаростійкості, корозійної стійкості, зносостійкості необхідно мати дифузійні середовища, які забезпечують задані експлуатаційні властивості деталей. В Україні розроблена технологія дифузійного карбідного поверхневого легування (ДКПЛ). Управління вказаними процесами стало можливим шляхом розрахунку та контролю хімічного потенціалу реагентів в поверхневих нанорозмірних шарах компонентів системи: насичуючий компонент – розплав – газ носій – розплав – виріб, що легують. А також завдяки контролю

та управлінню зміною хімічного потенціалу в часі. В результаті, технологія ДКПЛ трансформувалася в нанотехнологію, що забезпечує формування поверхневого карбідного шару товщиною 5...50 мкм із швидкістю 1...5 нм/сек.

6. Як видно з огляду наукових джерел, основи для отримання захисних дифузійних шарів в машинобудівній практиці вже створені. Проте теорія цих процесів, методи управління ними та шляхи широкого регулювання складів і властивостей їх продуктів вивчені недостатньо. Недостатнім чином досліджені питання термодинаміки, кінетики та моделювання в КНС. Мало експериментальних даних щодо експлуатаційних властивостей захисних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ. Не до кінця розроблена технологія їх отримання, що стримує промислову реалізацію перспективного методу. Відсутні дослідження умов теплового балансу та механізму утворення дифузійних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ. До найважливіших проблем вивчення дифузійних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ належить швидкості реакцій, що проходять в насичуючому середовищі, пошук способів надійного її регулювання, а також шляхів інтенсифікації отримання пориттів.

7. Доказано, що необхідним засобом управління реакцій, що відбуваються в композиційних насичуючих середовищ є регулювання великої кількості компонентів реакційної суміші, складу та щільності суміші, температури процесу та вмісту у суміші різного роду легуючих елементів, газотранспортних агентів, які прискорюють чи стабілізують процес. Правильне використання кожного з цих засобів і обґрунтований вибір їх різних поєднань, можливі лише при глибокому розумінні суті їх дії. Проте механізм дії багатьох прискорювачів реакцій до цього часу не з'ясований, не встановлені загальні критерії та не розроблена єдина методика оцінки та порівняння ефективної дії різних газотранспортних агентів.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Методологія досліджень

Методологічно робота побудована на основі аналізу вітчизняних і зарубіжних джерел науково-технічної інформації, узагальнені дані по областям застосування та технологіям отримання захисних покриттів, особливості структури та властивостей конструкційних матеріалів. В роботі здійснювали комплексний підхід в дослідженнях з використанням сучасних методів і обладнання. Згідно структурно-логічної схеми методології проведених досліджень (рис. 2.1) головним чинником є логічна лінія, яка пов'язує досліджувані матеріали та обладнання з експлуатаційними властивостями дифузійних шарів, отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ і їх промисловою апробацією. В результаті наукових досліджень будуть отримані нові захисні функціональні (зносо-корозійностійкі) покриття.

Розроблено нові підходи теоретичної та експериментальної оцінки процесів структуроутворення, засновані на комп'ютерному аналізі цифрових 2D і 3D зображень металографічних структур. Якість захисного дифузійного шару оцінювали за рівнем фізико-механічних властивостей сформованої структури (мікротвердості, залишкових напружень, адгезійної міцності, зносостійкості, жаростійкості, корозійної стійкості в агресивних умовах коксохімічного виробництва). Забезпечення рівня експлуатаційних властивостей конструкційних матеріалів, відповідно до вимог коксохімічної промисловості, досягали оптимізацією експлуатаційних властивостей покриттів з використанням математичного планування експериментів щодо розробки раціональних складів композиційних насичуючих середовищ. В

роботі використовувався трифакторний, трирівневий, композиційний, несиметричний план другого порядку.

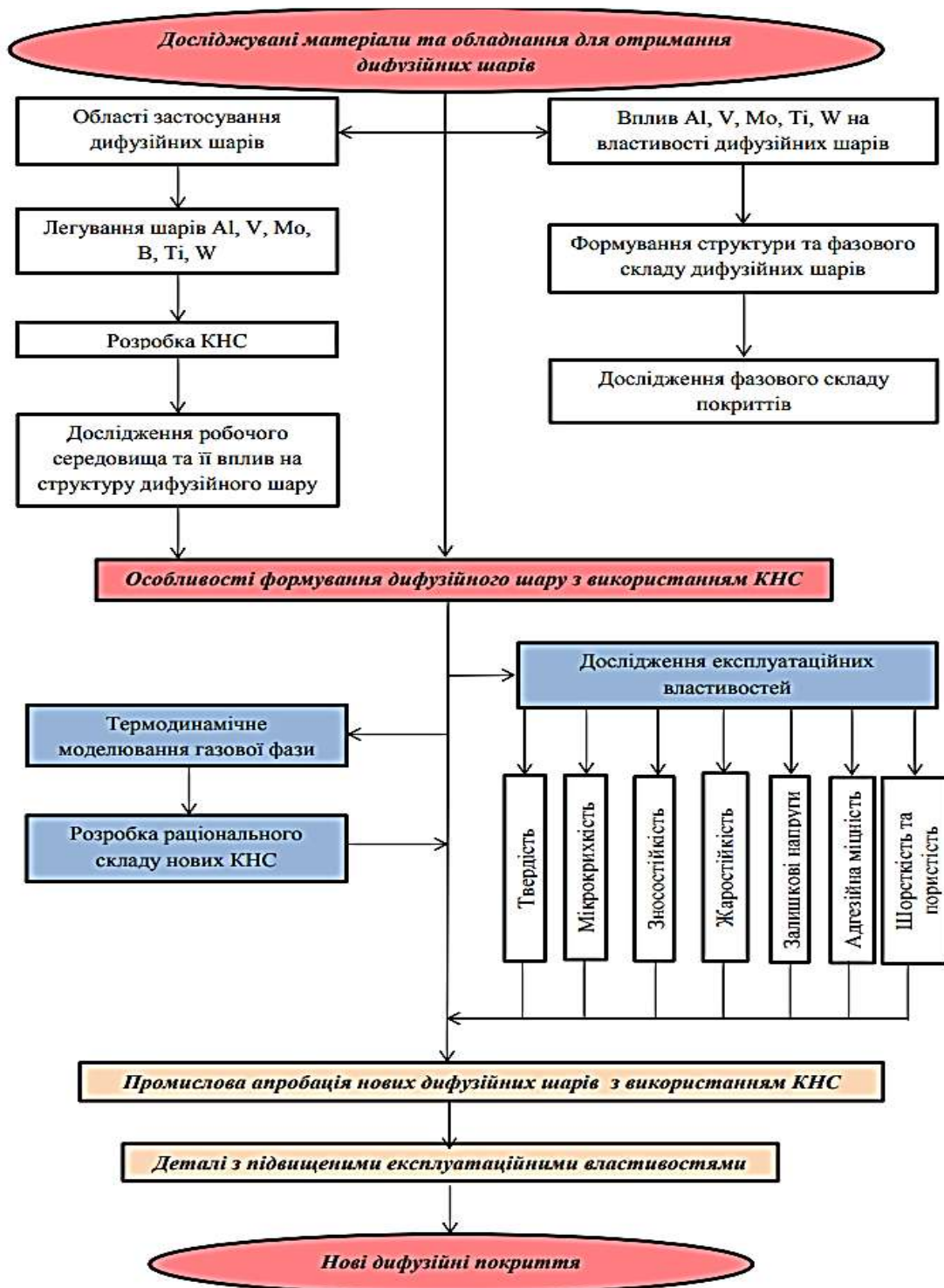
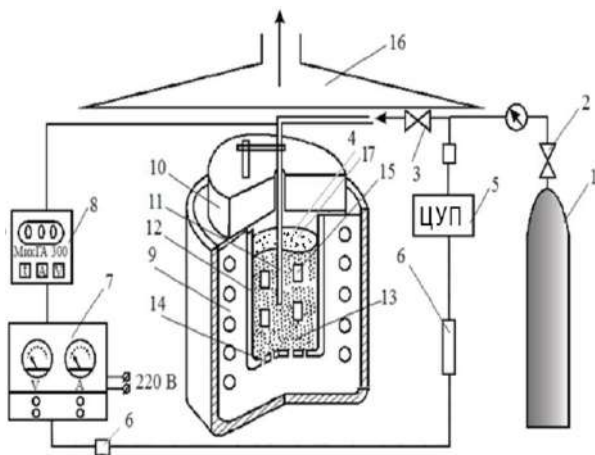


Рисунок 2.1 – Методологічна схема проведення досліджень

2.2 Обладнання для отримання покриттів в композиційних насичуючих середовищах

Експериментальні дослідження здійснювали на розробленій та виготовленій дослідно–промисловій установці ДДТУ–11 (рис. 2.2, б), принципова схема якої (рис. 2.2, а) має наступні складові: контейнер, система створення захисної атмосфери, система керування технологічним процесом, система очищення від газів.



а



б

Рисунок 2.2 – Схема (а) і дослідно–промислова установка ДДТУ–11(б):

1 – балон аргону; 2 – редуктор; 3 – вентиль для ТС; 4 – SiC;

5 – комп'ютерне керування процесами; 6 – датчик передачі інформації;

7 – система живлення; 8 – КСП-4; 9 – електропеч; 10 – кришка контейнера;

11 – термопара; 12 – контейнер; 13 – реакційна суміш; 14 – вогнетривкий шамот; 15 – деталі; 16 – зонт очищення від газів; 17 – пластина

Керування процесом здійснювали за допомогою комп'ютера 5. Реакційне устаткування складається з контейнера 12, на дно якого встановлено вогнетривкий шамот 14, що не дає можливості припікання шихти до днища контейнера 13. Для зменшення теплових втрат і надійного фіксування термопар, контейнер закривається зверху азбестовою кришкою 10. Нагрівання контейнера здійснювалося в печі шахтного типу 9. Для

запобігання змішування порошків, при використанні карбіду кремнію, як захисного шару від взаємодії шихти з киснем, встановлюється сталеві пластина 17. Для запалювання шихти використовується електрична спіраль 6. Для отримання захисної атмосфери використовується балон 1 з інертним газом аргонном, який надходить до контейнера 12 через редуктор 2 і вентиль 3, за рахунок чого регулюється швидкість подачі захисної атмосфери. Система керування технологічним процесом дозволяє регулювати темп нагрівання шихти через блок живлення 7, що контролює потужність печі 9, вимір температури проводиться координатним самозаписуючим приладом температури «КСП-4» 8 з вольфрам-ренієвою термопарою ВР-5-11. Регулювання швидкості подачі аргону здійснюється за допомогою вентиля 2, що приєднується до газової магістралі. Робота проводиться з використанням зонту очищення від газів 16. Перед змішуванням суміші порошки просушуються при температурі 60...100 °С на протязі 1...2 годин. Ретельно перемішана шихта завантажується в контейнер на вогнетривкий шамот. Створення захисної атмосфери під час проведення насичення проходить шляхом подачі аргону у верхню частину контейнера. Насипна щільність суміші становить 1000...1200 кг/м³. Згідно відомих досліджень, які враховують масштабні параметри, в експериментах були дотримані співвідношення маси шихти до маси деталей ($m_{ш.} / m_{д}$) дорівнюють – 2,7, при параметрі $A = 1,8$ (враховує розмір контейнера та розмір деталей). Ініціювання реакції здійснюється шляхом попереднього нагрівання до температури початку самозаймання (швидкість нагрівання –0,1 ... 0,5 °С/с). Температура шихти контролюється вольфрам-ренієвою термопарою в захисному чохлі, яка знаходилася безпосередньо в композиційному насичуючому середовищі.

2.3 Матеріали для досліджень

Дослідження в дисертаційній роботі виконували на зразках із технічного заліза, сталях 20, 45, У8 (ГОСТ 1050–74), ВВКМ (Вуглець-вугле-

цевий композиційний матеріал) з розташуванням армуючих волокон у поздовжньому та поперечному напрямку (Урал Т-22), (ГОСТ Р 56465–2015), мідних сплавів: латуні ЛМцЖ55-3-1, ЛАЖМц66-6-3-2 (ГОСТ 1019-47) і бронзи: БрАЖ9-4, БрАМц9-2, БрАЖМц10-3-1,5 (ГОСТ 493-54), БрХ08 (МРТУ-3-7-62). Вибір матеріалів обумовлений широким вжитком їх в масовому виробництві, а також їх порівняно невисокою вартістю. Для шихт використовували порошки дисперсністю 60–120 мкм, наступних матеріалів:

Cr_2O_3 – оксид хрому (III) (ТУ 6-09-4272-84) – компонент для енергетичної складової (ECD) і джерело хрому в покритті;

Al_2O_3 – оксид алюмінію (III) (ТУ 6-09-426-75) – баластний матеріал;

Al – алюміній марки АСД1 (ТУ 48-5-226-82) – компонент для енергетичної складової (ECD) та джерело алюмінію в покритті;

Cr – марки ПХА (ГОСТ 14-00186482-051-2005) – джерело хрому в покритті;

Ti – титан марки ПТХ5-1(ТУ 113-12-132-83) – джерело титану в покритті;

TiO_2 – порошок двоокису титану (ГОСТ 9808-84) – джерело титану в покритті;

B – бор технічний (ТУ 6-08-374-77) – джерело бору в покритті;

B_2O_3 – борний ангідрид (ГОСТ 9656-75) – джерело бору в покритті;

Mo – порошки молібдену (ГОСТ 4759-91) (ІСО 5452-80) – джерело молібдену в покритті;

MoO_3 – триоксид молібдену (ГОСТ 14316-91) – джерело молібдену в покритті;

V – порошок ванадію (ГОСТ 4166 -76) – джерело ванадію в покритті;

V_2O_5 – порошок оксиду ванадію (ГОСТ 27130.5-94) – джерело ванадію в покритті;

W – порошок вольфраму (ГОСТ 29103-91) – джерело вольфраму в покритті;

WO_3 – порошок оксиду вольфраму (ГОСТ 14339.5-91) – джерело вольфраму в покритті;

ВВКМ – вуглець-вуглецевий композиційний матеріал – (ГОСТ Р 56465 - 2015);

I_2 – йод металічний (ГОСТ 4159-79) – транспортний агент;

NH_4I – йодистий амоній (CAS 12027-06-4, M144,94) – транспортний агент;

NH_4F – фтористий амоній (ГОСТ 3773-72) – транспортний агент;

AlF_3 – фтористий алюміній (ГОСТ 19181-78) – транспортний агент;

NH_4Cl – хлористий амоній (ГОСТ 3773-72) – транспортний агент; I_2 – йод металевий (ГОСТ 4159-79) – транспортний агент;

ECD – енергетична складова, стехіометричне поєднання порошків в реакції: $Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$.

Перед використанням всі порошки прожарювали, просушували та подрібнювали до необхідної фракції. Згідно результатів роботи [201] встановлено, що максимальна повнота перетворення спостерігається при використанні реакційної суміші фракцією 60...120 мкм [202].

Для порівняння експлуатаційних характеристик використовували відомі склади порошкових шихт [6], % мас.:

алітування: $(98[30\%Al_2O_3 + 70(70\%Cr_2O_3+30\%Al)] + 2\% NH_4Cl$;

ванадіювання: $57\% Al_2O_3 + 23\% V_2O_3 + 15\% Al + 5\% AlF_3$;

титанування: $18\% Al_2O_3 + 25\% Al + 32\%Cr_2O_3 + 10\% TiO_2 + 5\% AlF_3$;

молібденування: $40\% FeMo + 57\% Al_2O_3 + 3\% NH_4Cl$;

борування: $58\% B_4C + 38\% Na_2B_4O_7 + 3\%Cr + 1\% NH_4Cl$;

вольфрамування: $40\% W + 58\% Al_2O_3 + 2\% NH_4Cl$.

2.4 Методики досліджень

Дослідження мікроструктури конструкційних матеріалів з захисними покриттями проводили з поперечних шліфів на металографічному мікроскопі

моделі «Neophot–32» за стандартною методикою [203]. Для виявлення мікроструктури покриттів, отриманих на технічному залізі, сталях, ВВКМ використовували: 5% спиртовий розчин пікринової кислоти в етиловому спирті та 4% розчин азотної кислоти в спирті. Мікроструктури, леговані бором обробляли 5% спиртовим розчином йоду; мікроструктури, леговані вольфрамом і ванадієм труїли сумішшю водного розчину марганцевокислого калію та їдкою натрію [204, 205]. Для виявлення структури міді, латуні та алюмінієвої бронзи їх труїли в солянокислому розчині хлорного заліза, а також в розчині персульфату (надсірчаноокислого) амонію. Для виявлення мікроструктури міді та її сплавів і, зокрема двофазної латуні, зразки труїли аміачним розчином подвійної солі: хлористої міді та хлористого амонію.

Методика побудови математичної моделі для отримання раціонального складу КНС. Для математичного планування експериментів по розробці раціональних складів композиційних насичуючих середовищ обрано трифакторний, трирівневий, композиційний, несиметричний план другого порядку [206–211]. Матричний підхід до визначення коефіцієнтів регресії [212].

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} & x_{31} & \dots & x_{k1} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & x_{32} & \dots & x_{k2} \\ 1 & x_{13} & x_{23} & x_{33} & \dots & x_{k3} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{1m} & x_{2m} & x_{3m} & \dots & x_{km} \end{bmatrix}. \quad (2.1)$$

В матриці X усі елементи першого стовпчика дорівнюють одиниці. Рахуватимемо це фіктивною вхідною змінною X_0 з постійним значенням

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \dots \\ y_m \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_k \end{bmatrix}. \quad (2.2)$$

Адекватність регресійної моделі оцінюється коефіцієнтом Фішера:

$$F_{\text{расч}} = \frac{\sum_{i=1}^m (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (2.3)$$

Для оцінки точності регресійних моделей з декількома вхідними змінними використовували множинний коефіцієнт кореляції (R^2) [212], який визначається по формулі:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (2.4)$$

Відношення R^2 характеризує тісноту зв'язку між вихідною змінною та вхідними змінними. Область визначення відношення R^2 лежить в межах від 0 до 1. При $R^2 = 0$ вихідний чинник у лінійно не залежить від вхідних чинників $x_1, x_2 \dots, x_k$ – можна сказати, що кореляційний зв'язок між вихідним чинником і вхідними чинниками відсутній. При $R^2 = 1$ вихідний чинник у лінійно залежить від вхідних чинників $x_1, x_2 \dots, x_k$ – є в наявності сильний кореляційний зв'язок. Чим вище значення R^2 , тим тісніше зв'язок в моделі між вихідною змінною (чинником) і вхідними змінними (чинниками), тим точніше, а отже, краще математична модель. З декількох моделей для дослідження обирається та, у якої відношення R^2 має найбільше значення. Якщо в результаті розрахунку відношення R^2 множинна лінійна регресія визнана недостатньо точною, переходять до дослідження складніших моделей:

- полінома з однією незалежною змінною $y = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3$;
- полінома з декількома незалежними змінними $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1^2 + b_4x_2^2 + b_5x_1x_2$;
- зворотної моделі $y = b_0 + \frac{b_1}{x_1} + \frac{b_2}{x_2} + \frac{b_3}{x_3} + \frac{b_4}{x_4}$
- комбінованої моделі $y = b_0 + b_1x_1 + b_2\sqrt{x} + b_3\ln x + b_4\exp(x)$.

- яку модель, в результаті перетворення, можна аналізувати методами лінійного регресійного аналізу. Сучасне програмне забезпечення, яке застосовується для статистичного моделювання (STATISTICA, STATGRAPHICS, SPSS та ін.) дозволяє об'єднати вказані етапи та виконати інтерпретацію моделі графоаналітичним способом, тобто використовуючи

широкі можливості побудови графіків і поверхонь відгуку. Велика кількість завдань управління, планування та проектування пов'язана з проблемою оптимізації, що зводиться до відшуку таких значень вхідних чинників, при яких критерій оптимізації досягає екстремуму [211]. Можна виділити два основні підходи до рішення задачі оптимізації. Перший пов'язаний із створенням теорії процесу та його детермінованої (чи аналітичної) моделі. В цьому випадку для вирішення завдання використовуються методи лінійного, нелінійного та динамічного програмування, принцип максимуму і т.д. [211, 212]. Другий підхід – імперичний, нині використовується значно частіше. В якості моделей для опису об'єкту доцільніше використати поліноми парних ступенів. Бокс і Уілсон запропонували кроковий метод дослідження поверхні відгуку – метод крутого сходження (або метод найшвидшого спуску) [211, 212], в основі якого лежить використання градієнту функції. Рух по градієнту забезпечує найкоротший шлях до оптимуму та дає можливість в складній багатофакторній ситуації вести пошук цілеспрямовано. Градієнтом безперервної однозначної функції називається вектор:

$$\text{grad}(y) = \frac{\partial y}{\partial x_1} \vec{i} + \frac{\partial y}{\partial x_2} \vec{j} + \frac{\partial y}{\partial x_3} \vec{k} + \dots \quad (2.5)$$

Градієнт завжди спрямований у бік збільшення функції. Отже, якщо переміщатися по градієнту, то можна досягти максимуму функції відгуку, а якщо рухатися в напрямі, протилежному до градієнту, то мінімуму [212].

Дослідження товщини покриттів проводили на циліндричних зразках діаметром 10...15 мм. Визначення товщини покриття здійснювали на поперечних шліфах, на приладі ПМТ–3М, або на металографічному мікроскопі «Neophot–32».

Рентгеноструктурні дослідження. Дослідження фазового складу покриттів виконували на рентгенівських установках ДРОН–2 і ДРОН–3, спільно працюючих з обчислювальним комплексом за програмою «АРФА», в автоматичному режимі запису дифракційних ліній на діаграмну стрічку з

швидкістю переміщення лічильника 1 град./хв. в діапазоні кутів $2\theta = 15\text{--}163^\circ$. Випромінювання трубки з мідним і кобальтовим анодами. Швидкість обертання детектора – 1 град./хв. В діапазоні кутів $2\theta = 20\text{--}130^\circ$.

Мікрорентгеноспектральні дослідження. Мікрорентгеноспектральний аналіз захисних покриттів здійснювали на багатоцільовому, високопродуктивному, автоемісійному, растровому електронному мікроскопі Carl Zeiss AG-SUPRA 40 WDS, який використовує електронно–оптичну колону GEMINI 3–го покоління на поперечних шліфах.

Дослідження на растровому електронному мікроскопі. Для вирішення завдань, що вимагають оперативного контролю найбільше підходить растрова електронна мікроскопія. Використовувався РЕМ-106і – растровий вимірювальний електронний мікроскоп з камерою низького вакууму [213].

Дослідження мікротвердості. Мікротвердість (твердість в мікроскопічно малих об'ємах) по товщині покриттів вимірювали на мікротвердомірі ПМТ–3 (ГОСТ 9450-76) [214] методом вдавлювання у матеріал чотиригранної піраміди з кутом при вершині 136° , що забезпечує геометричну та механічну подібність відбитків по мірі заглиблення індентору під дією навантаження. Також використовувався автоматизований мікротвердомір 402, який дозволяє переводити зображення автоматичного вимірювання відбитка на екран монітору персонального комп'ютера. Поверхня зразка перед вимірюванням мікротвердості шліфувалась і полірувалась.

Дослідження адгезійної міцності. Дослідження проводили за методом вдавнення конічного індентору [215] через покриття в підкладку з послідовним збільшенням фіксованого навантаження до початку отримання в покритті концентричної тріщини, або відшарування покриття навколо відбитка індентора з послідувачим визначенням геометричних параметрів цього відбитку та деформованої ділянки покриття. В результаті вдавнення індентору в матеріалі відбувається складна пружно–пластична деформація, яка веде до випучування матеріалу навколо відбитка індентора та утворення валика. Виникаючі на валику деформації та напруження призводять до

порушення адгезійного зв'язку покриття та підкладки. Адгезійна міцність $\sigma_{ад}$ є величина максимальних дотичних напружень, що призводять до порушення адгезійного зв'язку. Розрахунок вели за формулою:

$$\sigma_{ад} = \frac{P_a \cdot \sin \alpha_{\max}}{d^2}, \quad (2.6)$$

де P_a – навантаження на індентор, Н;

d – діаметр відбитка, мм;

α_{\max} – максимальний кут нахилу валика (град.), вимірний між дотичною до валика та її проекцією на вихідну поверхню підкладки.

Для визначення зусилля розтріскування здійснювали вдавлення за допомогою твердоміра Роквелла 2090TP з набором навантаження при зусиллі від 600 до 1500 Н. Згодом визначали геометричні параметри відбитків і деформованих ділянок покриттів з підкладкою. Профілі валиків вимірювали та порівнювали за допомогою мікроскопу МБС–9 і визначали мінімальне зусилля при якому проходить розтріскування покриття, або з'являються концентричні тріщини.

Дослідження залишкових напружень. Контроль залишкових напружень і область їх залягання визначались методом М.М. Давиденкова, шляхом вимірювання величини прогину зразків–свідків і вимірювання деформацій при безперервному травленні на модернізованій установці «Піон–2» згідно ГОСТ Р57172-2016 [216]. Захисні покриття стравлюються в електроліті, що складається з: однієї частини хромового ангідриду, двох – води, двох – H_3PO_4 і чотирьох – H_2SO_4 . Для даного складу електроліту експериментально підбирається режим травлення (напруга на електродах $U = 10$ В; сила струму $I = 1,5$ А), що забезпечує рівномірне зняття захисного покриття.

Дослідження пористості. Пористість покриттів визначали металографічним методом на шліфах за допомогою металографічного, або растрового електронного мікроскопу відповідно до ГОСТ 9391-80 (СТ РЕВ 2947-81 і СТ РЕВ 2952-81) – Методи визначення пористості та мікроструктури [217].

Дослідження мікрокрихкості. Мікрокрихкість захисних покриттів досліджували за методикою В.М. Глазова і В.Н. Вигдоровича [214]. Мікрокрихкість захисних покриттів оцінювали за значеннями сумарного балу крихкості, який визначається в залежності від кількості відбитків з дефектами навколо відбитка. Навантаження на інденстор 0,98Н, кількість уколів – 30, час навантаження – 10 с. Характер руйнування оцінюється по шкалі руйнування, а сумарний бал крихкого руйнування розраховували по формулі:

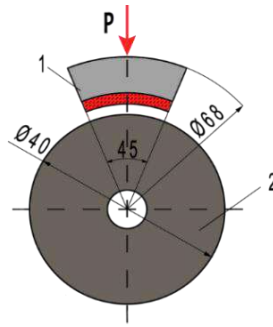
$$Z = 0 \cdot n_0 + 1 \cdot n_1 + 2 \cdot n_2 + 3 \cdot n_3 + 4 \cdot n_4 + 5 \cdot n_5, \quad (2.7)$$

де $n_0, n_1 \dots n_5$ – відносна кількість відбитків з даним балом руйнування.

Дослідження жаростійкості. Жаростійкість захисних покриттів досліджували відповідно до ГОСТ 6130-71 [222]. Застосовували плоскі зразки: товщина – 3 мм, довжина – 30 мм, ширина – 20 мм. Температура випробувань становить: 900...1000 °С. Зразки розміщували в електричній муфельній печі ТК20.1150.М.3Ф в керамічних тиглях.

Дослідження зносостійкості. Дослідження матеріалів на зношування проводили на машині тертя СМТ–1 згідно ГОСТ 23.216-84 [218] і ГОСТ 30480-97 [219] в умовах граничного тертя-ковзання із змащенням автотракторним маслом М–10В₂ (ГОСТ 8581 – 78 без присадки) за схемою ролик – колодка (рис. 2.3) при швидкості обертання контртіла (ролика) – 500 об/хв. Контртіло виготовляється зі сталі У8А з наступним загартуванням і низьким відпуском до твердості 61–63 НРС. Покриття наносили на експериментальний зразок (колодка). Навантаження на зразок, який при випробуваннях залишається нерухливим, становить: $P = 500\text{Н}$. Протягом перших 30 хвилин здійснюється попередня приробка зразків, а потім проводиться випробування протягом 5 годин. Кожну годину випробувань зразок і контртіло знімаються, промиваються в бензині (ГОСТ 443-76), потім в ацетоні (ГОСТ2603-79), просушуються на повітрі та зважуються на аналітичних вагах ВЛР–200 .

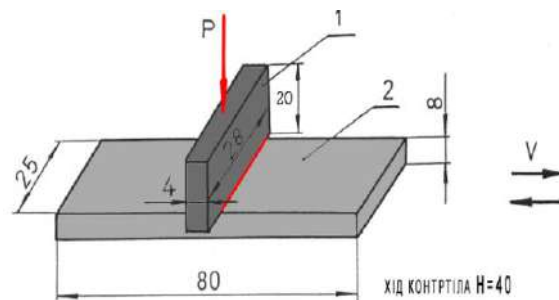
Використовували запропонований спосіб [220] оцінки відносної зносостійкості матеріалу (можливий як для покриттів, так і для зміцнених шарів), оскільки для розрахунку використовуються величини, які можливо адекватно оцінити. Спосіб реалізується таким чином: виготовляють два дослідні зразки з еталонного матеріалу, по відношенню до якого необхідно визначити відносну зносостійкість зміцненого шару (покриття).



1 – зразок з захисним покриттям; 2 – контртіло

Рисунок 2.3 – Схема випробування на машині тертя СМТ – 1 [218]

Шлях тертя, що доводиться на знос матеріалу основи; розраховують відносну зносостійкість. Випробування на машині тертя МТ-5 (рис. 2.4) проводили згідно ГОСТ 27640-88 [221].



1 – зразок з дифузійним покриттям; 2 – контртіло

Рисунок 2.4 – Схема випробування на машині тертя МТ-5

Контртіло виготовляється із сталі ШХ15 з термічною обробкою до твердості 60–62 НРС. Випробування проводили за стандартною методикою при навантаженні 10 МПа на протязі 7 годин із змазуванням солідолом поверхні тертя [221]. Середня швидкість руху рухливого зразка – 0,19 м/с.

Протягом перших 30 хвилин здійснювалась приробка зразків. При кожному вході зразка відбувається його ударне навантаження. Зважування зразків здійснюється щогодини випробувань на аналітичних вагах ВЛР–200.

Дослідження корозійної стійкості. Випробування на корозійну стійкість здійснювали згідно ГОСТ Р9.905-2007 (ISO 7382:2001, ISO 11845:1995) [223] і ГОСТ 9.908-85 [224] на плоских зразках 50x50 мм товщиною 3 мм. Перед випробуваннями поверхню зразків очищували та знежирювали. Зразки з покриттями на сталях досліджували в 20% – водних розчинах соляної, сірчаної та азотної кислот (при 20 °С). Моделювання технологічних умов протікання корозійних процесів в умовах агресивного середовища коксохімічного виробництва здійснювалось на установці (рис. 2.5, а) в хімічному відділі державного підприємства «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» (м. Харків).



Рисунок 2.5 – Установа для моделювання технологічних умов протікання корозійних процесів (а) і комплекс вимірювальних приладів для реєстрації циклічних вольтамперних кривих(б) [225]

Перемішування моделювали за допомогою електричної магнітної мішалки, температуру досліджуваного середовища підтримували за допомогою термостату з точністю до 0,5 °С. Для визначення відносної корозійної стійкості конструкційних матеріалів використовували метод циклічної вольтамперометрії [225, 226]. Комплекс вимірювальних приладів (рис. 2.5, б) для реєстрації циклічних вольтамперних кривих дозволяє отримати основні

експлуатаційні параметри. Зміна маси на одиницю площі поверхні Δm , кг/м², обчислюють за формулою:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S}, \quad (2.8)$$

де m_0 – маса зразка до випробувань, кг;

m_1 – маса зразка після випробувань і видалення продуктів корозії, кг;

S – площа поверхні зразка, м²

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 2

1. Розроблена методологія проведення досліджень базується на аналізі та узагальненні основних факторів, що впливають на збільшення експлуатаційних властивостей виробів, які працюють в умовах комплексного впливу агресивних речовин. Методологічний підхід включає теоретичні, експериментальні та практичні дослідження, спрямовані на підвищення довговічності матеріалів за рахунок їх зміцнення.

2. Обробка поверхні конструкційних матеріалів проводилась на розробленій дослідно-промисловій установці ДДТУ-11. Для порівняння характеристик захисних покриттів проводили дифузійне насичення з використанням відомих порошкових шихт, запропонованих науковою школою матеріалознавців під керівництвом д.т.н., професора Ворошніна Л.Г.

3. Для отримання достовірної оцінки сформованої структури та властивостей використовували комплексний підхід в дослідженнях із застосуванням сучасних методів і обладнання, аналізу 2D і 3D зображень.

4. Якість дифузійного шару покриттів оцінювали за рівнем фізико-механічних властивостей та сформованої структури (мікротвердості, адгезійної міцності, сумарного балу крихкого руйнування, шорсткості та пористості).

РОЗДІЛ 3.

**ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ НАСИЧУЮЧОГО
СЕРЕДОВИЩА ПРИ ФОРМУВАННІ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ****3.1. Загальна характеристика термодинамічного аналізу**

При використанні композиційних насичуючих середовищ проводиться нагрівання контейнера до температур 900...1100 °С. На протязі 2...2,5 годин формується дифузійне покриття завдяки насиченню поверхні конструкційних матеріалів атомами дифундуючих елементів – Cr, Al, V, Ti, B, W, Mo. В якості насичуючих елементів використовувались як порошки цих елементів, так і хімічні сполуки зазначених елементів, а для визначення можливості застосування конкретних речовин доцільно розглянути хімічні реакції, які можуть протікати в температурному інтервалі дифузійного насичення з використанням КНС. Застосувавши методи термодинамічного аналізу можливо оцінити ймовірність протікання цих реакцій [227]. Люба хімічна реакція супроводжується зміною функцій стану системи [228] – внутрішньої енергії (ΔU) і ентропії (ΔS), ентальпії (ΔH) і т.п., що визначаються змінними станами системи, такими як об'єм (V), тиск (P), температура (T), число молей хімічних компонентів (N_k). КНС можливо розглядати яка систему. Коли система бере участь в будь-яких процесах, то вона може при цьому виконувати роботу (чи над неї може здійснюватися робота) і брати участь в теплообміні з довкіллям (виділяти або поглинати теплоту). Із закону збереження енергії виходить співвідношення:

$$Q = \Delta U + W, \quad (3.1)$$

де Q – кількість переданої системі теплоти;

$\Delta U = U_2 - U_1$ – приріст внутрішньої енергії;

W – сумарна робота, здійснена системою.

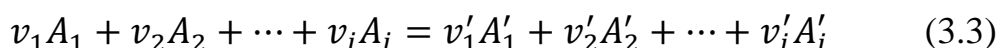
Для звичайно малих елементарних процесів рівняння (3.1) має вигляд:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV + \delta W', \quad (3.2)$$

де PdV – елементарна робота, що здійснюється системою проти зовнішнього тиску (робота розширення);

$\delta W'$ – сума усіх інших видів елементарних робіт (електрична та ін.).

З точки зору теоретичної термодинаміки рушійною силою будь-яких хімічних реакцій є різниця вільних енергій початкового та кінцевого станів термодинамічної системи (сукупності взаємодіючих речовин, відокремлених від навколишнього середовища). Значення даного параметру визначається відповідними термодинамічними величинами, які є функціями стану системи (ентальпією, ентропією, зміною енергії Гіббса, константою рівноваги). Зміна енергії Гіббса або Гельмгольца характеризує максимальну роботу процесу та дорівнює різниці між відповідним тепловим ефектом, пов'язаним енергією системи ($T\Delta S$): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$, де ΔS – зміна ентропії при протіканні хімічної реакції. При рівновазі $\Delta G = 0$ і $\Delta F = 0$ G і F досягають мінімуму. Термодинамічні функції наводяться у вигляді їх зміни (ΔG , ΔF , ΔH і т.д.). Стехіометричне рівняння реакції в загальному вигляді записується:



де A_i – хімічний символ учасників реакції;

v_i – відповідний стехіометричний коефіцієнт.

В скороченому виді рівняння (3.3) має вигляд:

$$\sum_{i=1}^i v_i A_i = \sum_{i=1}^i v'_i A'_i \quad (3.4)$$

Тоді зміна будь-якої термодинамічної характеристики реакції ΔY (ΔH , ΔS , ΔG і т.д.). Можна розрахувати за допомогою узагальненого рівняння:

$$\Delta Y = \sum_{i=1}^i v'_i Y'_i - \sum_{i=1}^i v_i Y_i \quad (3.5)$$

де Y'_i, Y_i – молярне значення термодинамічних функцій речовин, що відносяться до продуктів реакції та вихідних реагентів.

Термохімічні розрахунки полягають у визначенні теплового ефекту реакції та засновані на слідстві з закону Гесса, відповідно до якого зміна вільної енергії при хімічній реакції визначається тільки початковим і кінцевим станом системи та дорівнює сумі ентальпій утворень її продуктів за визначення суми ентальпій утворень вихідних речовин [229–231]. Із закону Гесса випливає ряд наслідків, два з яких дозволяють обчислювати теплові ефекти хімічних реакцій виду (3.3). Тепловий ефект хімічної реакції, виходячи зі стандартних теплот утворення речовин, що беруть участь в реакції:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=1}^i v'_i (\Delta H_{f,298}^0)'_i - \sum_{i=1}^i v_i (\Delta H_{f,298}^0)_i \quad (3.6)$$

де v, v' – стехіометричні коефіцієнти при відповідному реагенті або продукті реакції.

Ентальпія утворення дорівнює ентальпії розкладання із знаком «мінус». Обчислення стандартних теплових ефектів реакцій за участю органічних з'єднань, можна проводити і за стандартними теплотами згоряння:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=1}^i v_i (\Delta H_{cr,298}^0)_i - \sum_{i=1}^i v'_i (\Delta H_{cr,298}^0)'_i \quad (3.7)$$

Стандартна теплота згоряння ($\Delta H_{cr,298}^0$) – тепловий ефект реакції окислення даного з'єднання киснем з утворенням вищих оксидів елементів, що входять до цієї сполуки, віднесений до стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$, $P = 101,325 \text{ кПа}$). При цьому елементи С, Н, N, S, Cl, що входять до складу з'єднань окислюються, відповідно до CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2 , HO . Теплоту згоряння зазвичай відносять до одного молю вихідної речовини. Перерахунок зміни термодинамічних властивостей реакції (теплового ефекту, ентропії і т.д.) з температури 298,15 К на будь-яку іншу температуру вимагає

відомостей щодо теплоємності речовин учасників реакції. Так, залежності теплового ефекту, ентропії та енергії Гіббса хімічної реакції від температури в диференціальній формі мають вигляд:

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = \Delta C_P^o; \left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right]_P = \frac{\Delta C_P^o}{T}; \left[\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (3.8)$$

де ΔC_P^o – зміна теплоємності системи в ході реакції, при $P = \text{const}$:

$$\Delta C_P^o = \sum \nu_{\text{кон}} C_P^{\text{кон}} - \sum \nu_{\text{исх}} C_P^{\text{исх}} \quad (3.9)$$

де $\nu_{\text{вих}}$, $\nu_{\text{кін}}$ – число молей вихідної речовини та кінцевих продуктів;
 $C_p^{\text{вих}}$, $C_p^{\text{кін}}$ – мольні теплоємності вихідних речовин і кінцевих продуктів.

Залежність мольної теплоємності речовини від температури можливо визначити емпіричним рівнянням:

$$C_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + c' T^{-2} + d_i T^3 \quad (3.10)$$

При обчисленні правої частини рівняння (3.10) для реакції потрібно згрупувати вирази, що містять a_i , b_i , c_i і розрахувати приріст:

$$\begin{aligned} \Delta a &= \sum \nu_{\text{кін}} a_{\text{кін}} - \sum \nu_{\text{вих}} a_{\text{вих}}; \Delta b = \sum \nu_{\text{кін}} b_{\text{кін}} - \sum \nu_{\text{вих}} b_{\text{вих}} \\ \Delta c &= \sum \nu_{\text{кін}} c_{\text{кін}} - \sum \nu_{\text{вих}} c_{\text{вих}}; \Delta c' = \sum \nu_{\text{кін}} (c')_{\text{кін}} - \sum \nu_{\text{вих}} (c')_{\text{вих}} \\ \Delta d &= \sum \nu_{\text{кін}} d_{\text{кін}} - \sum \nu_{\text{вих}} d_{\text{вих}} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Тоді рівняння (3.8) для теплового ефекту реакції приймає вигляд:

$$\left[\frac{\partial(\Delta H^o)}{\partial T}\right] = \Delta C_{p_i} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2} + \Delta d T^3 \quad (3.12)$$

$$\Delta H_T^o = I_1 + \Delta a T + \Delta b T^2 / 2 + \Delta c T^3 / 3 - \Delta c' T^{-1} + \Delta d T^4 / 4 \quad (3.13)$$

На основі значень стандартних величин можна розрахувати ентальпію реакції ΔH_{298}^o при температурі $T = 298$ К. Підстановкою до рівняння (3.13) значення ΔH_{298}^o замість ΔH_T^o і $T = 298$ К можна визначити постійну

інтегрування I_1 і розрахувати ентальпію реакції за рівнянням (3.13) при будь-якій довільній температурі (де дійсне рівняння 3.10). Зміна енергії Гіббса під час реакції визначається рівнянням:

$$\Delta G_T^0 = I_1 - \Delta a T \ln T - \Delta b T^2/2 - \Delta c T^3/6 - \Delta c'/2T - \Delta d T^4/12 + I_2 T \quad (3.14)$$

Якщо відома зміна енергії Гіббса ΔG_{298}^0 , (298 К, 1 атм.) під час реакції, то, використовуючи в рівнянні (3.14) ΔG_{298}^0 , і $T = 298$ К, можна вважати постійну інтегрування I_2 . Якщо немає розрахункових значень ΔG_{298}^0 , але відоме значення зміни ентропії в стандартних умовах ΔS_{298}^0 , то розрахунок першого може бути проведений за рівнянням [228]:

$$\Delta G^0 T = \Delta H_T^0 - T \Delta S^0 t, \quad (3.15)$$

де значення $\Delta S^0 t$ на основі (3.14) може бути обчислено по рівнянню (3.16):

$$\Delta S_T^0 = I_3 + \Delta a \ln T + \Delta b T + \Delta c T^2/2 - \Delta c' T^{-2}/2 + \Delta d T^3/3 \quad (3.17)$$

Величина I_3 розраховується, підставляючи ΔS_{298}^0 і $T = 298$ К в рівняння (3.16). Постійна інтегрування I_2 на підставі рівнянь (3.13–3.16) дорівнює:

$$I_2 = \Delta a - I_3, \quad (3.18)$$

і може бути використана для оцінки точності вибору значень ΔC_{298}^0 , ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 з використанням методів розрахунку з різними наближеннями. Аналітичне обчислення теплового ефекту за рівнянням (3.21) можна здійснити з урахуванням трьох наближень.

По *першому наближенні* вважають, що $\Delta C_p = 0$. Враховуючі (3.18), отримуємо:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 \quad (3.19)$$

По *другому наближенні* вважають, що $\Delta C_p = \text{const} = \Delta C_{p,298}^0$, тоді:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta C_{p,298}^0 (T - 298) \quad (3.20)$$

де $\Delta C_{p,298}^0$ визначають по рівнянню (3.11).

Для точних розрахунків (*третє наближення*) вважають, що $\Delta C_p = f(T)$. Залежності теплоємності речовин від температури задовільно описуються рядами вигляду:

$$\text{для неорганічних речовин} - C_p^0 = a + bT + c'T^{-2} \quad (3.21)$$

$$\text{для органічних речовин} - C_p^0 = a + bT + cT^2 \quad (3.22)$$

де a, b, c, c' – емпірично знайдені для кожної речовини коефіцієнти.

Причому, якщо серед учасників хімічної реакції присутні неорганічні та органічні речовини, то ряд записують у вигляді:

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2 \quad (3.23)$$

де $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$ розраховують за рівняннями виду (3.11). Тоді рівняння (3.8) для певного інтервалу температур набуде вигляду:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (3.24)$$

Якщо в розглянутому інтервалі температур речовини, які беруть участь в реакції, не відчувають фазових перетворень, розрахунок ентropії методом значно полегшують допоміжні таблиці, складені М.А. Тьомкіним і Л.А. Шварцманом. Якщо теплоємність речовин, що бере участь в реакції, виражена за допомогою рівнянь (3.25) і (3.26), тоді

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T(M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') \quad (3.25)$$

де $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$ – алгебраїчні суми коефіцієнтів в температурному ряду теплоємності реакції, обчислені відповідно по формулі (3.14), а величини M_0, M_1, M_2, M_{-2} для різних температур розраховані та наведені в довідковій літературі [232]. В процесах, які можуть мати місце при реакційному механічному легуванні, важливою характеристикою є

адіабатична температури взаємодії T_{ad} . При протіканні однієї реакції термодинамічний розрахунок [233] величини адіабатичної температури взаємодії T_{ad} заснований на наступному припущенні [234]: реакція протікає повністю (зі ступенем перетворення 100%) в адіабатичних умовах. Теплота реакції при початковій температурі T_0 ($T_0 > 298$ K) витрачається на розігрів до T_{ad} і можливе плавлення продуктів. Розрахунок зводиться до визначення величини T_{ad} з нелінійного рівняння балансу ентальпії:

$$\Delta H_{T_0}(r) = \sum_r \left[\Delta H_{298}^0(r) + \int_{298}^{T_0} c_p(r) dT \right] = \Delta H_{T_0}(pr) = \sum_{pr} \left[\Delta H_{298}^0(pr) + (1 - x_m) \cdot \int_{298}^{T_{t^4}} c_p(pr_s) dT + x_m \left(\int_{298}^T c_p(pr_m) dT + \Delta H_m(pr_m) + \int_{T_m}^{T_{ad}} c_p(pr_m) dT \right) \right] \quad (3.26)$$

де H_{298}^0 – стандартна ентальпія утворення речовини;

H_m і T_m – теплота і температура плавлення;

c_p – теплоємність;

r_m – молярна частка розплаву в продуктах реакції;

p – реагент;

p_r – продукти реакції; нижні індекси s і m відносяться до твердих речовин і розплаву відповідно.

В останні роки для термодинамічного моделювання (ТМ) використовують комп'ютерні програми з термодинамічними базами даних (ТБД), які засновані на пошуку мінімуму енергії Гіббса багатофазної багатокомпонентної системи [231, 233, 235–239]. При цьому ТМ зводиться до пошуку в ТБД з'єднань, які можуть утворитися з елементів, що входять до складу вихідних речовин, і визначення їх кількісного співвідношення, що відповідає рівновазі при заданих умовах. Для процесів в багатокомпонентних системах розроблена спеціалізована програма ІСМАН–ТЕРМО, яка дозволяє проводити ТМ тільки в адіабатичному режимі [240]. Універсальна програма АСТРА–4 виконує пошук рівноважного складу, що відповідає умові локального максимуму ентропії системи S при наявності обмежень (умова

збереження маси кожного елементу та повної внутрішньої енергії системи) для заданого складу і термодинамічного режиму [241, 242]. ТБД програми АСТРА–4 заснована на довідковій літературі з термодинаміки індивідуальних речовин [243–244] і включає велику кількість неорганічних сполук. Методика застосування програми АСТРА–4 для ТМ синтезу матеріалів в адіабатичному режимі була розроблена раніше стосовно до класичного СВС [245] і синтезу порошкових середовищ для хіміко-термічної обробки сталей. Вона включає проведення серії розрахунків з урахуванням всіх можливих бінарних діаграм стану [227, 246–248] і введення в ТБД нових (відсутніх в стандартній конфігурації) з'єднань. Склад кінцевих продуктів, отриманих при охолодженні системи після синтезу від температури T_{ad} до кімнатної, може відрізнятися від рівноважного складу при T_{ad} . Тому далі проводиться термодинамічне моделювання в ізобарно–ізотермічних умовах при температурі нижче точок фазових перетворень в даній багатокомпонентній системі. Розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій, при наявності фазових перетворень в інтервалі температур від 298 до T , за допомогою функцій ($H_T^0 - H_{298}^0$), які обчислені при різних температурах і результати зведені в довідкові таблиці [249]. При цьому рішення задачі для конкретного інтервалу температур значно спрощується:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta(H_T^0 - H_{298}^0) \quad (3.27)$$

$$\Delta(H_T^0 - H_{298}^0) = \sum_{i=1}^i v_i' (H_T^0 - H_{298}^0)' - \sum_{i=1}^i v_i (H_T^0 - H_{298}^0) \quad (3.28)$$

Крім цього, в довідковій літературі [250] величини $\bar{C}_{P,298 \div T}^0$ – середньої ізобарної ($P = 101,325$ кПа) теплоємності в інтервалі температур від 298 до T для деяких речовин наведено з урахуванням фазових перетворень. Застосування цих величин для наближених розрахунків дозволяє отримати рівняння:

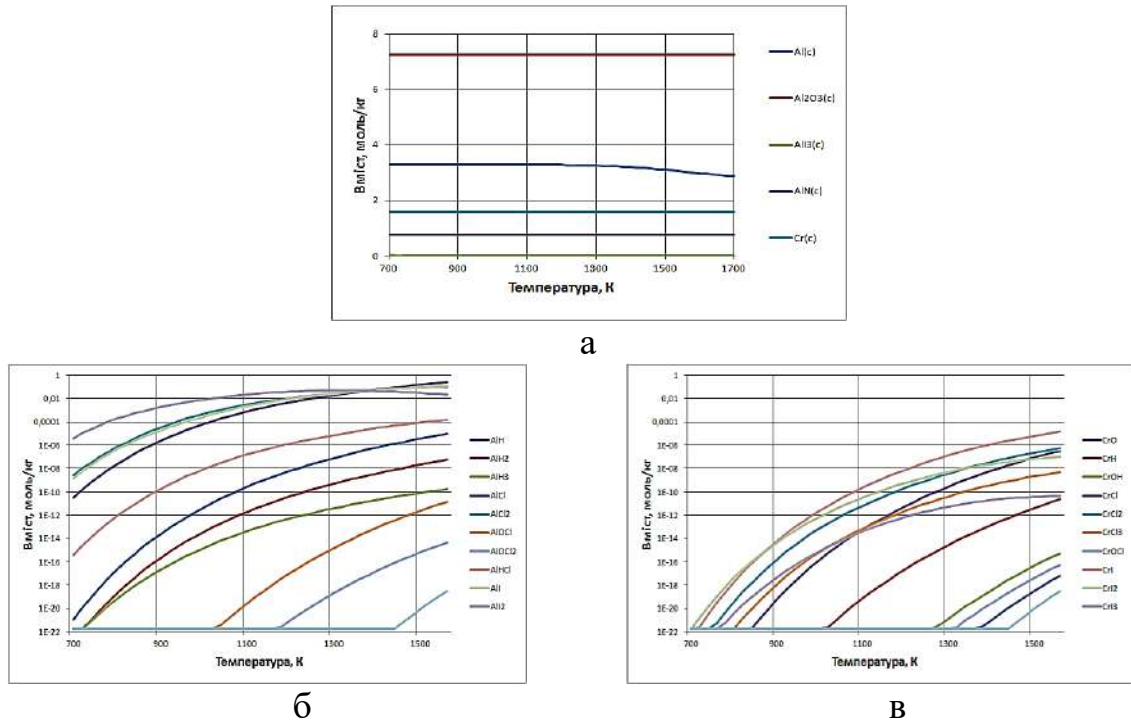
$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_{P,298 \div T}^0 (T - 298) \quad (3.29)$$

Необхідний чисельний матеріал, на якому ґрунтуються термохімічні розрахунки, зазвичай представляється в термохімічних і термодинамічних таблицях, у вигляді діаграм, а також може бути обчислений за допомогою емпіричних, напівемпіричних методів і пакетів прикладних програм [251–253]. Термодинамічне моделювання для оксидних систем на основі Cr_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , B_2O_3 , WO_3 при алюмотермічному відновленні в адіабатичних умовах проводили з метою визначення рівноважного складу КНС і адіабатичних температур їх отримання.

3.2. Термодинамічне моделювання при отриманні захисних покриттів

Термодинамічне моделювання при алітуванні. Рівноважний склад композиційних насичуючих шихт розраховувався для КНС № 1: $\text{ECD} + \text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$, для великого діапазону зміни вихідних компонентів в залежності від температури (рис. 3.1). В результаті проведення процесу з використанням КНС при алітуванні утворюється газова фаза, яка містить сполуки з хімічними елементами I, I_2 , I_3 , H, H_2 , H_3 , Cl_2 , Cl_3 [227]. З підвищенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів. Це підтверджує можливість перенесення насичуючих елементів для утворення легованих дифузійних покриттів. Також кількість продуктів в газоподібній фазі зростає і виділяються конденсовані продукти КНС №1 (рис. 3.1, а). Характерно, що в області температур 700...1500 К відбувається розпад продуктів реакції, що підтверджує появу продуктів розкладання та різке збільшення кількості молей газу. Газоподібні продукти (рис. 3.1, б, в) взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, Cr) і переводяться в газову фазу, з'являються: AlH , AlH_2 , AlH_3 , AlCl , AlCl_2 , AlOCl , AlOCl_2 , AlHCl , AlI , AlI_2 , CrO , CrH , CrOH , CrCl , CrCl_2 , CrCl_3 , CrOCl , CrI , CrI_2 , CrI_3 . При температурах вище 700 К частка конденсованої фази практично не змінюється. Цей факт дає підставу припустити, що в температурному

інтервалі 700...1500 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для реакцій розпаду, обміну з матеріалом, тобто по суті відбувається хімічний транспорт елементів [254]. В діапазоні температур 700...1500 К присутні конденсовані сполуки: $Al(c)$, $Al_2O_3(c)$, $AlI_3(c)$, $AlN(c)$.

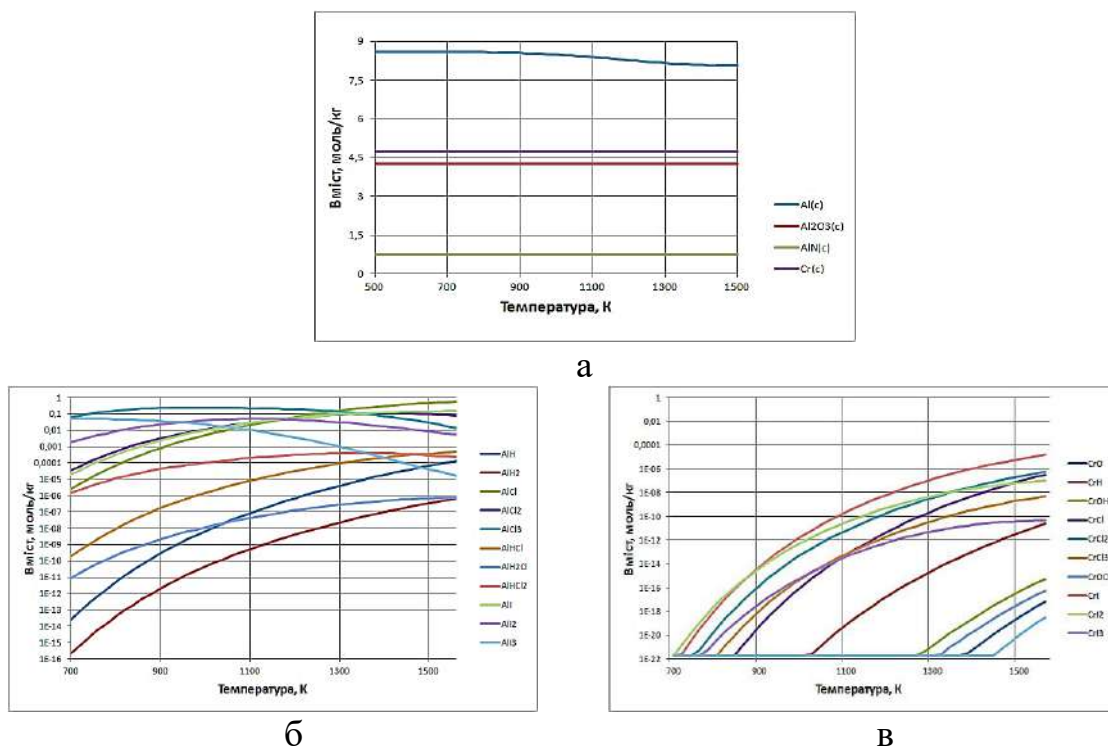


а – конденсовані продукти; газоподібні: б – алюміній, в – хром

Рисунок 3.1 – Вміст конденсованих продуктів і газоподібних сполук (б, в) в контейнері при алітуванні в КНС №1

При алітуванні з використанням КНС №2: 20% ECD + 25% Al + 15% Cr + 34% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl (рис. 3.2) утворюється газова фаза, яка містить сполуки з хімічними елементами H, H_2 , Cl, Cl_2 , Cl_3 , I, I_2 , I_3 , O, OH. Зі збільшенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів, що підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення легованих дифузійних покриттів. Також кількість продуктів в газоподібній фазі зростає і виділяються конденсовані продукти КНС №2 (рис. 3.2, а). Газоподібні продукти, взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, Cr) і переводяться в газову фазу, з'являються: AlH, AlH_2 , AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, AlHCl, AlH_2Cl , $AlHCl_2$, AlI, AlI_2 , AlI_3 (рис. 3.2, б), CrO, CrH, CrOH, CrCl,

CrCl_2 , CrCl_3 , CrOCl , CrI , CrI_2 , CrI_3 (рис. 3.2, в). При температурах вище 700 К частка конденсованої фази практично не змінюється. Цей факт дає підставу припустити, що в температурному інтервалі 700...1500 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для реакцій розпаду, обміну з матеріалом, відбувається хімічний транспорт елементів [254].



а – конденсовані продукти; газоподібні: б – алюміній, в – хром

Рисунок 3.2 – Вміст конденсованих продуктів і газоподібних сполук (б,в) в контейнері при алітуванні в КНС №2

В діапазоні температур 700...1500 К присутні конденсовані сполуки: $\text{Al}(c)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(c)$, $\text{AlN}(c)$, $\text{Cr}(c)$.

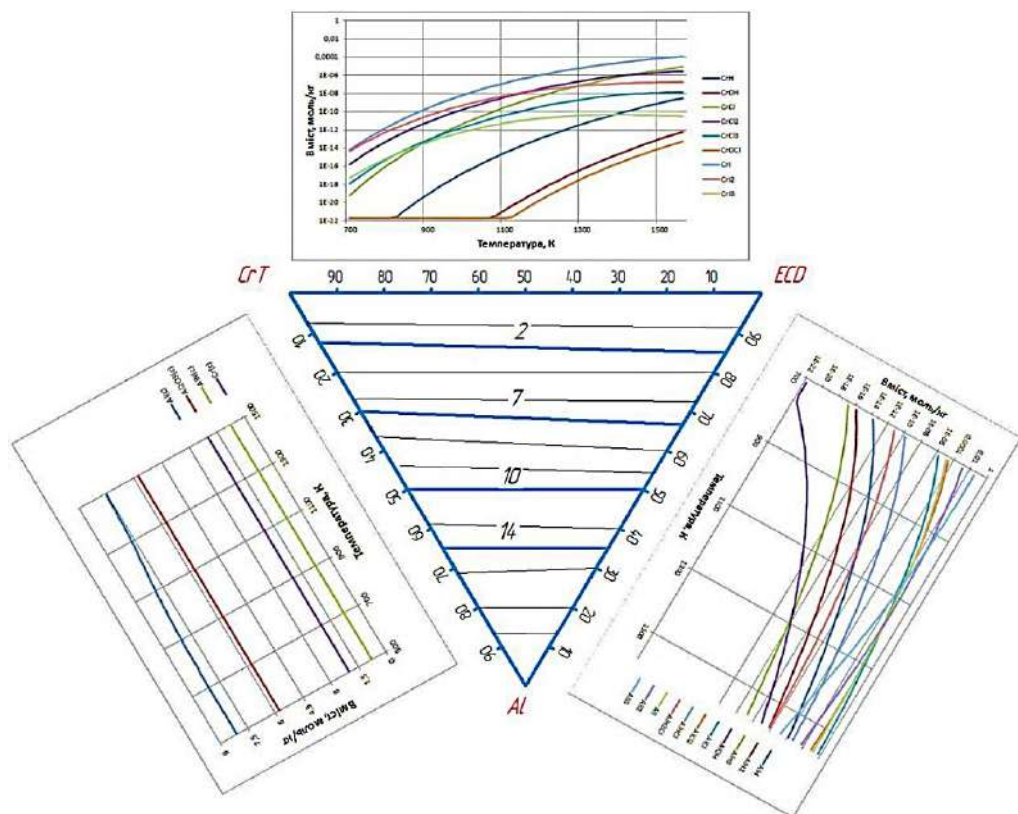
Проведено термодинамічне моделювання для шести квазіпотрійних оксидних систем: $ECD\text{-Al-CrT}$, $ECD\text{-V}_2\text{O}_5\text{-AlT}$, $ECD\text{-TiO}_2\text{-AlT}$, $ECD\text{-MoO}_3\text{-AlT}$, $ECD\text{-B}_2\text{O}_3\text{-AlT}$, $ECD\text{-WO}_3\text{-AlT}$.

Передусім проводили термодинамічне моделювання відновлення оксидів в адіабатичних умовах з метою визначення рівноважного складу

отриманих середовищ для дифузійного насичення та адіабатичної температури при проведенні процесу в КНС.

Система ECD–Al–CrT

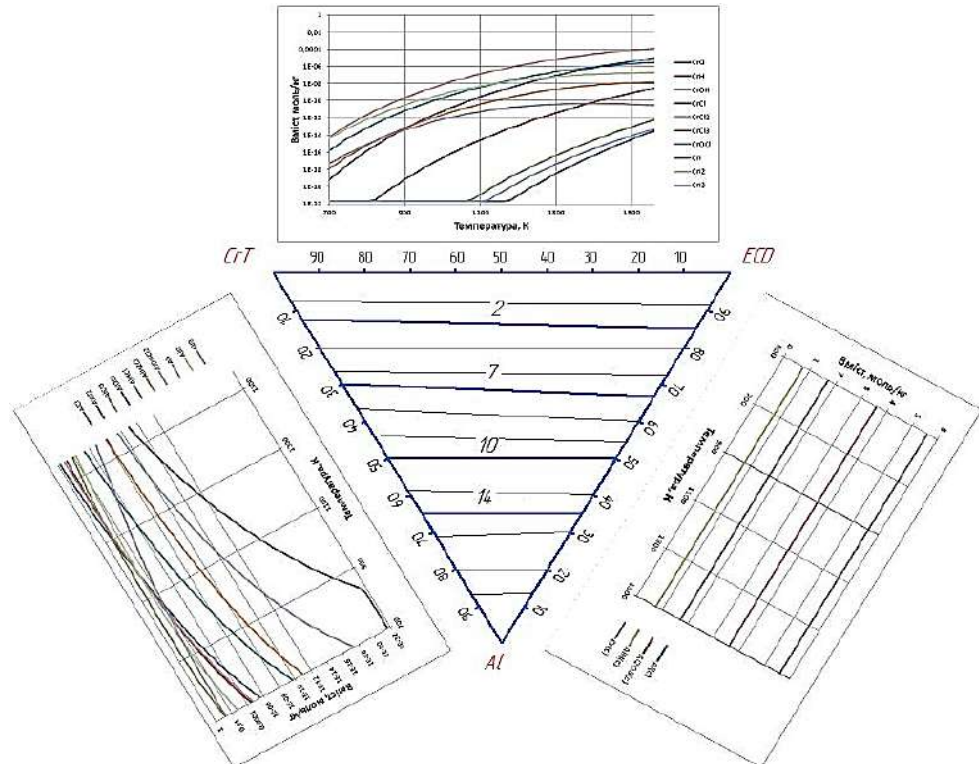
Результати термодинамічного моделювання (рис. 3.3–3.6) в системі ECD–Al–CrT свідчать, що у рівноважному стані при адіабатичній температурі T_{ad} знаходяться Cr, Al і Al_2O_3 , а також мала кількість алюмінію, що не прореагував. Таким чином, початковий оксид хрому Cr_2O_3 повністю відновлюється алюмінієм в усій області складів (рис. 3.3) і його кількість в КНС визначається тільки початковим вмістом оксиду хрому. Поверхня, показана ізоконцентраційними лініями на трикутній області, представляє собою похилу площину.



1– на грані CrT–ECD газіві сполуки хрому, 2– на грані CrT–Al конденсована фаза, 3 – на грані Al–ECD газіві сполуки алюмінію
Рисунок 3.3 – Розподіл концентрації хрому при алітуванні (КНС №2)

Збільшення йде в напрямку до кута з ECD від 3 до 20%. Це дає змогу стверджувати, що насичення дифузійного шару хромом проходить у всіх

складах КНС №2. На грані CrT–ECD також зростає кількість газових сполук хрому: CrH, CrOH, CrCl, CrCl₂, CrCl₃, CrOCl, CrI, CrI₂, CrI₃. На грані CrT–Al постійне значення конденсованих фаз: Al(c), Al₂O₃(c), AlN(c), Cr(c). На грані Al–ECD зі збільшенням температури зростає кількість газових сполук алюмінію: AlH, AlH₂, AlH₃, AlOH, AlCl, AlCl₂, AlHCl, AlH₂Cl, AlI, AlI₂, AlI₃. Розподіл концентрації алюмінію (рис. 3.4) у системі ECD–Al–CrT свідчить, що площини концентрації алюмінію збільшуються до кута з Al від 2 до 14%.

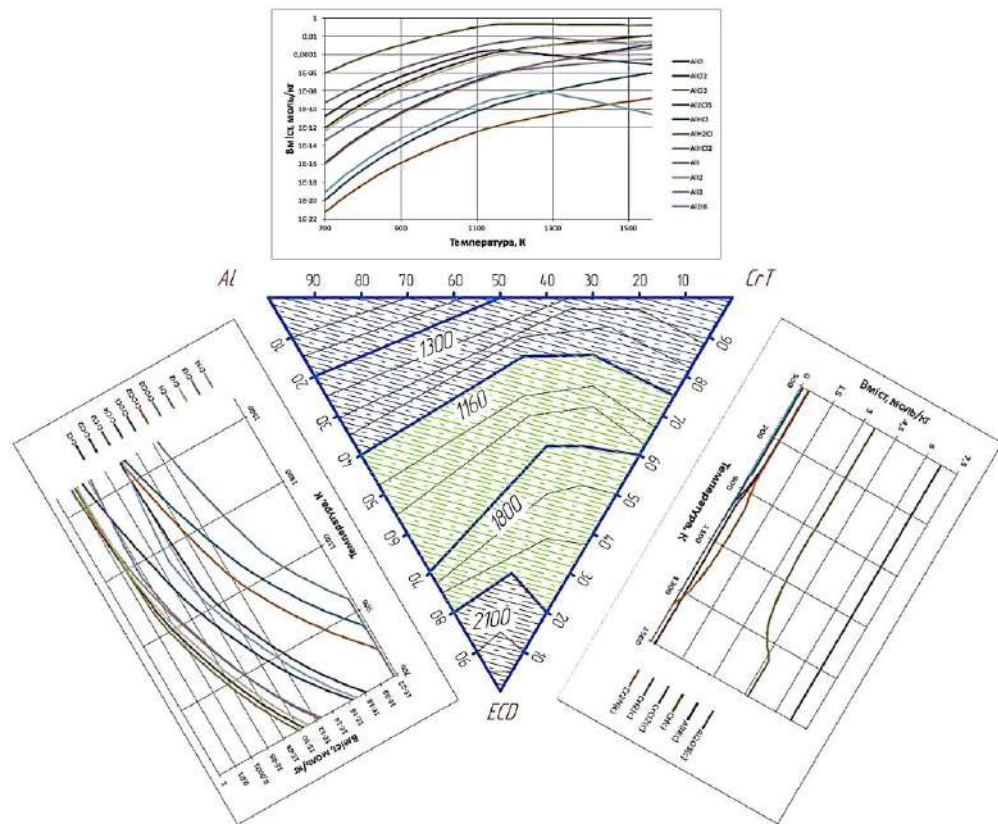


1 – на грані CrT–ECD галогеніди хрому, 2 – на грані CrT–Al галогеніди алюмінію, 3 – на грані Al–ECD конденсовані продукти

Рисунок 3.4 – Розподіл концентрації алюмінію при алітуванні (КНС №2)

На грані CrT–ECD також зростає кількість газових сполук: CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl₂, CrCl₃, CrOCl, CrI, CrI₂, CrI₃. На грані CrT–Al зі збільшенням температури зростає кількість газових сполук: AlCl, AlCl₂, AlCl₃, AlOCl, AlHCl, AlH₂Cl, AlOHCl₂, AlI, AlI₂, AlI₃. На грані Al–ECD постійне значення конденсованих фаз: Al(c), Al₂O₃(c), AlN(c), Cr(c). Розрахована адиабатична температура (рис. 3.5) для КНС системи ECD–Al–CrT. На грані Al–ECD зростає кількість газових сполук хрому: CrCl, CrCl₂, CrCl₃, CrCl₄,

CrOCl , CrOCl_2 , CrOCl_3 , CrI , CrI_2 , CrI_3 , CrI_4 . На грані Al–CrT зі збільшенням температури зростає кількість газових сполук алюмінію: AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 , Al_2Cl_6 , AlHCl , AlH_2Cl , AlHCl_2 , AlCl_2 , AlI_3 , Al_2I_5 .

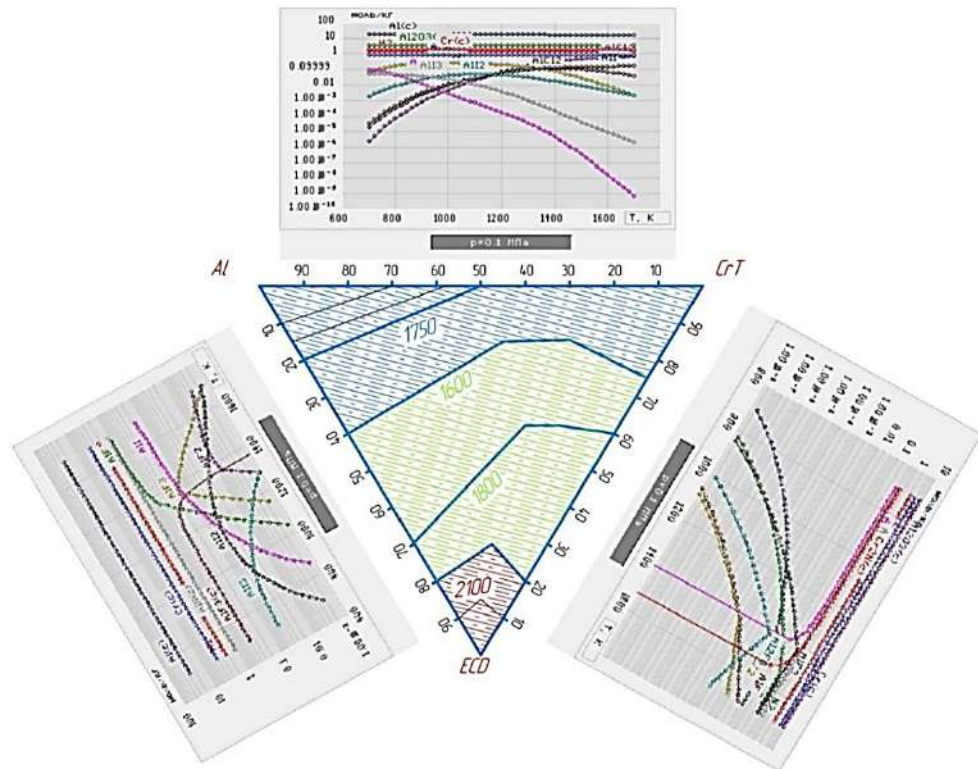


1 – на грані Al–ECD газові сполуки хрому, 2 – на грані Al–CrT газові сполуки алюмінію, 3 – на грані ECD–CrT конденсована фаза

Рисунок 3.5 – Розподіл адиабатичної температури T_{ad} К, при алітуванні (КНС №2)

На грані ECD–CrT постійне значення конденсованих фаз: $\text{Al}_2\text{O}_5(\text{c})$, $\text{AlN}(\text{c})$, $\text{Cr}(\text{c})$, $\text{CrCl}_2(\text{c})$, $\text{CrI}_2(\text{c})$, $\text{C}_2\text{N}(\text{c})$. Видно, що найбільш екзотермічним є ECD кут і максимальне значення $T_{ad} = 2100\dots2200$ К, що характерно для 100% ECD. Це дещо перевищує температуру плавлення (T_m) відновленого хрому (2100...2150 К), але нижче точки плавлення оксиду алюмінію (2327 К), що вводиться у початкову шихту в якості інертного розчинника. Скрізь значення T_{ad} перевищує точку плавлення алюмінію ($T_m(\text{Al}) = 933$ К), тобто дифузійне насичення з використанням КНС в усій області складів є можливим. Максимальне значення $T_{ad} = 2200$ К виявляється дещо нижче

точки плавлення оксиду алюмінію ($T_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2327 \text{ K}$). Основні галогеніди газової фази (рис. 3.6) на грані Al–CrT: AlCl_2 , AlI , AlI_2 , AlI_3 .



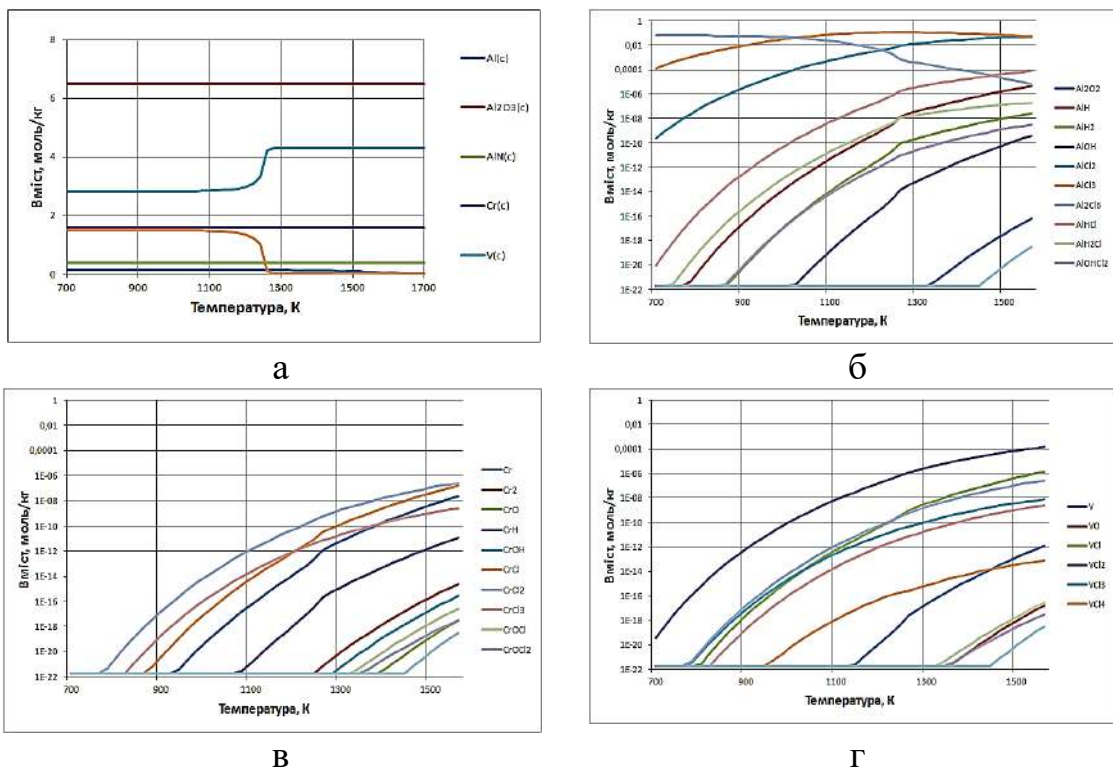
1 – газове середовище для системи Al–CrT, 2 – газове середовище для системи Al–ECD, 3 – газове середовище для системи ECD–CrT

Рисунок 3.6 – Основні галогеніди газової фази при алітуванні з ізотермами адіабатичних температур (КНС №2)

Зі збільшенням температури незначно зменшуються кількість газових сполук і постійним є значення конденсованих фаз: $\text{Al}(c)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(c)$, $\text{Cr}(c)$, $\text{CrCl}_2(c)$. На грані Al–ECD зростає кількість газових сполук алюмінію: AlF_2 , AlF_3 , AlI , AlI_2 , AlI_3 , постійними є конденсовані продукти: $\text{Al}(c)$, $\text{AlF}_3(c)$, $\text{AlN}(c)$, $\text{Cr}(c)$. На грані Al–CrT зростає кількість газових сполук: AlI , AlI_2 , AlCl_2 , AlCl_3 і постійними є конденсовані продукти: $\text{Al}(c)$, $\text{AlF}_3(c)$, $\text{AlN}(c)$, $\text{Cr}(c)$. На грані ECD–CrT зростають: AlF , AlF_3 , Al_2F_6 , N_2 , постійним є значення конденсованих фаз: $\text{Al}_2\text{O}_3(c)$, $\text{Cr}(c)$, $\text{Cr}_2\text{N}(c)$. Скрізь значення T_{ad} перевищує точку плавлення алюмінію ($T_m(\text{Al}) = 933 \text{ K}$), тобто дифузійне насичення з використанням КНС в усій області складів є можливим. Максимальне значення $T_{ad} = 2100 \text{ K}$ виявляється дещо нижче точки

плавлення оксиду алюмінію ($T_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2327 \text{ K}$).

Термодинамічне моделювання при ванадіюванні. При ванадіюванні з використанням КНС №1: 18% ECD + 22% V + 55% Al_2O_3 + 3% NH_4Cl + 2% NH_4I утворюється газова фаза, яка містить сполуки з хімічними елементами H, H_2 , OH, Cl, Cl_2 , Cl_3 , Cl_6 , 2Cl , при цьому в діапазоні температур 700...1400 K утворюються конденсовані сполуки: Al(c), $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, AlN(c), Cr(c), V(c) (рис. 3.7, а).

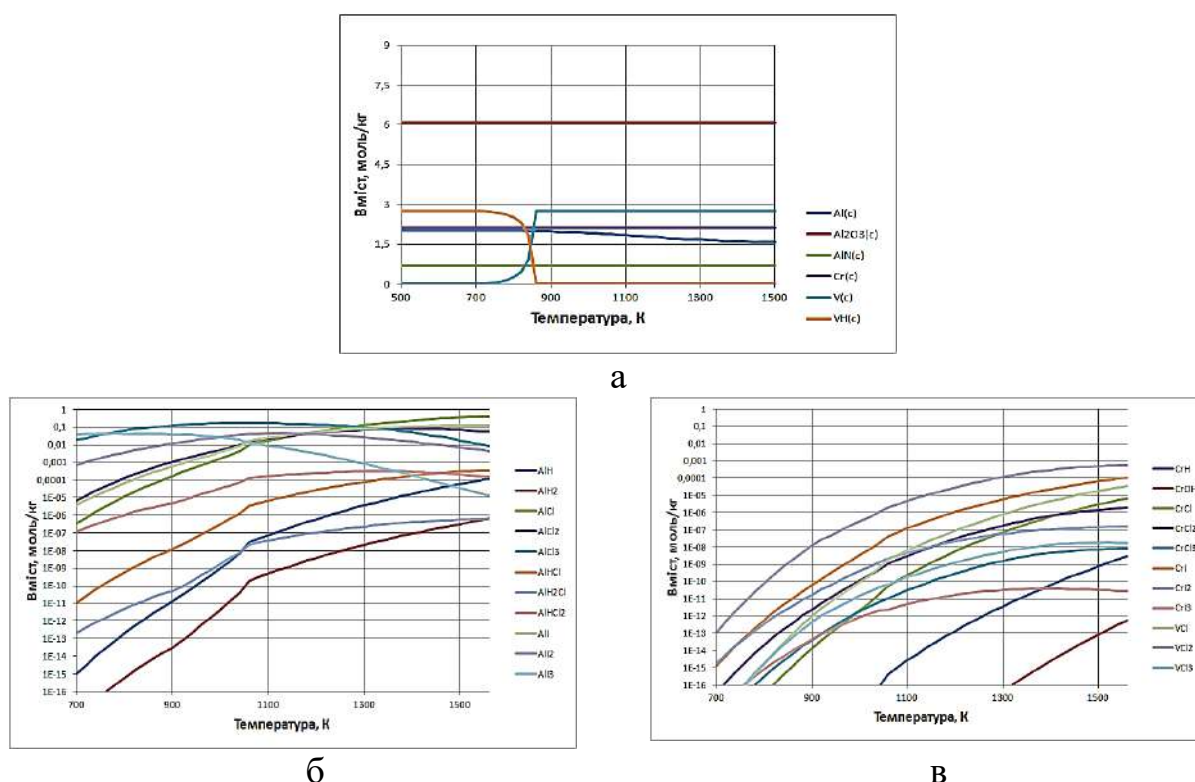


а – конденсовані сполуки, б – алюміній, в – хром, г – ванадій

Рисунок 3.7 – Вміст конденсованих сполук (а) і газоподібних сполук (б, в, г) в контейнері при ванадіюванні в КНС №1

Зі збільшенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів алюмінію: Al_2O_3 , AlH, AlH_2 , AlOH, AlCl_2 , AlCl_3 , Al_2Cl_6 , AlHCl, AlH_2Cl , AlOHCl₂, хрому: Cr, Cr_2 , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl_2 , CrCl_3 , CrOCl, CrOCl₂, ванадію: V, VO, VCl, VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 [280]. Це підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення ванадієвих дифузійних покриттів. Також кількість продуктів в газоподібній фазі зростає і

виділяються конденсовані продукти КНС №1. Газоподібні продукти (рис. 3.7, б–г) взаємодіють з елементами порошкової системи (V, Cr) і переводяться в газову фазу, з'являються: AlH , AlH_2 , AlOH , AlCl_2 , AlCl_3 , Al_2Cl_6 , AlHCl , AlH_2Cl , AlOHCl_2 , CrO , CrH , CrOH , CrCl , CrCl_2 , CrCl_3 , CrOCl , CrOCl_2 , VO , VCl , VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 . При температурах вище 700 К частка конденсованої фази практично не змінюється. В температурному інтервалі 700...1500 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для реакцій розпаду, обміну з матеріалом, тобто по суті відбувається хімічний транспорт елементів. При ванадіюванні з використанням КНС №2: 22% ECD + 25% V_2O_5 + 20% Al + 28% Al_2O_3 + 3% NH_4Cl +2% NH_4I в діапазоні температур 700...1400 К утворюються конденсовані продукти: $\text{Al}(c)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(c)$, $\text{AlN}(c)$, $\text{Cr}(c)$, $\text{V}(c)$, $\text{VH}(c)$ (рис. 3.8). Газова фаза містить сполуки з хімічними елементами H, H_2 , Cl, Cl_2 , Cl_3 , I, I_2 , I_3 .



а – конденсовані продукти, б – алюміній, в – хром, г – ванадій

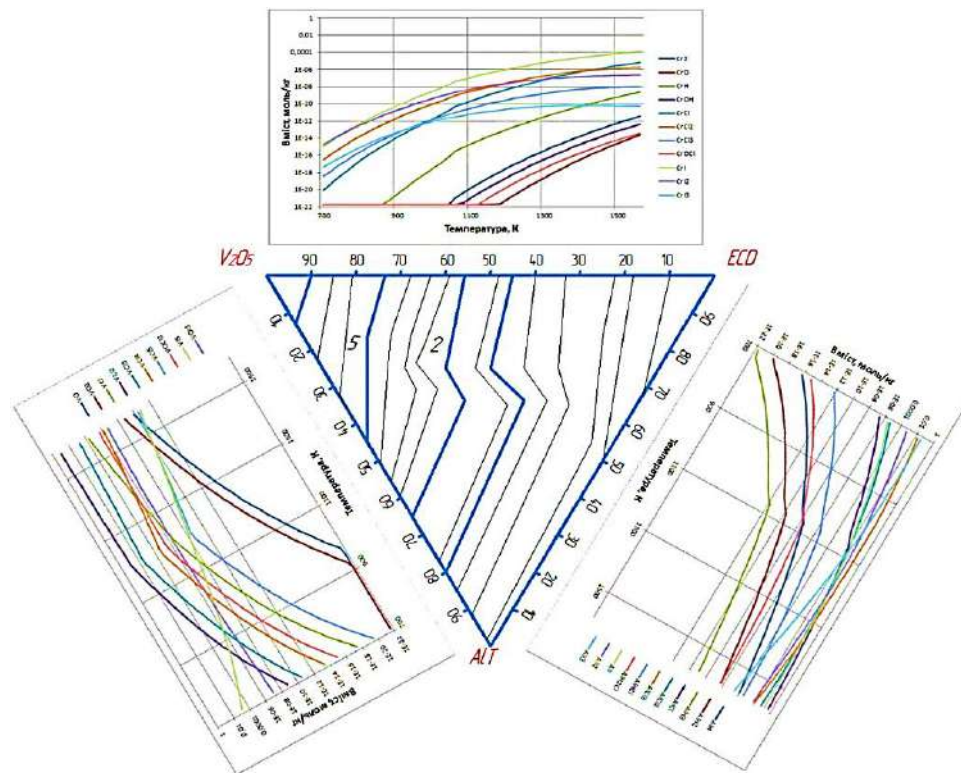
Рисунок 3.8 – Вміст конденсованих продуктів (а) і газоподібних продуктів (б, в, г) в контейнері при ванадіюванні в КНС №2

Зі збільшенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів алюмінію: AlH , AlH_2 , $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, $AlHCl$, AlH_2Cl , $AlOHCl_2$, AlI , AlI_2 , AlI_3 , хрому та ванадію: CrH , $CrOH$, $CrCl$, $CrCl_2$, $CrCl_3$, $CrCl_3$, VCl , VCl_2 , VCl_3 . Це підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення ванадієвих дифузійних покриттів. Також кількість продуктів в газоподібній фазі зростає і виділяються конденсовані продукти КНС №2 (рис. 3.8, а). Характерно, що в області температур 750...1700 К відбувається розпад продуктів реакції при ванадіюванні, що підтверджується отриманням речовин розкладання та різке збільшення кількості молей газу. Газоподібні продукти (рис. 3.8, б, в) взаємодіють з елементами порошкової системи (V, Cr) і переводяться в газову фазу, з'являються: AlH , AlH_2 , $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, $AlHCl$, AlH_2Cl , $AlHCl_2$, AlI , AlI_2 , AlI_3 , CrH , $CrOH$, $CrCl$, $CrCl_2$, $CrCl_3$, CrI , CrI_2 , CrI_3 , VCl , VCl_2 , VCl_3 . При температурах вище 700 К частка конденсованої фази практично не змінюється. Цей факт дає підставу припустити, що в температурному інтервалі 700...1500 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для реакцій розпаду, обміну з матеріалом, тобто по суті відбувається хімічний транспорт елементів: ванадію, алюмінію, хрому.

Система ECD–V₂O₅–AlI

В процесі проведення реакції ECD хром відновлюється повністю із своїх оксидів. У багатьох складах цієї системи (за винятком області, що знаходиться біля ванадієвого кута квазіпотрійної системи) в рівноважних продуктах при адіабатичній температурі є алюміній, що не прореагував, поле концентрації якого показано на рисунку 3.9. Максимальний вміст цього компоненту складає 1,5% при 100% ECD. При наближенні до ванадієвого кута потрійної системи його концентрація зменшується і в області, яка обмежена трьома точками з координатами: (100% V₂O₅ – 0% ECD – 0% AlI), (65%V₂O₅ – 35% ECD – 0% AlI) і (45%V₂O₅ – 0% ECD – 55% AlI) алюміній відсутній (рис. 3.9). На грані V₂O₅–AlI зі збільшенням температури зростає кількість газових сполук ванадію: VO, VO₂, VCl, VCl₂, VCl₃, VCl₅, VOCl₃,

VO_3 , VI_5 . На грані AlT – ECD зростає кількість газових сполук алюмінію: AlH , AlH_2 , AlH_3 , AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 , AlHCl , AlH_2Cl , AlI , AlI_2 , AlI_3 .

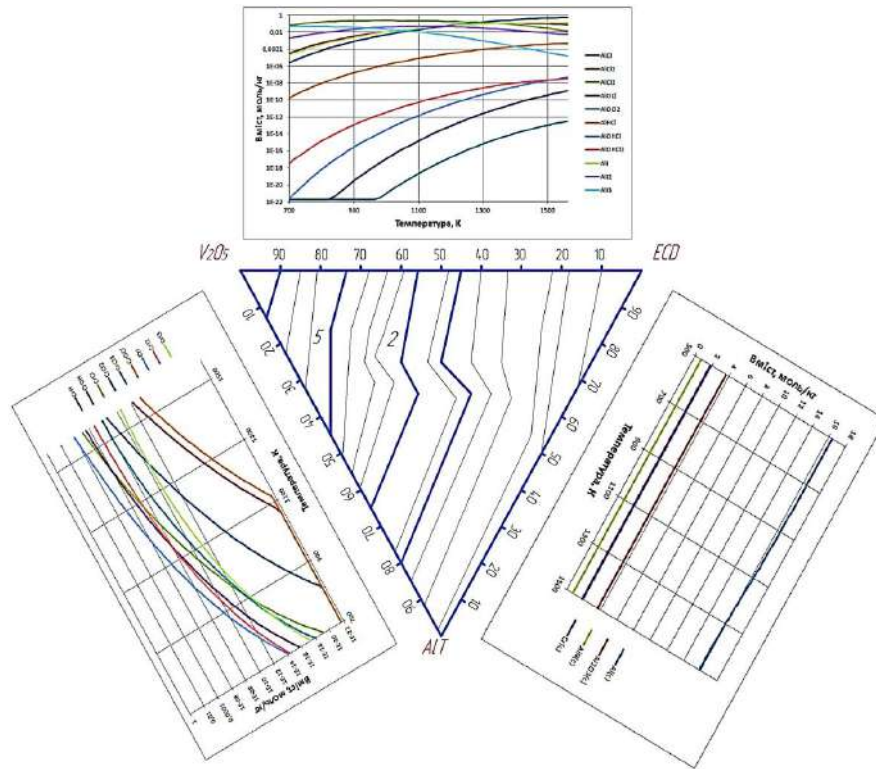


1 – на грані V_2O_5 – AlT сполуки ванадію, 2 – на грані AlT – ECD газові сполуки алюмінію, 3 – на грані ECD – V_2O_5 газові сполуки хрому

Рисунок 3.9 – Розподіл концентрації алюмінію при ванадіюванні (КНС №2)

На грані ECD – V_2O_5 зростає кількість газових сполук хрому: CrI_2 , CrO , CrH , CrOH , CrI , CrI_2 , CrI_3 , CrCl , CrCl_2 , CrCl_3 , CrOCl . Оскільки алюміній є хімічно активним елементом, він взаємодіє з компонентами газового середовища КНС №2 при проведенні насичення деталей ванадієм. Оксид ванадію VO присутній тільки біля ванадієвого кута потрійної системи. На грані V_2O_5 – AlT (алюміній + ГТА) зі збільшенням температури зростає кількість газових сполук хрому: CrH , CrOH , CrCl , CrCl_2 , CrCl_3 , CrOCl , CrI , CrI_2 , CrI_3 . На грані V_2O_5 – ECD зростає кількість газових сполук алюмінію: AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 , AlOCl , AlOCl_2 , AlHCl , AlOHCl , AlOHCl_2 , AlI , AlI_2 , AlI_3 . На грані AlT – ECD постійне значення конденсованих фаз: $\text{Al}(c)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(c)$, $\text{AlN}(c)$, $\text{Cr}(c)$. Розподіл адиабатичної температури з використанням КНС для системи ECD – V_2O_5 – AlT (рис. 3.10) показав, що максимальне значення $T_{ad} = 2300 \text{ K} = T_m$

(Al_2O_3) спостерігається в точці з координатами: (45% V_2O_5 – 0% ECD – 55% AlT).

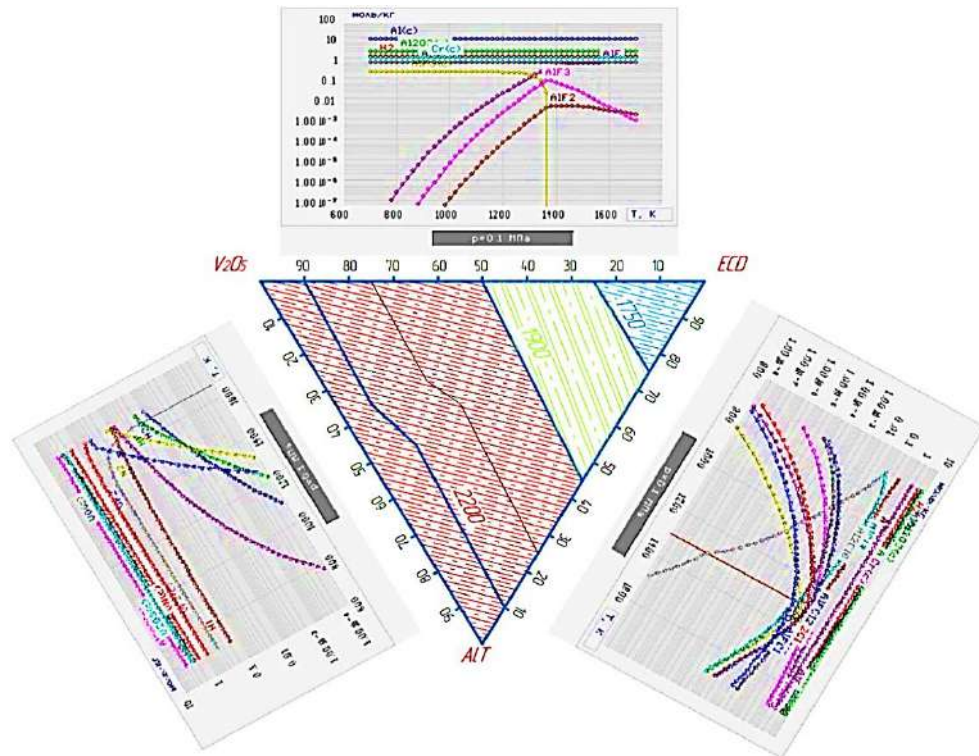


1 – на грані V_2O_5 –ECD газові сполуки хрому, 2 – на грані V_2O_5 –AlT газові сполуки алюмінію, 3 – на грані AlT–ECD конденсована фаза

Рисунок 3.10 – Розподіл концентрації VO при ванадіюванні (КНС №2)

Отже, в області складів, що знаходяться біля квазібінарної лінії V_2O_5 –AlT, можливе часткове оплавлення оксиду алюмінію. За результатами термодинамічного моделювання можна зробити висновок щодо легування ванадієвих дифузійних шарів хромом і алюмінієм. По мірі наближення до ванадієвого кута потрійної системи його концентрація зменшується і в області А алюміній відсутній (рис. 3.10). З результатів термодинамічного моделювання встановлено, що в цій системі джерелами атомів хрому та ванадію є чисті метали, відновлені з оксидів. Згідно з даними термодинамічного моделювання (рис. 3.11) в рівноважному стані при адіабатичній температурі T_{ad} в конденсованій фазі знаходяться Al(c), Al_2O_3 (c), Cr(c), V_2O_5 (c), VO(c), VN(c), VCl_2 (c), AlN(c). Таким чином, початковий оксид хрому Cr_2O_3 повністю відновлюється алюмінієм в усій області складу і його

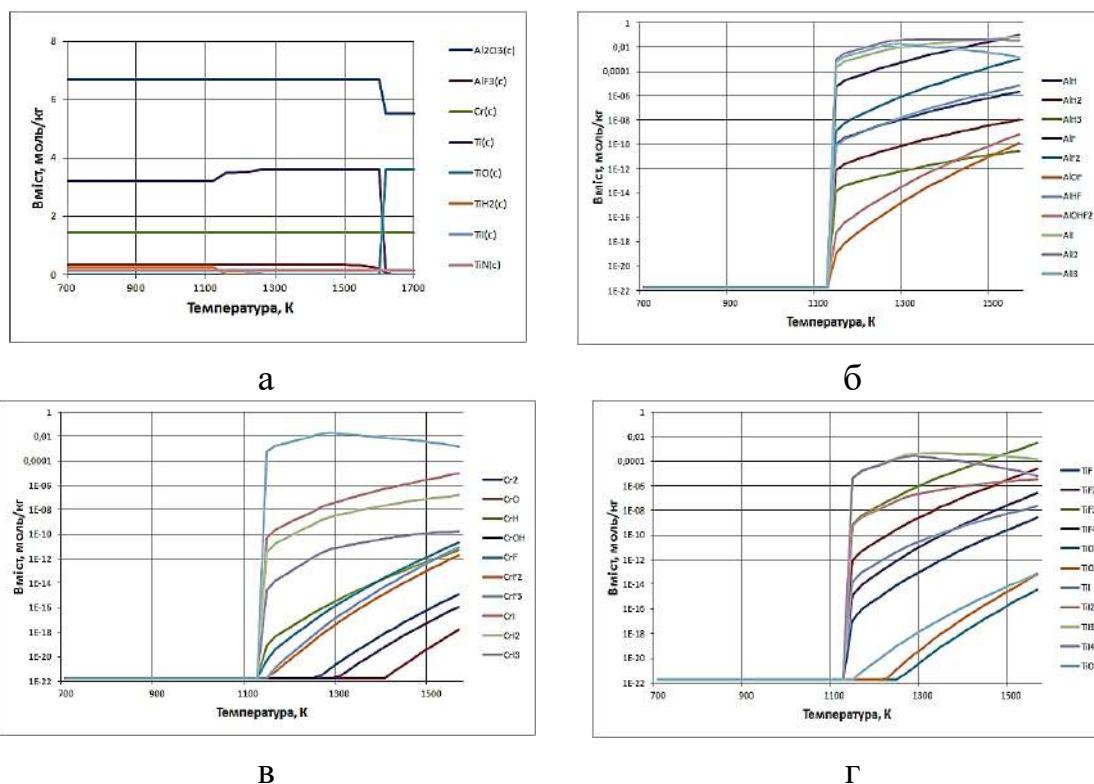
кількість у відновленому продукті визначається тільки початковим вмістом оксиду хрому.



1 – газове середовище системи V_2O_5 –ECD, 2 – газове середовище для системи V_2O_5 –AlT, 3 – газове середовище для системи AlT– ECD

Рисунок 3.11 – Розподіл адіабатичної температури T_{ad} К при ванадіюванні (КНС №2)

Термодинамічне моделювання при титануванні. При титануванні з використанням КНС №1: 16% ECD + 18% Ti + 61% Al_2O_3 + 3% AlF_3 + 2% NH_4I утворюється газова фаза, яка містить сполуки з хімічними елементами O_3 , H_2 , H_3 , N , F , F_2 , F_3 , I , I_2 , I_3 , при цьому в діапазоні температур 700...1500 К утворюються конденсовані сполуки: $Al_2O_3(c)$, $AlF_3(c)$, $Cr(c)$, $Ti(c)$, $TiO(c)$, $TiH_2(c)$, $TiI(c)$, $TiN(c)$ (рис. 3.12). Це підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення титанових дифузійних покриттів. Також кількість продуктів в газоподібній фазі зростає і виділяються конденсовані продукти КНС №1 (рис. 3.12, а). Зі збільшенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів алюмінію [281, 282]: AlH , AlH_2 , AlH_3 , AlF , AlF_2 , $AlOF$, $AlHF$, $AlOHF_2$, AlI , AlI_2 , AlI_3 , хрому: Cr_2 , CrO , CrH , $CrOH$, CrF ,

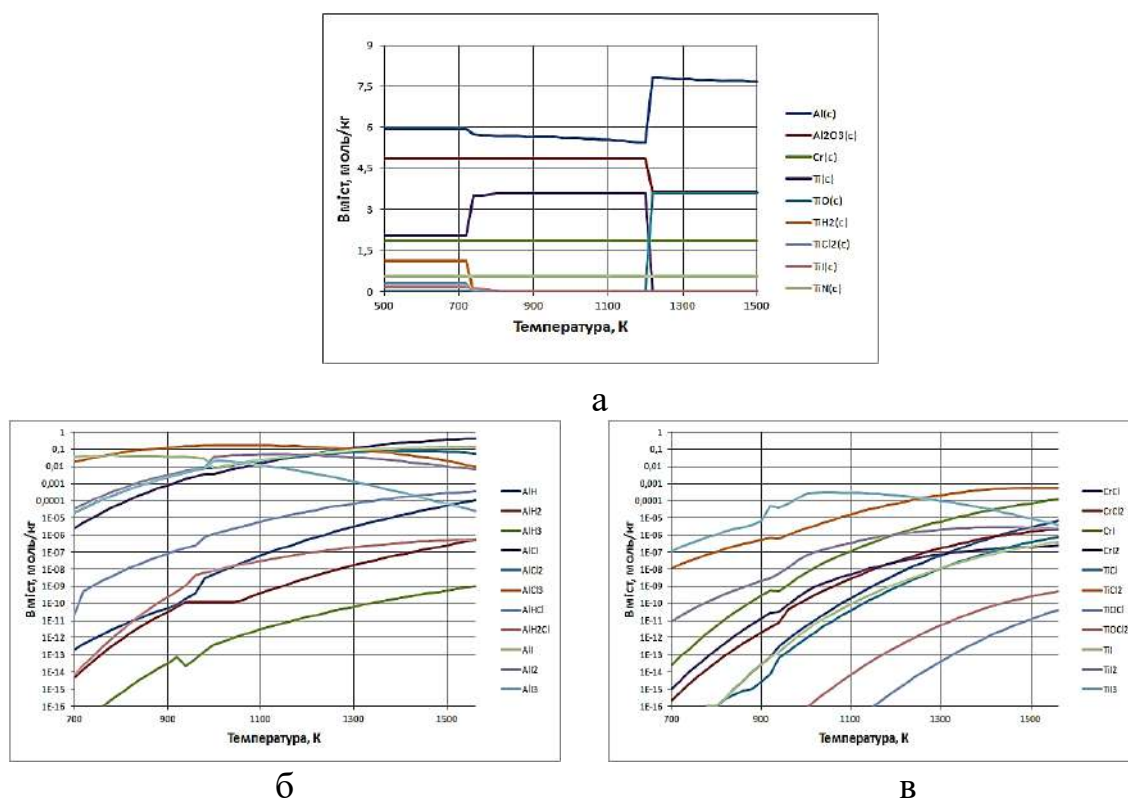


а – конденсовані продукти, б – алюміній, в – хром, г – титан

Рисунок 3.12 – Вміст конденсованих продуктів (а) і газоподібних продуктів (б, в, г) в контейнері при титануванні в КНС №1

CrF₂, CrF₃, CrI, CrI₂, CrI₃, титану: TiF, TiF₂, TiF₃, TiF₄, TiOF, TiOHF₂, TiOH, TiI, TiI₂, TiI₃, TiI₄. Характерно, що в області температур 750...1450 К відбувається розпад продуктів реакції при титануванні, що підтверджується отриманням речовин розкладання та різке збільшення кількості молей газу. Газоподібні продукти (рис. 3,12, б-г) взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, Ti, Cr) і переводяться в газову фазу, з'являються: AlH, AlH₂, AlH₃, AlF, AlF₂, AlOF, AlHF, AlOHF₂, CrO, CrH, CrOH, CrF, CrF₂, CrF₃, CrI, CrI₂, CrI₃, TiF, TiF₂, TiF₃, TiF₄, TiOF, TiOF₂, TiI, TiI₂, TiI₄, TiOH. При температурах вище 700 К частка конденсованої фази практично не змінюється. Цей факт дає підставу припустити, що в температурному інтервалі 700...1500 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для реакцій розпаду, обміну з матеріалом, по суті відбувається хімічний транспорт елементів. При титануванні з використанням КНС №2: 20% ECD + 20% TiO₂ + 15% Al + 40%

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{AlF}_3 + 2\% \text{NH}_4\text{I}$ утворюється газова фаза, яка містить сполуки з хімічними елементами H, H_2 , H_3 , Cl, Cl_2 , Cl_3 , I, I_2 , I_3 . Зі збільшенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів (рис. 3.13, б, в).



а – конденсовані продукти, б – алюміній, в – хром і титан

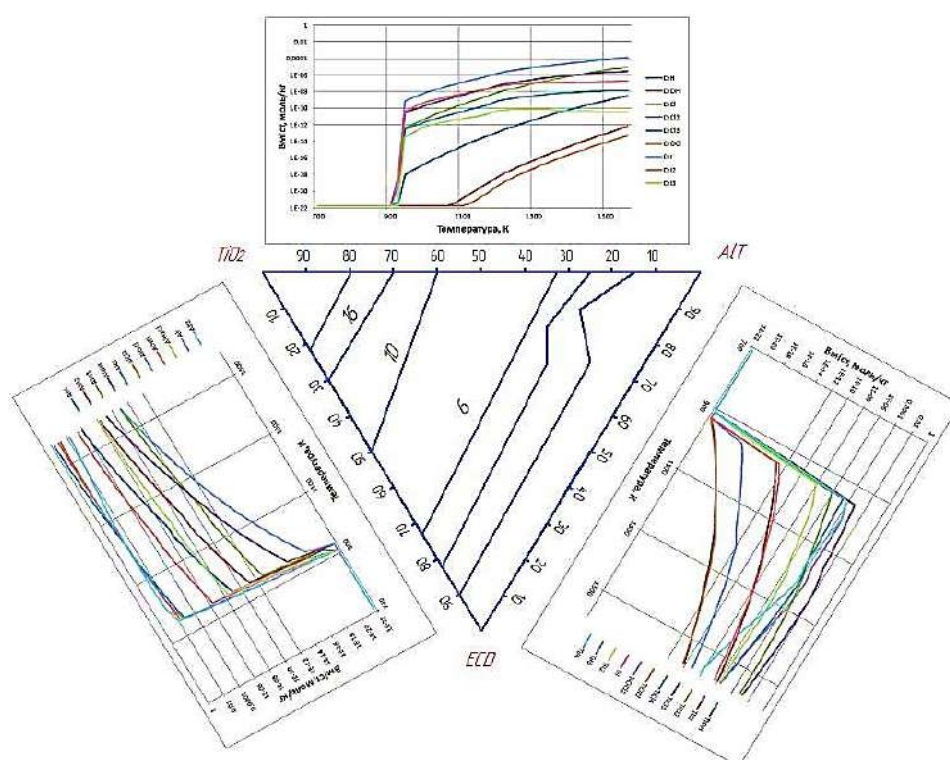
Рисунок 3.13 – Вміст конденсованих продуктів (а) і газоподібних продуктів (б, в) в контейнері при титануванні в КНС №2

Це підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення титанових дифузійних покриттів. Також кількість продуктів в газоподібній фазі зростає і виділяються конденсовані продукти КНС №2 (рис. 3.13, а). Характерно, що в області температур 700...1500 К відбувається розпад продуктів реакції при титануванні, що підтверджується отриманням речовин розкладання та різким збільшенням кількості молей газу. Газоподібні продукти, взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, Ti, Cr) і переводяться в газову фазу, з'являються: AlH, AlH₂, AlH₃, AlCl, AlCl₂, AlCl₃, AlHCl, AlH₂Cl, AlI, AlI₂, AlI₃, CrCl, CrCl₂, CrI, CrI₂, TiCl, TiCl₂, TiOCl, TiOCl₂, TiI, TiI₂, TiI₃. При температурах вище 500 К частка конденсованої фази практично не змінюється. В температурному інтервалі 700...1500 К

відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для реакцій розпаду, обміну з матеріалом, тобто по суті відбувається хімічний транспорт елементів. В діапазоні температур 700...1500 К присутні конденсовані сполуки: Al(c), Al₂O₃(c), Cr(c), Ti(c), TiO(c), TiH₂(c), TiCl₂(c), TiI(c), TiN(c).

Система ECD–TiO₂–AlT

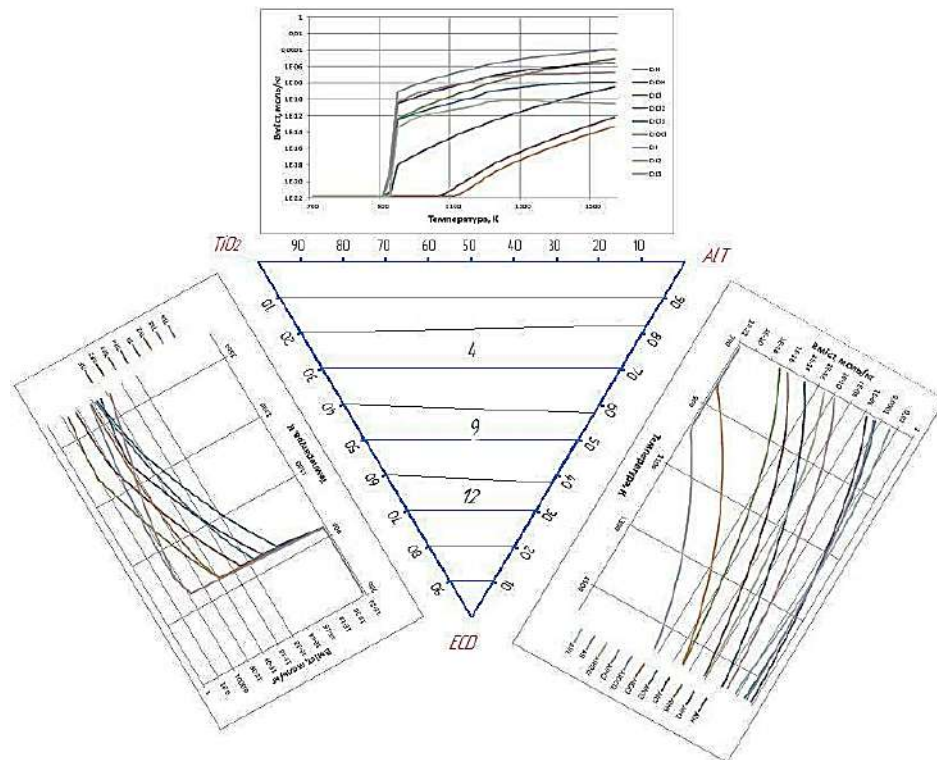
Приведена карта концентрації оксиду титану (рис. 3.14). Хром повністю відновлюється алюмінієм в ECD і розподіл його концентрації на трикутній області ECD–TiO₂–AlT такий, як і на рисунку 3.3.



1 – на грані TiO₂–ECD галогеніди хрому, 2 – на грані TiO₂–AlT галогеніди алюмінію, 3 – на грані AlT–ECD галогеніди титану.

Рисунок 3.14 – Розподіл концентрації TiO₂ при титануванні (КНС №2)

Розподіл концентрації алюмінію системи ECD–TiO₂–AlT в рівноважному стані при температурі процесу з використанням КНС є похилою площиною (рис. 3.15) і змінюється від 5 до 32%. На грані TiO₂–AlT зі збільшенням температури зростає кількість галогенідів хрому: CrH, CrOH, CrCl, CrCl₂, CrCl₃, CrOCl, CrI, CrI₂, CrI₃.

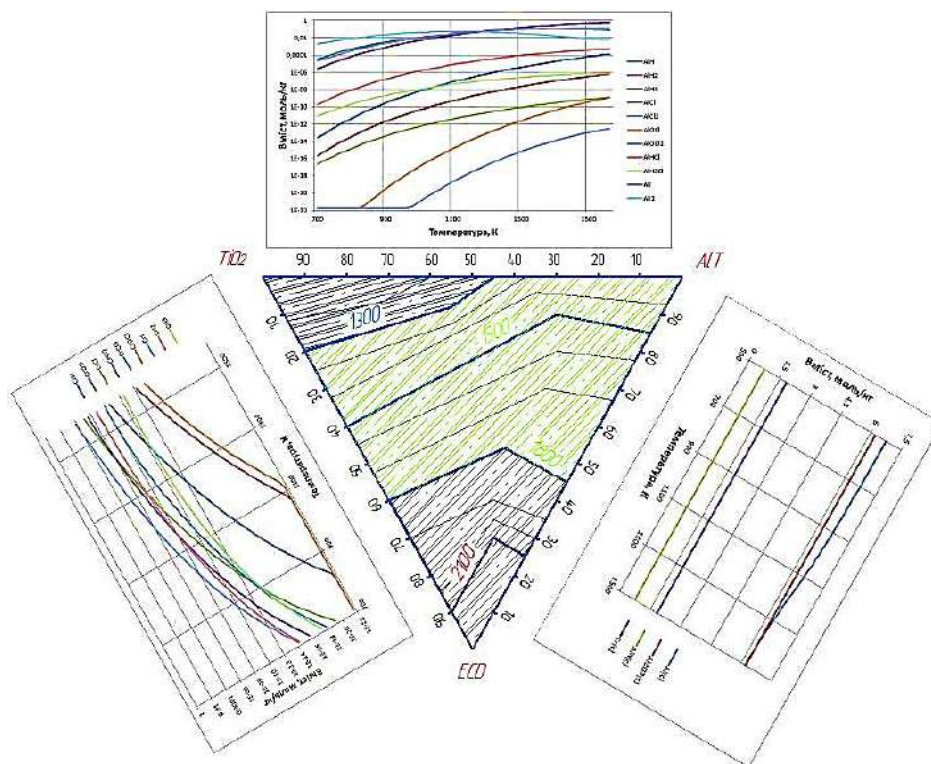


1 – на грані TiO_2 –ECD галогеніди хрому, 2 – на грані TiO_2 –AlT галогеніди титану, 3 – на грані AlT–ECD галогеніди хрому

Рисунок 3.15 – Розподіл концентрації алюмінію при титануванні (КНС №2)

На грані TiO_2 –ECD зростає кількість галогенідів титану: TiF , TiF_2 , TiF_3 , TiF_4 , TiI , TiI_2 , TiI_3 , TiI_4 . На грані AlT–ECD зростає кількість галогенідів алюмінію: AlH , AlH_2 , AlH_3 , AlCl , AlCl_2 , AlOCl , AlOCl_2 , Al_2Cl , AlI , AlI_2 . Розрахована адиабатична температура в КНС №2 (рис. 3.16), максимальне значення температури процесу спостерігається при 100% ECD: $T_{ad} = 2200$ К. Це перевищує температуру плавлення відновленого хрому ($T_m(\text{Cr}) = 2130$ К), фаз TiO ($T_m(\text{TiO}) = 2050$ К), TiAl ($T_m(\text{TiAl}) = 1780$ К). При віддаленні від ECD T_{ad} знижується і мінімальна температура ($T_{ad} = 1300$ К) відповідає титановому куту (рис. 3.16). Оскільки значення T_{ad} в усій квазіпотрійній області перевищує $T_m(\text{Al}) = 933$ К процес з використанням КНС є можливим. Цей висновок узгоджується з експериментальними результатами і метод насичення з використанням КНС для отримання захисних дифузійних шарів може бути використаний для деталей, що працюють в агресивних середовищах. Таким чином, використання КНС джерелами атомів хрому є

чисті метали, відновлені з оксиду Cr_2O_3 , а насичення титаном відбувається із утворенням інтерметаліду TiAl .



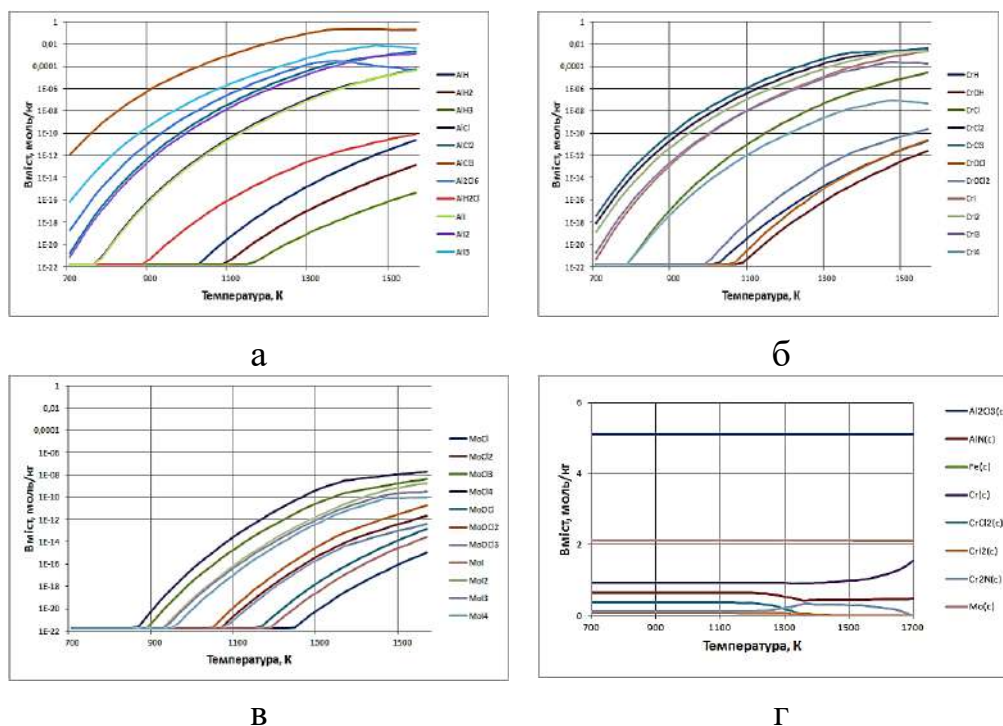
1 – на грані TiO_2 –ECD галогеніди Cr, 2 – на грані TiO_2 –AlT галогеніди Al,
3 – на грані AlT–ECD конденсовані продукти

Рисунок 3.16 – Розподіл адіабатичної температури T_{ad} К (КНС №2)

Можливе відновлення TiO , який може слугувати джерелом атомів титану при насиченні поверхні матеріалів.

Термодинамічне моделювання при молібденуванні. При молібденуванні з використанням КНС №1: 16% ECD + 32% Mo + 46% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl утворюється газова фаза, яка містить сполуки з хімічними елементами H, H_2 , H_3 , Cl, Cl_2 , Cl_3 , Cl_6 , I, I_2 , I_3 . Зі збільшенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів (рис. 3.17, а–в). Характерно, що в області температур 700...1500 К відбувається розпад продуктів реакції при молібденуванні, що підтверджується отриманням речовин розкладання та різке збільшення кількості молей газу. З підвищенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів

алюмінію: AlH , AlH_2 , AlH_3 , AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 , Al_2Cl_6 , AlH_2Cl , AlI , AlI_2 , AlI_3 ,
 хрому: CrH , CrOH , CrCl , CrCl_2 , CrCl_3 , CrOCl , CrOCl_2 , CrI , CrI_2 , CrI_3 , CrI_4 ,
 молібдену: MoCl , MoCl_2 , MoCl_3 , MoCl_4 , MoOCl , MoOCl_2 , MoOCl_3 , MoI , MoI_2 ,
 MoI_3 , MoI_4 . Це підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для
 утворення молібденових дифузійних покриттів. В діапазоні температур
 700...1700 К виділяються конденсовані продукти: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{AlN}(\text{c})$, $\text{Fe}(\text{c})$,
 $\text{Cr}(\text{c})$, $\text{CrCl}_2(\text{c})$, $\text{CrI}_2(\text{c})$, $\text{Cr}_2\text{N}(\text{c})$, $\text{Mo}(\text{c})$ (рис. 3.17, г).

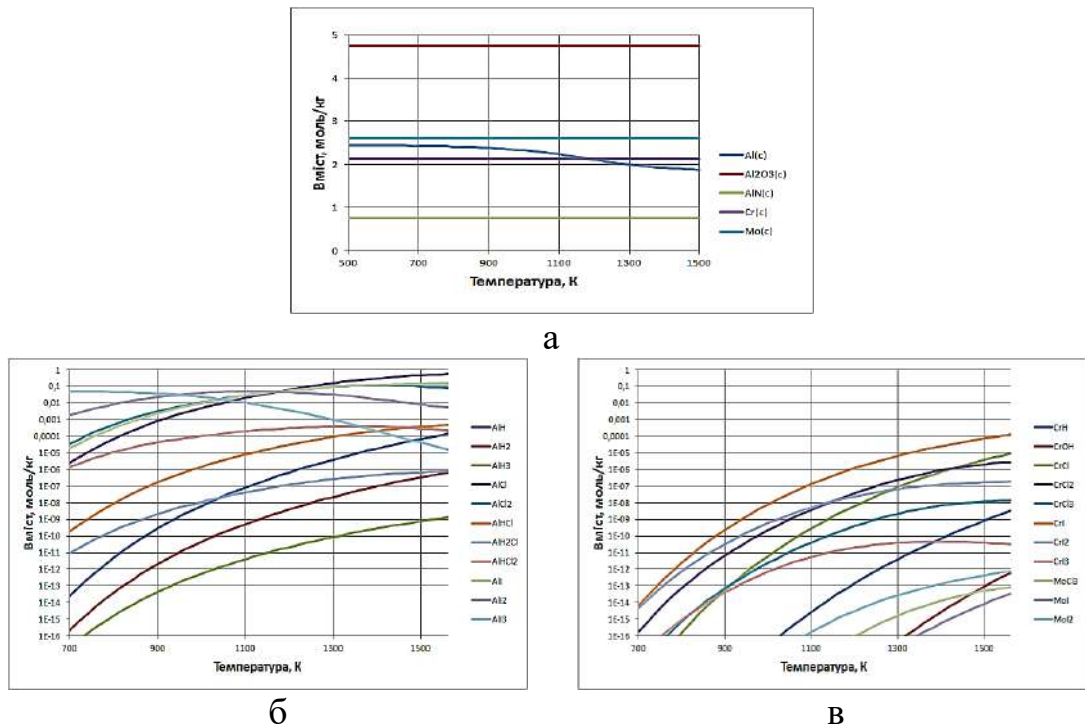


а – алюміній, б – хром, в – молібден, г – конденсовані продукти

Рисунок 3.17 – Вміст газоподібних продуктів (а,б, в) і конденсованих продуктів (г) в контейнері при молібденуванні в КНС №1

Газоподібні продукти взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, Mo, Cr) і переводяться в газову фазу, з'являються: AlH , AlH_2 , AlH_3 , AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 , Al_2Cl_6 , AlH_2Cl , AlI , AlI_2 , AlI_3 , CrH , CrOH , CrCl , CrCl_2 , CrCl_3 , CrOH , CrOCl_2 , CrI , CrI_2 , CrI_3 , MoCl , MoCl_2 , MoCl_3 , MoCl_4 , MoOCl , MoOCl_2 , MoI , MoI_2 , MoI_3 , MoI_4 [227]. При температурах вище 700 К частка конденсованої фази практично не змінюється. Цей факт дає підставу припустити, що в температурному інтервалі 700...1700 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для

реакцій розпаду, обміну з матеріалом, відбувається хімічний транспорт елементів. При молібденуванні з використанням КНС №2: 23% ECD + 35% MoO_3 + 15% Al + 21% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl утворюється газова фаза, яка містить сполуки з хімічними елементами H, H_2 , H_3 , Cl, Cl_2 , Cl_3 , OH, I, I_2 , I_3 . В діапазоні температур 700...1500 К утворюються конденсовані сполуки: Al(c), Al_2O_3 (c), AlN(c), Cr(c), Mo(c) (рис. 3.18, а). Газова фаза (рис. 3.18, б, в) містить сполуки з хімічними елементами H, H_2 , H_3 , OH, Cl, Cl_2 , Cl_3 , HCl, H_2Cl , HCl_2 , I, I_2 , I_3 .



а – конденсовані продукти, б – алюміній, в – молібден і хром

Рисунок 3.18 – Вміст конденсованих продуктів (а) і газоподібних сполук (б, в) в контейнері при молібденуванні в КНС №2

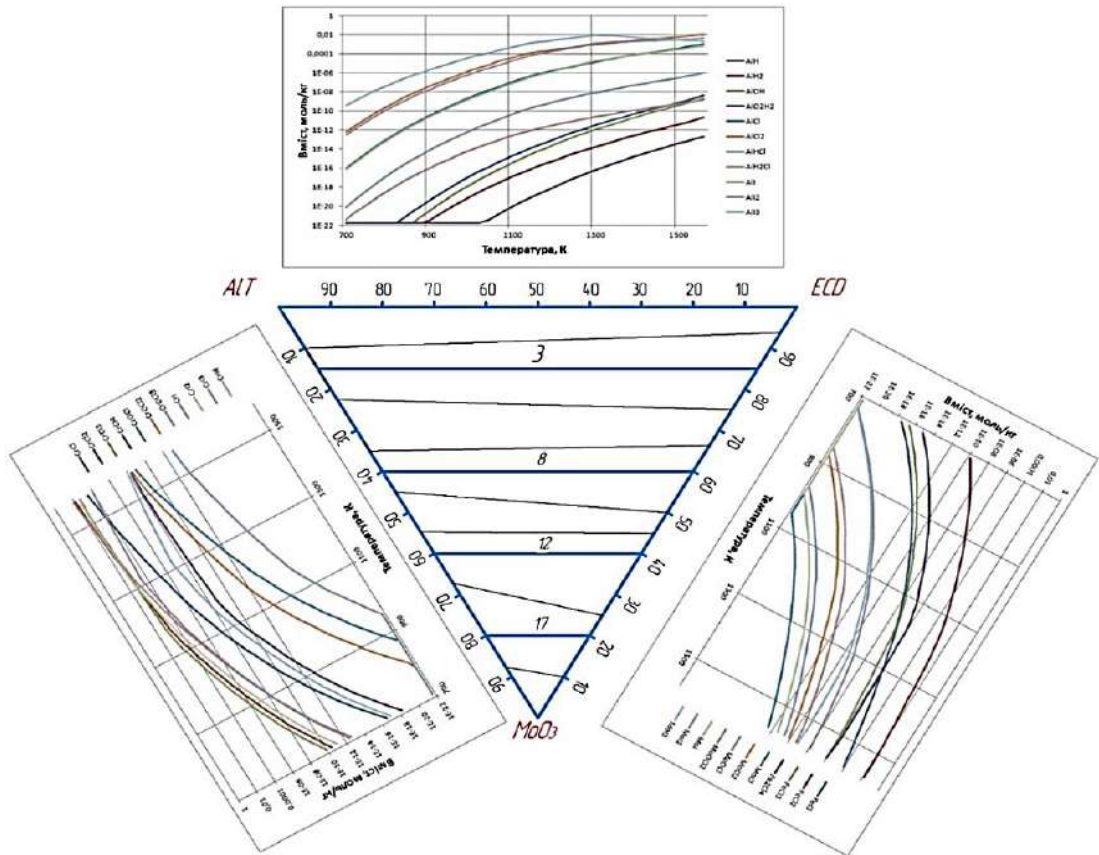
Зі збільшенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів алюмінію: AlH, AlH_2 , AlH_3 , AlCl, AlCl_2 , AlCl_3 , Al_2Cl_6 , AlH_2Cl , AlI, AlI_2 , AlI_3 , хрому та молібдену: CrH, CrOH, CrCl, CrCl_2 , CrCl_3 , CrI, CrI_2 , CrI_3 , MoCl_3 , MoI, MoI_2 [227]. Це підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення молібденових дифузійних покриттів. Характерно, що в області температур 700...1500 К відбувається розпад продуктів реакції, що підтверджується отриманням речовин розкладання та різке збільшення

кількості молей газу. Газоподібні продукти, взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, Mo, Cr) і переводяться в газову фазу, з'являються: AlH, AlH₂, AlH₃, AlCl, AlCl₂, AlHCl, AlH₂Cl, AlHCl₂, AlI, AlI₂, AlI₃, MoCl₃, MoI, MoI₂, CrH, CrOH, CrCl, CrCl₂, CrCl₃, CrI, CrI₂, CrI₃, MoCl₃, MoI, MoI₂). При температурах вище 700 К частка конденсованої фази практично не змінюється. Цей факт дає підставу припустити, що в температурному інтервалі 500...1500 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для реакцій розпаду, обміну з матеріалом, по суті відбувається хімічний транспорт елементів молібдену, алюмінію, хрому.

Система ECD–MoO₃–AlT

За даними термодинамічного моделювання в системі ECD–MoO₃–AlT (рис. 3.19–3.21) молібден відновлюється з оксиду повністю. Його розподіл концентрації по трикутній області є похилою площиною (рис. 3.19) і змінюється від 3% (площина AlT–ECD) до 17% (кут ECD–MoO₃–AlT). Хром також повністю відновлюється алюмінієм. На грані AlT–ECD (рис. 3.19) збільшенням температури зростає кількість газових сполук хрому: CrCl, CrCl₂, CrCl₃, CrCl₄, CrOCl, CrOCl₂, CrOCl₃, CrI, CrI₂, CrI₃, CrI₄. На грані AlT – MoO₃ зростає кількість газових сполук алюмінію: AlH, AlH₂, AlOH, AlO₂H₂, AlCl, AlCl₂, AlHCl, AlH₂Cl, AlI, AlI₂, AlI₃. На грані MoO₃– ECD зростає кількість газових сполук молібдену: MoCl, MoCl₂, MoOCl₂, MoI, MoI₂, MoI₃. Поверхня, що описує поле концентрації залишкового алюмінію (рис. 3.20) свідчить, що алюміній є присутнім у багатьох складах, крім області, що знаходиться біля кута ECD–AlT–MoO₃ квазіпотрійної системи. Його розподіл концентрації в трикутній області є похилою площиною і змінюється від 2,5% (площина MoO₃–ECD) до 0,5% (кут MoO₃–AlT–ECD). На грані AlT–ECD (рис. 3.20) зі збільшенням температури зростає кількість газових сполук хрому: CrCl, CrCl₂, CrCl₃, CrCl₄, CrOCl, CrOCl₂, CrOCl₃, CrI, CrI₂, CrI₃, CrI₄. На грані AlT–MoO₃ зростає кількість газових сполук алюмінію: AlH, AlH₂, AlH₃, AlCl, AlCl₂, AlCl₃, Al₂Cl₆, AlHCl, AlI, AlI₂, AlI₃. На грані MoO₃–ECD

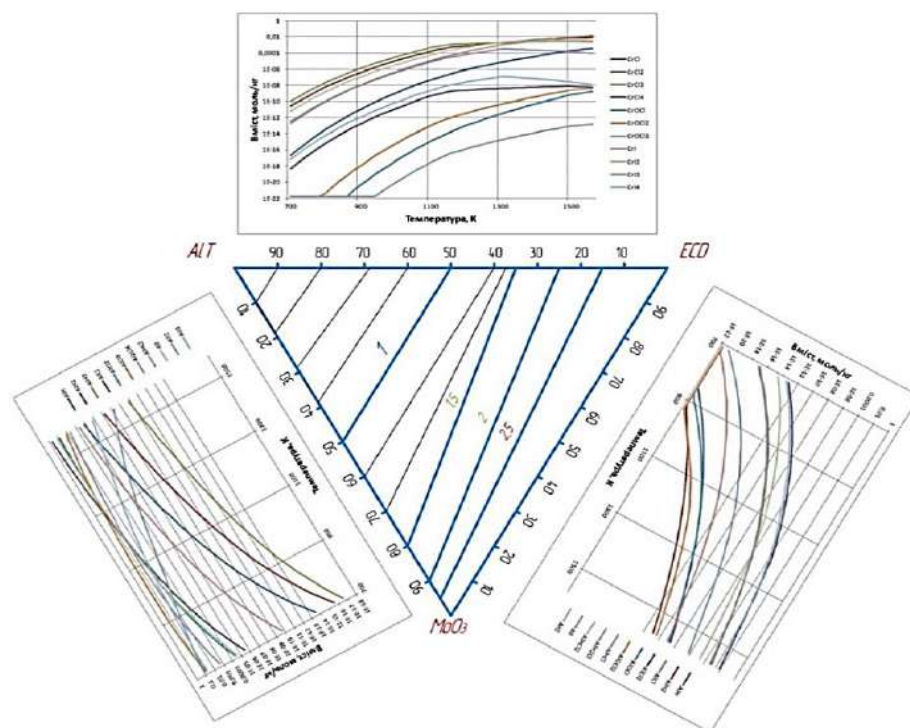
зростає кількість газових сполук алюмінію: AlH , AlH_2 , $AlCl$, $AlCl_2$, $AlOCl$, $AlOCl_2$, $AlHCl$, AlH_2Cl , $AlHCl_2$, Al , Al_2 .



1 – на грані AlT–ECD – газові сполуки Cr, 2 – на грані AlT–MoO₃ газові сполуки Al, 3 – на грані MoO₃–ECD газові сполуки Mo

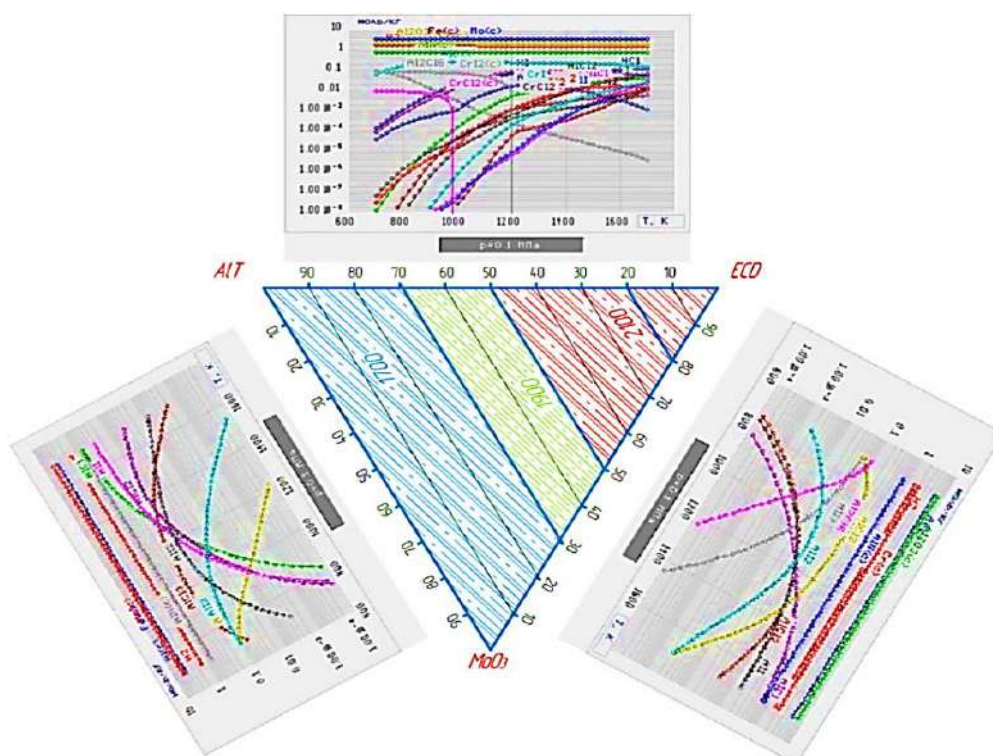
Рисунок 3.19 – Розподіл концентрації молібдену (КНС №2)

Розподіл адіабатичної температури для системи ECD–MoO₃–AlT при проведенні процесу в КНС (рис. 3.21) [227] свідчить про те, що найбільша температура відповідає ECD куту 2200 К. Найменше значення спостерігається біля кута ECD. Найбільше значення температури $T_{ad} = T_m(Al_2O_3) = 2300$ К знаходиться на квазібінарній лінії AlT–MoO₃, при MoO₃ більше 60%. Згідно з даними термодинамічного моделювання, в рівноважному стані при адіабатичній температурі T_{ad} в конденсованій фазі знаходяться $Al_2O_3(c)$, $Al(c)$, $AlN(c)$, $Cr(c)$, $Mo(c)$, $Fe(c)$, $CrI_2(c)$, $CrCl_2(c)$.



1 – на грані АІТ–ECD газіві сполуки Cr, 2 – на грані АІТ–МоО₃ газіві сполуки Al, 3 – на грані МоО₃–ECD газіві сполуки Al

Рисунок 3.20 – Розподіл концентрації алюмінію (КНС №2)

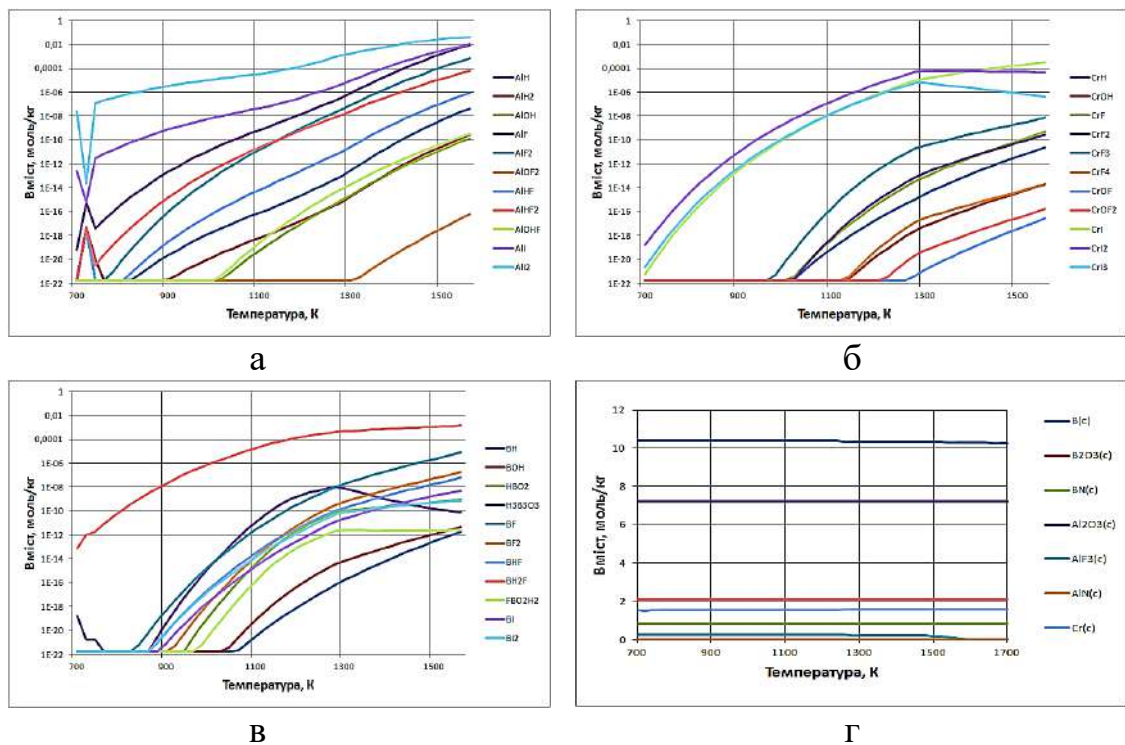


1 – газове середовище для системи АІТ–ECD, 2 – газове середовище для системи АІТ–МоО₃, 3 – газове середовище для системи МоО₃–ECD.

Рисунок 3.21 – Розподіл адиабатичної температури T_{ad} , К, при молібденуванні (КНС №2)

Найменше значення спостерігається біля кута ECD. Найбільше значення температури $T_{ad} = T_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2300 \text{ K}$ знаходиться на квазібінарній лінії AlT–MoO₃, при MoO₃ більше 60%. Згідно з даними термодинамічного моделювання, в рівноважному стані при адіабатичній температурі T_{ad} в конденсованій фазі знаходяться Al₂O₃(c), Al(c), AlN(c), Cr(c), Mo(c), Fe(c), CrI₂(c), CrCl₂(c).

Термодинамічне моделювання при боруванні. При боруванні з використанням КНС №1: 17% ECD + 12% В + 66% Al₂O₃ + 2% I₂ + 3% NH₄F утворюється газова фаза, яка містить сполуки з хімічними елементами Н, Н₂, ОН, I, I₂, I₃, F, F₂. Зі збільшенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів (рис. 3.22, а–в) алюмінію: AlH, AlH₂, AlOH, AlF, AlF₂, AlOF₂, AlHF, AlHF₂, AlOHF, AlI, AlI₂, хрому: CrH, CrOH, CrF, CrF₂, CrF₃,



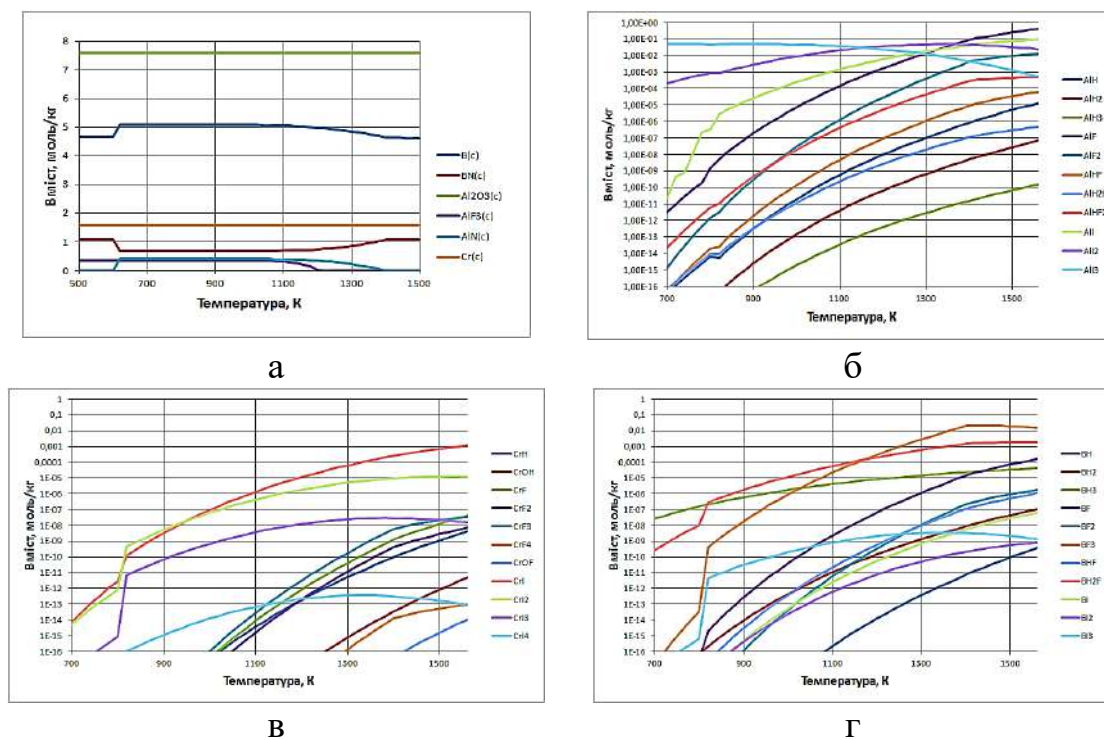
а – алюміній, б – хром, в – бор, г – конденсовані продукти

Рисунок 3.22 – Вміст газоподібних сполук (а,б,в) і конденсованих продуктів (г) в контейнері при боруванні в КНС №1

CrF₄, CrOF, CrOF₂, CrI, CrI₂, CrI₃, бору: BH, BOH, BOH₂, H₃B₃O₃, BF, BF₂, BHF, BH₂F, FBO₂H₂, BI, BI₂. Це підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення борованих дифузійних покриттів. В

діапазоні температур 700...1700 К утворюються конденсовані продукти КНС №1 (рис. 3.22, г) $B(c)$, $B_2O_3(c)$, $BN(c)$, $Al_2O_3(c)$, $AlF_3(c)$, $Cr(c)$, $AlN(c)$. Характерно, що в області температур 750...1700 К відбувається розпад продуктів реакції при боруванні, що підтверджується отриманням речовин розкладання та різке збільшення кількості молей газу. Газоподібні продукти, взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, B, Cr) і переводяться в газову фазу, з'являються: AlH , AlH_2 , $AlOH$, AlF , AlF_2 , $AlOF_2$, $AlHF$, $AlHF_2$, $AlOHF$, AlI , AlI_2 , CrH , $CrOH$, CrF , CrF_2 , CrF_3 , CrF_4 , $CrOF$, $CrOF_2$, CrI , CrI_2 , CrI_3 , BH , BOH , BOH_2 , $H_3B_3O_3$, BF , BF_2 , BHF , BH_2F , FBO_2H_2 , BI , BI_2 .

При температурах вище 700 К частка конденсованої фази практично не змінюється. Цей факт дає підставу припустити, що в температурному інтервалі 700...1700 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для реакцій розпаду, обміну з матеріалом, тобто по суті відбувається хімічний транспорт елементів. При боруванні з використанням КНС №2: 17% ECD + 20% B_2O_3 + 17% Al + 41% Al_2O_3 + 2% I_2 + 3% NH_4F утворюється газова фаза, яка містить сполуки з хімічними елементами H, H_2 , H_3 , OH, F, F_2 , F_3 , F_4 , OF, I, I_2 , I_3 , I_4 . Зі збільшенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів КНС №2 (рис. 3.23). Це підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення борованих дифузійних покриттів. Також кількість продуктів в газоподібній фазі зростає і виділяються конденсовані продукти КНС № 2 (рис. 3.23, а). Характерно, що в області температур 500...1500 К відбувається розпад продуктів реакції при боруванні, що підтверджується отриманням речовин розкладання та різке збільшення кількості молей газу. Газоподібні продукти, взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, B, Cr) і переводяться в газову фазу, з'являються: AlH , AlH_2 , AlH_3 , AlF , AlF_2 , AlH_2F , $AlHF$, $AlHF_2$, AlI , AlI_2 , AlI_3 , CrH , $CrOH$, CrF , CrF_2 , CrF_3 , CrF_4 , $CrOF$, CrI , CrI_2 , CrI_3 , CrI_4 , BH , BH_2 , BH_3 , BF , BF_2 , BF_3 , BHF , BH_2F , BI , BI_2 , BI_3 .



а – конденсовані продукти, б – алюміній, в – хром, г – бор,

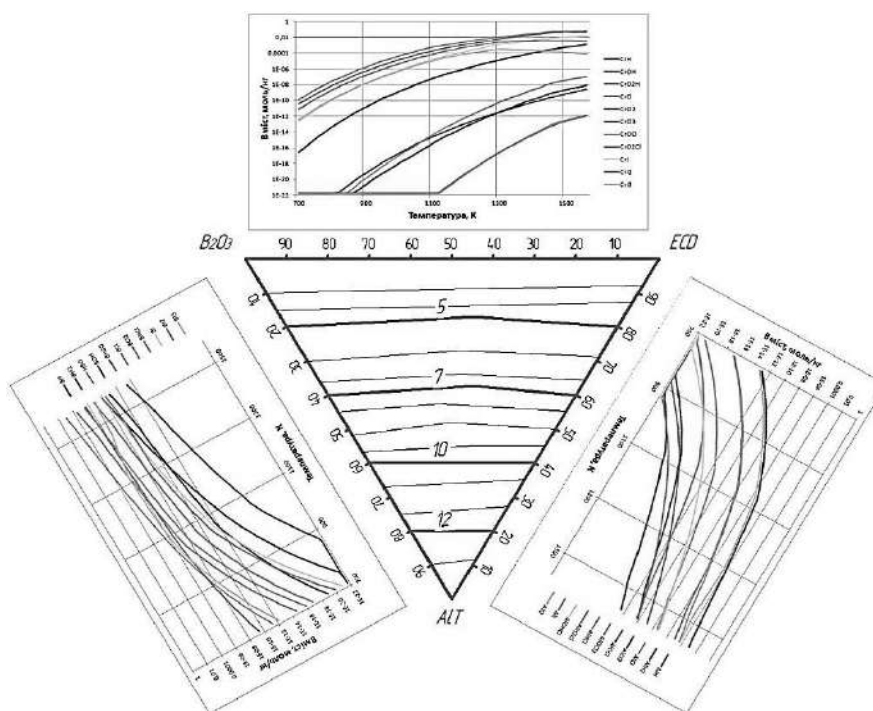
Рисунок 3.23 – Вміст конденсованих продуктів (а) і газоподібних сполук (б, в, г) в контейнері при боруванні в КНС №2

При температурах вище 700 К частка конденсованої фази практично не змінюється. Цей факт дає підставу припустити, що в температурному інтервалі 700...1700 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для реакцій розпаду, обміну з матеріалом, відбувається хімічний транспорт елементів. З підвищенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів (рис. 3.23, б–г) алюмінію: AlH , AlH_2 , AlH_3 , AlF , AlF_2 , AlH_2F , $AlHF$, $AlHF_2$, AlI , AlI_2 , AlI_3 , хрому: CrH , $CrOH$, CrF , CrF_2 , CrF_3 , CrF_4 , $CrOF$, CrI , CrI_2 , CrI_3 , CrI_4 і бору: BH , BH_2 , BH_3 , BF , BF_2 , BF_3 , BHF , BH_2F , BI , BI_2 , BI_3 . В діапазоні температур 700...1700 К присутні конденсовані сполуки: $B(c)$, $BN(c)$, $Al_2O_3(c)$, $AlF_3(c)$, $Cr(c)$.

Система $ECD-B_2O_3-AlT$

За даними термодинамічного моделювання хром повністю відновлюється і розподіл його такий же, як в попередніх системах (рис. 3.3).. Алюміній, що приймає участь в КНС №2 повністю використовується і

розподіл його рівноважної концентрації при T_{ad} має похилі площини, змінюється від 3% до 12% (рис. 3.24). На грані B_2O_3 –ECD зі збільшенням температури зростає кількість галогенідів хрому: CrH , $CrOH$, CrO_2H , $CrCl$,



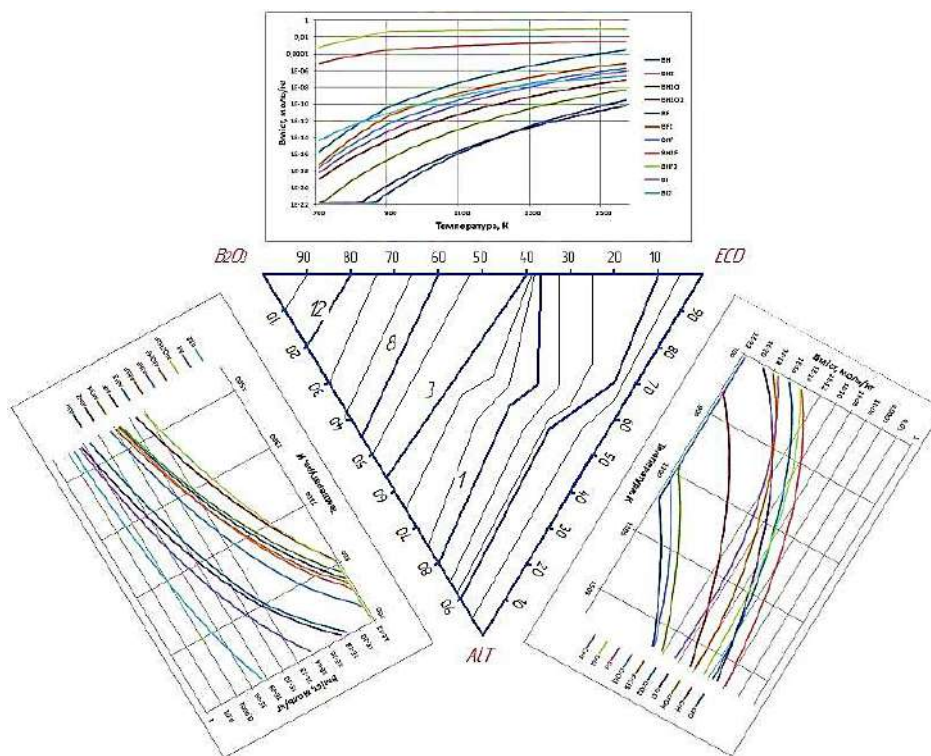
1 – на грані B_2O_3 –ECD газові сполуки Cr; 2 – на грані B_2O_3 –AlT газові сполуки B; 3 – на грані AlT–ECD газові сполуки Cr.

Рисунок 3.24 – Розподіл концентрації Al при борованні (КНС №2)

$CrCl_2$, $CrCl_3$, $CrOCl$, CrO_2Cl , CrI , CrI_2 , CrI_3 . На грані B_2O_3 –AlT зростає кількість газових сполук бору: BH , BH_2 , HBO , BOH , BH_3O , BCl , BCl_2 , $BHCl$, BI , BI_2 , BI_3 . На грані AlT–ECD зростає кількість галогенідів алюмінію: AlH , AlH_2 , $AlCl$, $AlOCl$, $AlOCl_2$, $AlHCl$, AlH_2Cl , AlI , AlI_2 . В результаті взаємодії алюмінію з оксидом бору повне відновлення останнього не відбувається, і в рівноважному стані при $T = T_{ad}$ є присутнім оксид B_2O_3 (рис. 3.24). Кількість оксиду BO максимальний у борованому куті ECD– B_2O_3 –AlT квазітрійної системи. По мірі віддалення від цього кута рівноважний вміст оксиду бора зменшується від 12% до 1%, а поблизу квазібінарної лінії ECD–AlT оксид відсутній. На грані AlT– B_2O_3 з підвищенням температури зростає кількість галогенідів алюмінію: AlH , AlH_2 , $AlOH$, AlF , AlF_2 , $AlOF$, $AlHF$, $AlOHF$, AlO_2H_2F , AlI , AlI_2 . На грані B_2O_3 –ECD зростає кількість газових сполук бору:

BH , BH_2 , BH_2O , BH_2O_2 , BF , BF_2 , BCl_2 , BNF , BH_2F , BNF_2 , BI , BI_2 . На грані AlT-ECD зростає кількість галогенідів хрому: CrH , CrOH , CrO_2H , CrCl , CrCl_2 , CrCl_3 , CrO_2Cl , CrI , CrI_2 , CrI_3 [286].

Розрахунки показують, що максимальна величина $T_{\text{ад}} - 2200 \text{ K}$ спостерігається при 100% ECD в $\text{AlT-ECD-B}_2\text{O}_3$ куті (рис. 3.25).

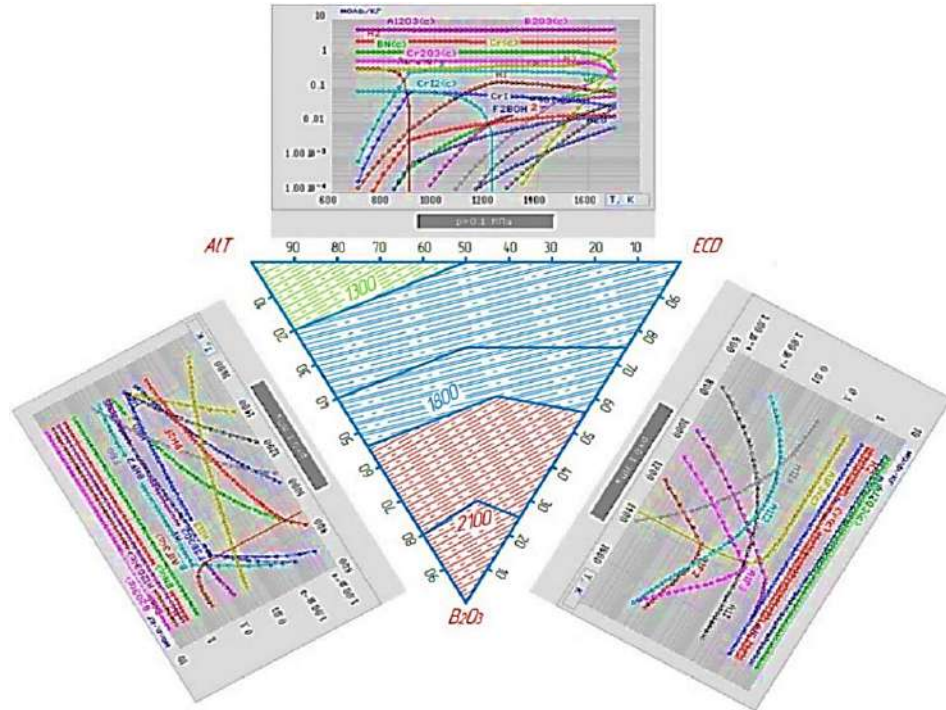


1 – на грані $\text{AlT-B}_2\text{O}_3$ газові сполуки Al ; 2 – на грані $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ECD}$ газові сполуки B ; 3 – на грані AlT-ECD галогеніди Cr

Рисунок 3.25 – Розподіл концентрації оксиду бору (КНС №2)

На грані $\text{AlT-B}_2\text{O}_3$ з підвищенням температури зростає кількість галогенідів бору: HBO , HF , HBO_2 , FBO , BNF_2 , BH_2F , $\text{F}_3\text{B}_2\text{O}_3$ і знаходяться конденсовані сполуки: $\text{B}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{AlF}_3(\text{c})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{BN}(\text{c})$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{c})$. На грані $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ECD}$ зростає кількість газових сполук алюмінію: AlI , AlI_2 , AlI_3 , AlF , AlF_2 , AlF_3 і знаходяться конденсовані сполуки: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{AlF}_3(\text{c})$, $\text{Cr}(\text{c})$. На грані AlT-ECD зростає кількість: CrI , H_2 , HI , HF , F_2VOH_2 і знаходяться конденсовані сполуки: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{Cr}(\text{c})$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{CrI}(\text{c})$, $\text{B}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{BN}(\text{c})$. Отже, джерелами атомів хрому, бору при насиченні з використанням КНС є чисті метали, відновлені з відповідних оксидів, а насичення алюмінієм

відбувається з АІТ. Згідно з даними термодинамічного моделювання (рис. 3.26) борування в рівноважному стані при адіабатичній температурі T_{ad} в конденсованій фазі знаходяться $B_2O_3(c)$, $BN(c)$, $Al(c)$, $Al_2O_3(c)$, $AlF_3(c)$, $Cr(c)$, $Cr_2O_3(c)$, $BN(c)$.

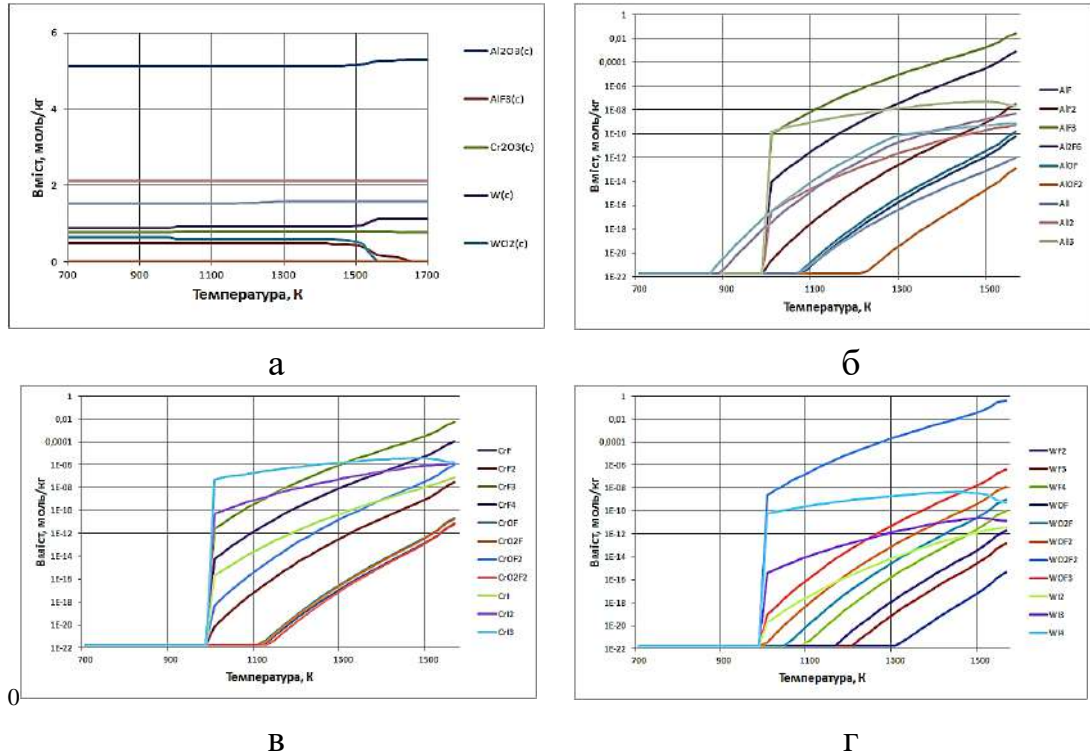


1 – газове середовище системи АІТ– B_2O_3 , 2 – газове середовище для системи B_2O_3 –АІТ, 3 – газове середовище для системи АІТ–ECD

Рисунок 3.26 – Розподіл адіабатичної температури T_{ad} К (КНС №2)

Термодинамічне моделювання при вольфраміванні. При вольфраміванні з використанням КНС №1: 18% ECD + 35% WO_3 + 42% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% AlF_3 утворюється газова фаза, яка містить сполуки з хімічними елементами F, F_2 , F_3 , F_4 , F_6 , I, I_2 , I_3 , I_4 , при цьому в діапазоні температур 700...1600 К утворюються конденсовані сполуки: $Al_2O_3(c)$, $AlF_3(c)$, $Cr_2O_3(c)$, $W(c)$, $WO_2(c)$ (рис. 3.27, а). Це підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення вольфрамових дифузійних покриттів. З підвищенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів алюмінію: AlF , AlF_2 , AlF_3 , Al_2F_6 , $AlOF$, $AlOF_2$, AlI , AlI_2 , AlI_3 (рис. 3.27, б), хрому: CrF , CrF_2 , CrF_3 , CrF_4 , $CrOF$, CrO_2F , $CrOF_2$, CrO_2F_2 , CrI , CrI_2 , CrI_3 (рис. 3.27, в), вольфраму: WF_2 , WF_3 , WF_4 , WOF , WO_2F , WOF_2 , WO_2F_2 , WOF_3 , WF_2 ,

WF_3 , WF_4 (рис. 3.27, г). Це підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення вольфрамових дифузійних покриттів. Характерно, що в області температур 700...1600 К відбувається розпад продуктів реакції при вольфрамуванні, що підтверджується отриманням речовин розкладання та різким збільшенням кількості молей газу [300].

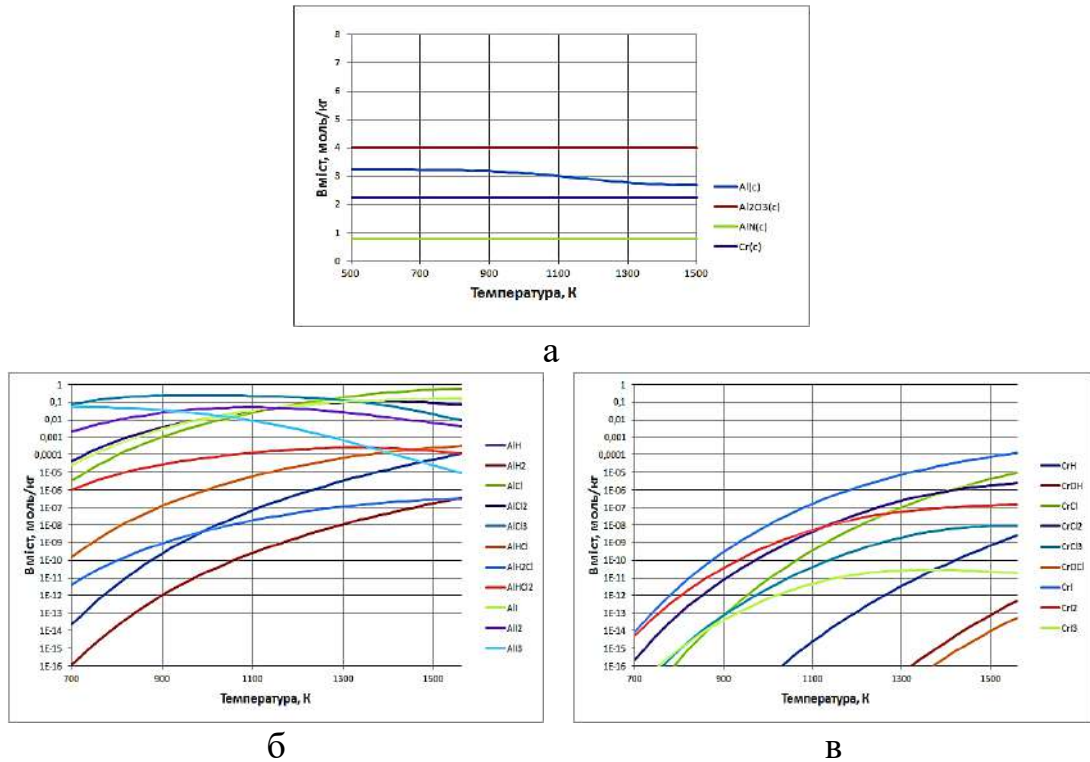


а – конденсовані продукти, б – алюміній, в – хром, г – вольфрам

Рисунок 3.27 – Вміст конденсованих продуктів (а) і газоподібних сполук (б, в, г) в контейнері при вольфрамуванні (КНС №1)

Газоподібні продукти, взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, W, Cr) і переводяться в газову фазу, з'являються: AlF , AlF_2 , AlF_3 , Al_2F_6 , $AlOF$, $AlOF_2$, AlI , AlI_2 , AlI_3 , CrF , CrF_2 , CrF_3 , CrF_4 , $CrOF$, CrO_2F , $CrOF_2$, CrO_2F_2 , CrI , CrI_2 , CrI_3 , WF_2 , WF_3 , WF_4 , WOF , WO_2F , WOF_2 , WOF_3 , WI_2 , WI_3 , WI_4 . При температурах вище 700 К частка конденсованої фази практично не змінюється. Цей факт дає підставу припустити, що в температурному інтервалі 700...1600 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що характерно для реакцій розпаду, обміну з матеріалом, тобто по суті відбувається хімічний транспорт елементів. При вольфрамуванні з використанням КНС №2, утворюється газова фаза, яка

містить сполуки з хімічними елементами H, H₂, OH, Cl, Cl₂, Cl₃, I, I₂, I₃. Зі збільшенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів (рис. 3.28). Це підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення вольфрамових дифузійних покриттів. В діапазоні температур 700...1600 К виділяються конденсовані сполуки: Al(c),



а – конденсовані продукти, газоподібні: б – алюміній, в – хром

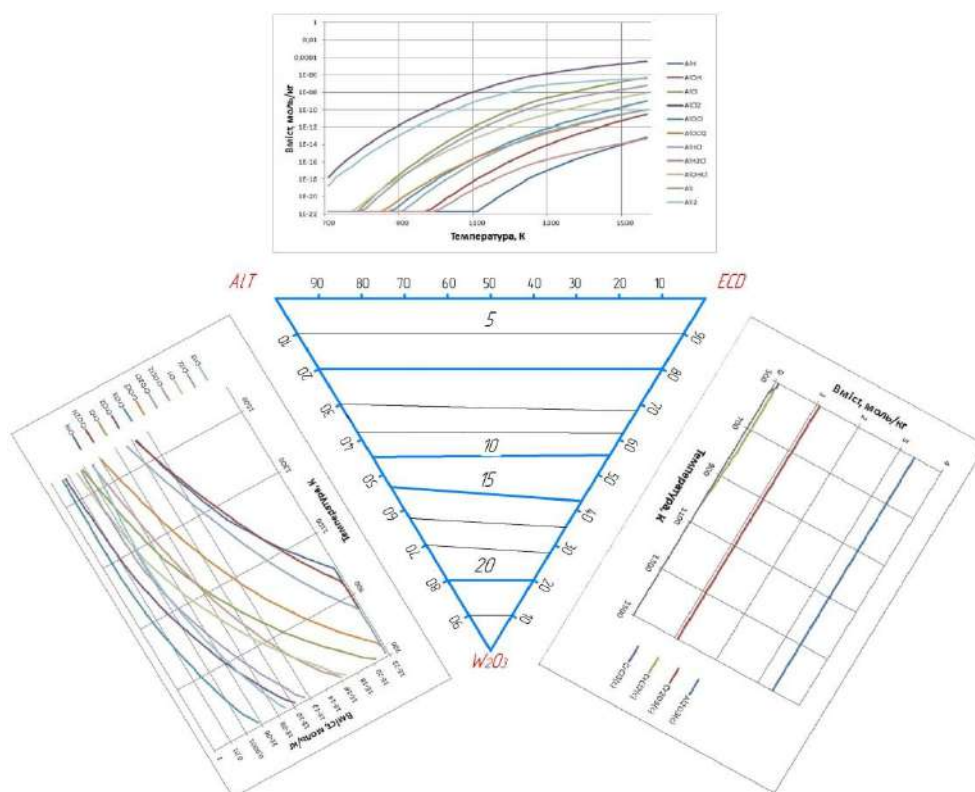
Рисунок 3.28 – Вміст конденсованих продуктів (а) в і газоподібних сполук (б, в) в контейнері при вольфрамуванні (КНС №2)

Al₂O₃(c), AlN(c), Cr(c) (рис. 3.28, а). Характерно, що в області температур 500...1600 К відбувається розпад продуктів реакції при вольфрамуванні, що підтверджується отриманням речовин розкладання та різким збільшенням кількості молей газу. Газоподібні продукти, взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, W, Cr) і переводяться в газову фазу, з'являються: AlH, AlH₂, AlCl, AlCl₂, AlCl₃, AlHCl, AlH₂Cl, AlHCl₂, AlI, AlI₂, AlI₃, CrH, CrOH, CrCl, CrCl₂, CrOF, CrOCl, CrI, CrI₂, CrI₃. При температурах вище 700 К частка конденсованої фази практично не змінюється. Цей факт дає підставу припустити, що в температурному інтервалі 700...1600 К відбуваються реакції з виділенням конденсованої фази, але без зміни числа молей, що

характерно для реакцій розпаду, обміну з матеріалом, відбувається хімічний транспорт елементів. З підвищенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів алюмінію: AlH , AlH_2 , $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, $AlHCl$, AlH_2Cl , $AlHCl_2$, AlI , AlI_2 , AlI_3 , хрому: CrH , $CrOH$, $CrCl$, $CrCl_2$, $CrCl_3$, $CrOCl$, CrI , CrI_2 , CrI_3 .

Система $ECD-WO_3-AlT$

Результати термодинамічного моделювання в системі $ECD-WO_3-AlT$ наведено на рисунках 3.29–3.31. По результатам термодинамічного моделювання даної системи хром (рис. 3.1) і вольфрам (рис. 3.29) при проведенні процесу з використанням КНС повністю відновлюються із оксидів.

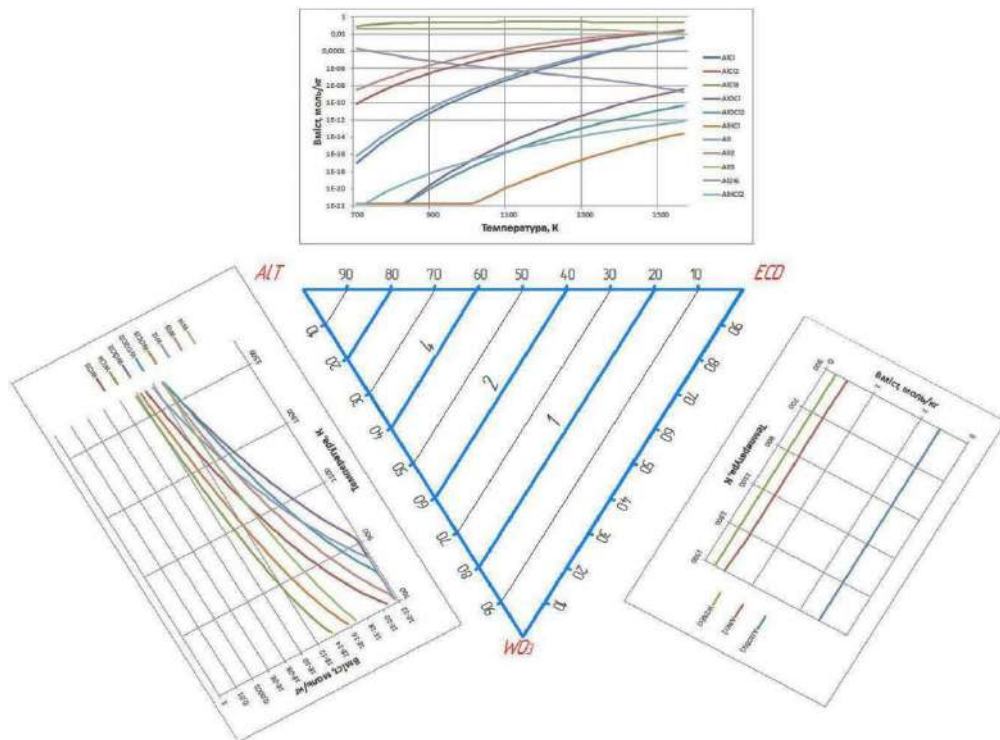


1 – на грані $AlT-ECD$ газові сполуки Al ; 2 – на грані $AlT-WO_3$ газові сполуки Cr ; 3 – на грані WO_3-ECD конденсована фаза

Рисунок 3.29 – Розподіл концентрації вольфраму (КНС №2)

Концентрація вольфраму в КНС для системи $ECD-WO_3-AlT$ складає від 5% до 20%. На грані $AlT-ECD$ зі збільшенням температури зростає кількість галогенідів алюмінію: $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, $AlOCl$, $AlOCl_2$, $AlHCl$, AlI ,

AlI_2 , AlI_3 , Al_2I_6 , $AlHCl_2$. На грані $AlT-WO_3$ з підвищенням температури зростає кількість галогенідів хрому: CrH , $CrOH$, $CrCl$, $CrCl_2$, $CrCl_3$, $CrOCl$, CrI , CrI_2 , CrI_3 . На грані WO_3-ECD конденсована фаза постійна: $Al_2O_3(c)$, $AlH(c)$, $W_2N(c)$. Поле концентрації залишкового алюмінію показано ізолініями (рис. 3.30), він є присутнім в усій області складів і змінюється від 1% до 6%.

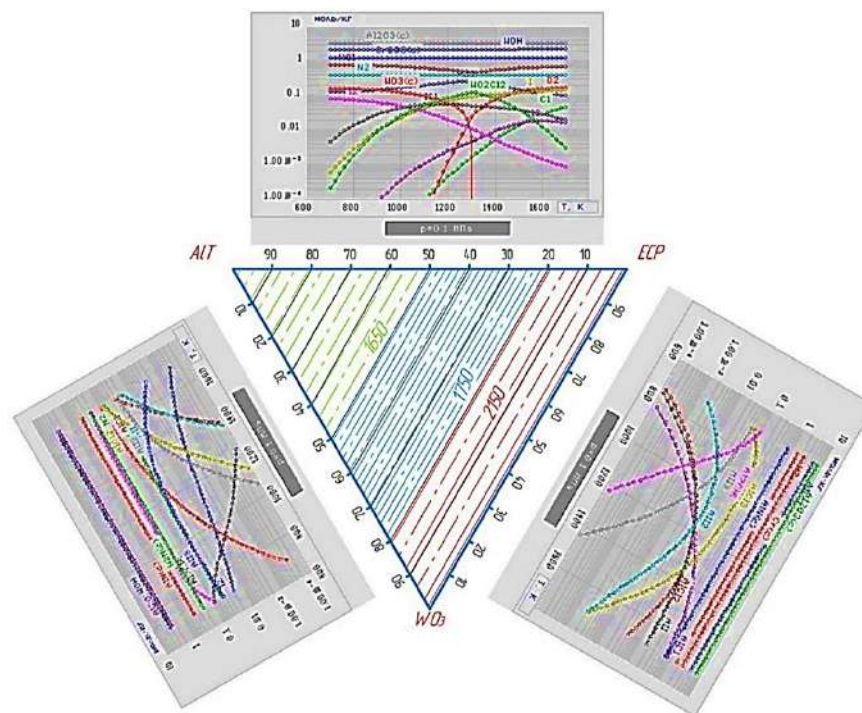


1 – на грані $AlT-ECD$ газові сполуки Al ; 2 – на грані $AlT-WO_3$ газові сполуки Cr ; 3 – на грані WO_3-ECD конденсована фаза

Рисунок 3.30 – Розподіл концентрації при вольфрамунні (КНС №2)

Максимальна адиабатична температура дорівнює 2200 К і спостерігається в точці, що відповідає квазілінії WO_3-ECD (рис. 3.31). Це значення вище температур плавлення всіх металів, окрім вольфраму ($T_m(W) = 2742$ К) і оксиду алюмінію $T_{ad} = T_m(Al_2O_3) = 2327$ К), но нижче температури плавлення оксиду алюмінія. На грані $AlT-ECD$ з підвищенням температури зростає кількість галогенідів вольфраму: W_2 , WOH , WO_2Cl_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 і знаходяться конденсовані сполуки: $Al_2O_3(c)$, $WO_3(c)$. На грані $AlT-WO_3$ зростає кількість газових сполук алюмінію: Al_2O_3 , $AlCl$, AlI , AlI_2 , AlI_3

AlO_2 , N_2 і знаходяться конденсовані сполуки: $\text{AlN}(\text{c})$. На грані $\text{WO}_3\text{--ECD}$ зростає кількість галогенідів алюмінію: AlCl , AlCl_2 , Al_2Cl_3 , Al_2Cl_6 , AlH , Al_2 , Al_3 , знаходяться конденсовані сполуки: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{Cr}(\text{c})$, $\text{AlN}(\text{c})$. Отже, джерелами атомів хрому та вольфраму при насиченні з використанням КНС є чисті метали, відновлені з відповідних оксидів, а насичення алюмінієм відбувається з АІТ. В рівноважному стані при адіабатичній температурі T_{ad} в конденсованій фазі знаходяться $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{AlN}(\text{c})$, $\text{Al}(\text{c})$, $\text{Cr}(\text{c})$, $\text{WO}_3(\text{c})$, $\text{W}_2\text{N}(\text{c})$.



1 – газове середовище для системи АІТ–ECD, 2 – газове середовище для системи АІТ– WO_3 , 3 – газове середовище для системи $\text{WO}_3\text{--ECD}$

Рисунок 3.31 – Розподіл адіабатичної температури T_{ad} К (КНС №2)

В результаті термодинамічного розрахунку рівноважного складу продуктів реакції можна запропонувати наступну кінетичну схему хімічних перетворень в досліджуваних системах [255, 274, 279, 283–284]:

1. Екзотермічна реакція (ЕС):

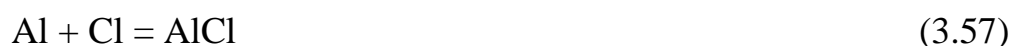
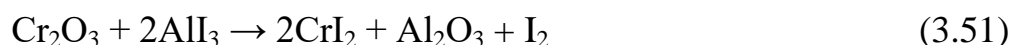
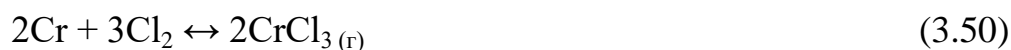


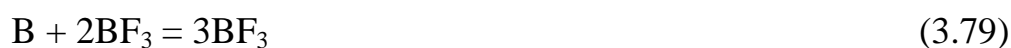
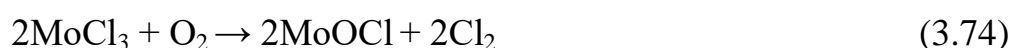
2. Реакції розпаду газотранспортного носія:





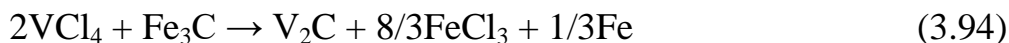
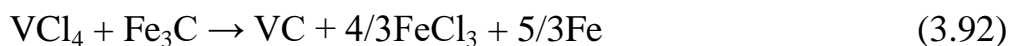
3. Хімічні транспортні реакції:





4. Реакції обміну з конструкційним матеріалом:



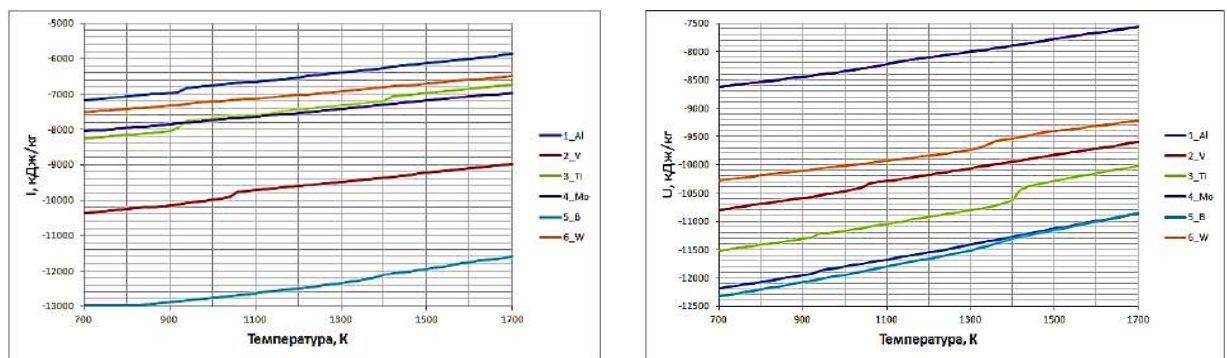


Проведені розрахунки та їх аналіз дозволяють одержати інформацію про механізм отримання покриттів з використанням КНС, а застосування програмного аналізу – виконати об'єктивну оцінку складу порошкових композиційних шихт для регулювання процесу насичення.

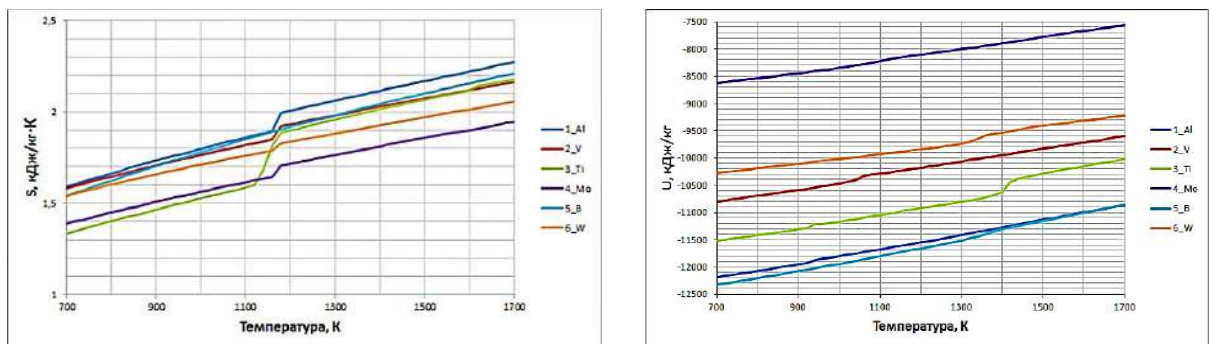
3.3 Термодинамічні властивості композиційних насичуючих середовищ

З точки зору теоретичної термодинаміки рушійною силою будь-яких хімічних реакцій є різниця вільних енергій початкового та кінцевого станів термодинамічної системи (сукупності взаємодіючих речовин, відособлених від довкілля). Значення цього параметра визначається відповідними термодинамічними величинами, що є функціями стану системи (ентальпією, ентропією, зміною енергії Гіббса, константою рівноваги). Результати розрахунків залежності ентальпії та ентропії від температури (К) при отриманні захисних дифузійних шарів в композиційних насичуючих

середовищах (рис. 3.32–3.33) визначають ступінь стійкості різних сполук. При термодинамічному моделюванні отримання дифузійних шарів, значення ентальпії знаходяться в наступному ряді для КНС №1: Al–W–Ti–Mo–V–B (рис. 3.32, а). Для КНС №2: Mo–W–V–Ti–Al–B (рис. 3.32, б), що корелює з тепловою кінетикою при використанні оксидних систем. Значення ентальпії при насиченні в КНС №1: при алітуванні 7200...5890 кДж/кг; при вольфраміванні 7450...6450 кДж/кг; при титануванні 8240...6920 кДж/кг; при ванадіюванні 10400...9000 кДж/кг; при молібденуванні 8000...7000 кДж/кг; при боруванні 13000...11600 кДж/кг.



а – КНС №1

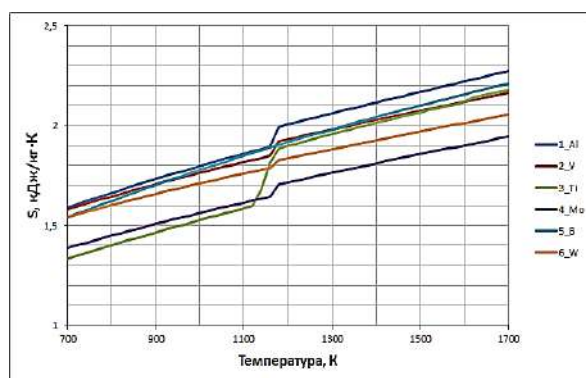


б – КНС №2

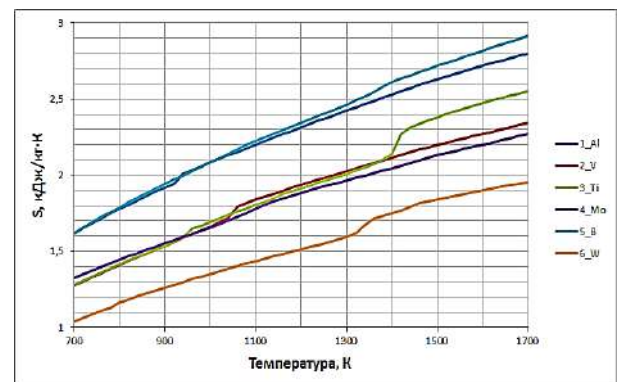
Рисунок 3.32 – Залежність ентальпії від T (К) при отриманні захисних дифузійних шарів в КНС №1 (1– Al, 2 – V, 3 – Ti, 4 – Mo, 5 – B, 6 – W)

Для КНС №2 при молібденуванні 8600...7580 кДж/кг; при вольфраміванні 10240...9200 кДж/кг; при ванадіюванні 10800...9600 кДж/кг; при титануванні 11460...10200 кДж/кг; при алітуванні 12200...10800 кДж/кг; при боруванні 12400...10800 кДж/кг. Показник ентальпії має мінусове значення, що свідчить про екзотермічність процесів при насиченні, які

проходять з виділенням тепла. З підвищенням температури ентальпія та ентропія досліджуваних систем зростають практично лінійно. Отже, збільшується тепловміст і розупорядкування системи, що має значний вплив на фізичні та хімічні властивості цих з'єднань. Виявлено, що температурні залежності термодинамічних характеристик КНС не є монотонними. На графіках спостерігаються злами, які можна пояснити фазовими переходами, що відбуваються в системі (твердий стан переходить в газовий). При термодинамічному моделюванні отримання дифузійних шарів, значення ентропії знаходяться в наступному ряді для КНС №1: Al–V–Ti–W–Mo (рис. 3.33, а).



а – КНС №1



б – КНС №2

1 – Al, 2 – V, 3 – Ti, 4 – Mo, 5 – B, 6 – W

Рисунок 3.33 – Залежність ентропії від T (К) при отриманні захисних дифузійних шарів

Для КНС №2: V–Al–Ti–V–Mo–W (рис. 3.33, б), що корелює із значеннями підведення теплоти (з підвищенням температури стає можливим все більше число станів, оскільки молекули можуть переходити в стан з більш високими значеннями енергії, що приводить до збільшення термодинамічної вірогідності). Числові значення ентропії при насиченні в КНС №1: при алітуванні 2,27...1,6 кДж/кг·К; при боруванні 2,2...1,55 кДж/кг·К; при титануванні 2,18...1,33 кДж/кг·К; при ванадіюванні 2,18...1,59 кДж/кг·К; при вольфрамуванні 2,05...1,55 кДж/кг·К; при молібденуванні 1,95...1,39 кДж/кг·К. Для КНС №2: при боруванні 2,9...1,61 кДж/кг·К;

при алітуванні 2,8...1,61 кДж/кг·К; при титануванні 2,56...1,29 кДж/кг·К; при ванадіюванні 2,34...1,29 кДж/кг·К; при молібденуванні 2,28...1,32 кДж/кг·К; при вольфрамуванні 1,85...1,05 кДж/кг·К. З підвищенням температури ентропія зростає. Особливо це характерно при вторинному підйомі температури для КНС №2, для ентальпії хімічних реакцій при отриманні фторидів і хлоридів (Додаток Ж). При фазовому переході речовини ентропія речовини стрибкоподібно зростає, що пов'язано з переходом в стан з більш значною неупорядкованістю. Хром і титан згідно з розрахунку знаходиться переважно у вигляді галогенідів CrF_2 , CrF_3 , CrF_4 , TiF_2 , TiF_3 , TiF_4 . Хром і його галогеніди можуть взаємодіяти з галогенідами титану при низьких температурах (близько 1000 К), при більш високих температурах взаємодія термічно неможлива.

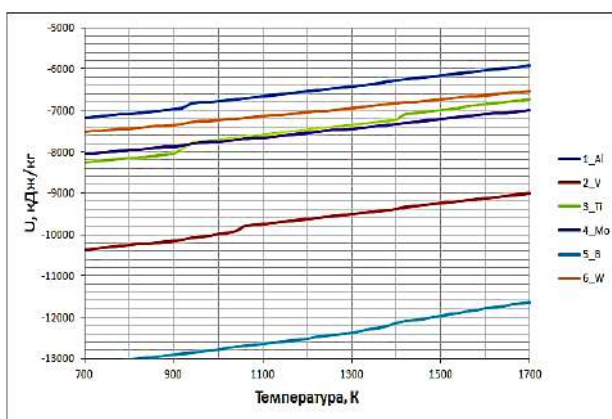
Транспортування титану здійснюється за участю його нижчих галогенідів. Для молібдену відомі п'ять хлоридів молібдену: MoCl_2 , MoCl_3 , MoCl_4 , MoCl_5 і MoCl_6 , з яких стійкими вважаються тільки два – MoCl_5 і MoCl_6 , інші нестійкі навіть при кімнатній температурі. MoCl_5 стійкий тільки до 600 К, тому розрахунок для MoCl_5 вели до 600 К. Кількісна оцінка парціального тиску основного галогеніду – транспортера над насичуючою поверхнею, дозволила для систем тих, що містять бор обрати фторидний активатор, що забезпечує найбільш сприятливі умови перенесення бору та легуючих елементів, а для систем, які містять алюміній, вольфрам, молібден – хлоридний активатор. У систем, які містять хром, алюміній обирали йодидний активатор, що забезпечує найбільш сприятливі умови його перенесення.

Константи рівноваги хімічних реакцій (Додаток Ж) при отриманні фторидів і хлоридів в композиційних насичуючих середовищах залежать від температури. Значення $\lg K_p$ фторидів зменшується, а для хлоридів збільшується. Так як константи рівноваги більше одиниці, в рівноважній системі переважають продукти реакції. Це відбувається тому, що константа швидкості прямої реакції в даному випадку більше, чим зворотної ($k_{пр} > k_{зв}$).

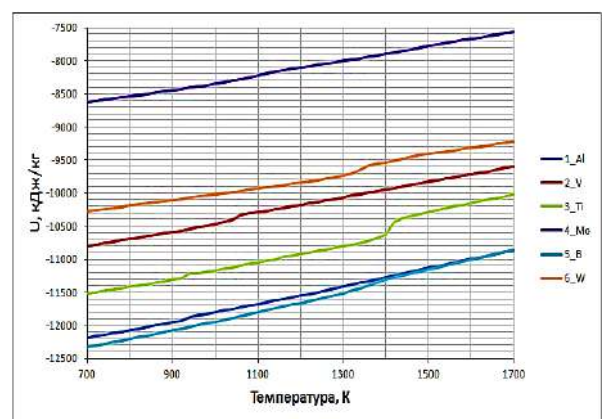
В результаті рівновага встановлюється у той момент, коли пряма реакція пройшла у більшій мірі чим зворотня (при $K > 1$), рівновага зміщена у бік утворення продуктів реакції.

Розрахована енергія Гіббса хімічних реакцій при отриманні фторидів і хлоридів (Додаток І) дозволяє стверджувати, що реакції утворення галогенідів протікають мимоволі, так як $\Delta G < 0$. Термодинамічні розрахунки показали, що в композиційних насичуючих середовищах в інтервалі даних температур основними реакціями перенесення бору до зміцненої поверхні є реакції диспропорціонування його субгалогенідів (в порядку зменшення парціальних рівноважних тисків). Галогенід складу $ВГ_3$ при взаємодії з бором або його з'єднаннями забезпечує постачання цих субгалогенідів в газову фазу. Крім того, в розглянутій системі в газовій фазі присутній алюміній. Алюміній, згідно з розрахунками, знаходиться переважно у вигляді галогенідів AlG_3 , AlG_2 , AlG . Транспортування алюмінію здійснюється за участю його нижчих галогенідів.

При термодинамічному моделюванні отримання фторидів, значення внутрішньої енергії знаходяться в наступному ряді для КНС №1: Al–W–Ti–Mo–V–B (рис. 3.34, а). Для КНС №2: Mo–W–V–Ti–Al–B (рис. 3.34, б).



а – КНС №1



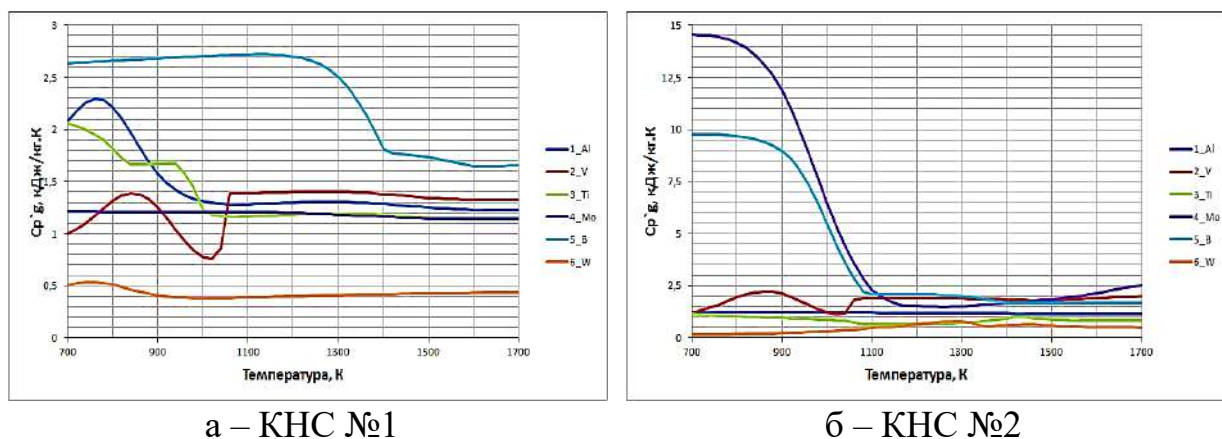
б – КНС №2

1 – Al, 2 – V, 3 – Ti, 4 – Mo, 5 – B, 6 – W

Рисунок 3.34 – Залежність внутрішньої енергії від T (K) при отриманні захисних дифузійних шарів

Числове значення при насиченні для КНС №1 становить: при алітуванні 7200...5990 кДж/кг; при вольфраміванні 7450...6890 кДж/кг; при титануванні 9000...6990 кДж/кг; при молібденуванні 8000...7200 кДж/кг; при ванадіюванні 10400...9000 кДж/кг; при боруванні 13600...10600 кДж/кг. Для КНС №2: при молібденуванні 8600...7450 кДж/кг; при вольфраміванні 10250...9200 кДж/кг; при ванадіюванні 10800...9600 кДж/кг; при титануванні 11500...10000 кДж/кг; при алітуванні: 12200...10900; при боруванні 12300...10900 кДж/кг.

Залежність внутрішньої енергії від температури при отриманні захисних дифузійних шарів в КНС (рис. 3.34) має лінійну залежність. З підвищенням температури внутрішня енергія досліджуваних систем зростає практично лінійно. Залежність теплоємності від температури при отриманні захисних дифузійних шарів в композиційних насичуючих середовищах носить складний характер на стадії теплового самозаймання для таких складних гетерогенних систем. При термодинамічному моделюванні отримання захисних дифузійних шарів в КНС значення теплоємності від T (К) знаходяться в наступному ряді для КНС №1: В–Al–Ti–Mo–V–W (рис. 3.35, а). Для КНС №2: Mo–B–V–Al–Ti–W (рис. 3.35, б), що корелює із значеннями того, що чим вища температура самозаймання тим більше тепла треба витратити.



1 – Al, 2 – V, 3 – Ti, 4 – Mo, 5 – B, 6 – W

Рисунок 3.35 – Залежність теплоємності від T (К) при отриманні захисних дифузійних шарів

Тобто на перше місце виходить кількість теплоти, що забирається системою в процесі насичення конструкційного матеріалу та залежить від шляху, який проходить система при нагріванні. Чим нижча температура самозаймання, тим менша теплоємність шихти. Тому КНС прогрівається до більш високих температур. Значення теплоємність при насиченні в КНС №1: при боруванні 2,62...1,67 кДж/кг; при алітуванні: 2,08...1,22 кДж/кг; при титануванні 2,07...1,12 кДж/кг; при молібденуванні 1,2...1,12 кДж/кг; при ванадіюванні 1,0...1,32 кДж/кг; при вольфрамуюванні 1,5...0,42 кДж/кг. Для КНС №2: при молібденуванні 14,5...2,5 кДж/кг; при боруванні 9,55...2,25 кДж/кг; при ванадіюванні 1,25...2,0 кДж/кг; при алітуванні: 1,25...2,0; при титануванні 1,25...0,8 кДж/кг; при вольфрамуюванні 0,3...1,0 кДж/кг.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 3

1. Термодинамічне моделювання складу газової фази дозволили визначити можливості застосування конкретних речовин, які формують композиційні насичуючі середовища, встановлено хімічні реакції, які можуть протікати в температурному інтервалі 900...1200 °С для дифузійного насичення конструкційних матеріалів.

2. Вперше встановлено, що в діапазоні температур 700...1500 К при алітуванні газоподібні продукти взаємодіють з елементами порошкової системи і переводяться в газову фазу, яка складається з AlH , AlH_2 , AlH_3 , $AlCl$, $AlCl_2$, $AlOCl$, $AlOCl_2$, $AlHCl$, AlH , AlH_2 , CrO , CrH , $CrOH$, $CrCl$, $CrCl_2$, $CrCl_3$, $CrOCl$, $CrCl$, $CrCl_2$, $CrCl_3$. В цьому діапазоні температур присутні конденсовані сполуки: $Al(c)$, $Al_2O_3(c)$, $AlH_3(c)$, $AlN(c)$.

3. Доказано, що в діапазоні температур 750...1450 К при ванадіюванні газоподібні продукти взаємодіють з елементами порошкової системи (Al , Cr , V) і переводяться в газову фазу, яка складається з AlH , AlH_2 , $AlOH$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $AlHCl$, AlH_2Cl , $AlOHCl_2$, CrO , CrH , $CrOH$, $CrCl$, $CrCl_2$, $CrCl_3$,

CrOCl , CrOCl_2 , VO , VCl , VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 . В цьому діапазоні температур присутні і конденсовані сполуки: Al(c) , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, AlN(c) , V(c) .

4. Вперше встановлено, що в діапазоні температур 700...1500 К при титануванні газоподібні продукти взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, Ti, Cr) і переводяться в газову фазу, яка складається з AlH , AlH_2 , AlH_3 , AlF , AlF_2 , AlOF , AlHF , AlOHF_2 , CrO , CrH , CrOH , CrF , CrF_2 , CrF_3 , CrI , CrI_2 , CrI_3 , VO , TiF , TiF_2 , TiF_3 , TiF_4 , TiOF , TOiF_2 , TiI , TiI_2 , TiI_4 , TiOH . В цьому діапазоні температур присутні конденсовані сполуки: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{AlF}_3(\text{c})$, Cr(c) , Ti(c) , TiO(c) , $\text{TiH}_2(\text{c})$, TiI(c) , TiN(c) .

5 Доказано, що в діапазоні температур 750...1450 К при молібденуванні газоподібні продукти взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, Mo, Cr) і переводяться в газову фазу, яка складається з CrH , CrOH , CrCl , CrCl_2 , CrCl_3 , CrOH , CrOCl_2 , CrI , CrI_2 , CrI_3 , MoCl , MoCl_2 , MoCl_3 , MoCl_4 , MoOCl , MoOCl_2 , MoI , MoI_2 , MoI_3 , MoI_4 . В цьому діапазоні температур присутні конденсовані сполуки: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, AlN(c) , Fe(c) , Cr(c) , $\text{CrCl}_2(\text{c})$, $\text{CrI}_2(\text{c})$, Mo(c) , $\text{Cr}_2\text{N(c)}$.

6. Вперше встановлено, що в діапазоні температур 700...1350 К при боруванні газоподібні продукти взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, B, Cr) і переводяться в газову фазу, яка складається з AlH , AlH_2 , AlOH , AlF , AlF_2 , AlOF_2 , AlHF , AlHF_2 , AlOHF , AlI , AlI_2 , CrH , CrOH , CrF , CrF_2 , CrF_3 , CrF_4 , CrOF , CrOF_2 , CrI , CrI_2 , CrI_3 , BH , BOH , BOH_2 , $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$, BF , BF_2 , BNF , BN_2F , FBO_2H_2 , BI , BI_2 . В цьому діапазоні температур присутні і конденсовані сполуки: B , $\text{B}_2\text{O}_3(\text{c})$, BN(c) , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{AlF}_3(\text{c})$, Cr(c) , AlN(c) .

7 Доказано, що в діапазоні температур 700...1600 К при вольфраміванні газоподібні продукти взаємодіють з елементами порошкової системи (Al, W, Cr) і переводяться в газову фазу, яка складається з AlF , AlF_2 , AlF_3 , Al_2F_6 , AlOF , AlOF_2 , AlI , AlI_2 , AlI_3 , CrF , CrF_2 , CrF_3 , CrF_4 , CrOF , CrO_2F , CrOF_2 , CrO_2F_2 , CrI , CrI_2 , CrI_3 , WF_2 , WF_3 , WF_4 , WOF , WO_2F , WOF_2 , WOF_3 , WI_2 , WI_3 , WI_4 . В цьому діапазоні температур присутні конденсовані сполуки: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{AlF}_3(\text{c})$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{c})$, W(c) , $\text{WO}_2(\text{c})$.

8. Результати розрахунків термодинамічних властивостей, які визначають міру стійкості різних сполук при цій температурі, дозволило кількісно оцінити парціальний тиск основного транспортного агента над насичуючою поверхнею. Встановлено, що для систем, що містять бор обрано фторидний активатор, що забезпечує найбільш сприятливі умови перенесення бору та легуючих елементів, а для систем, що містять ванадій, вольфрам, молібден – хлоридний активатор, в системах, що містять хром, алюміній – йодидний активатор, що забезпечує найбільш сприятливі умови його перенесення.

9. В результаті термодинамічного розрахунку рівноважного складу продуктів з використанням композиційних насичуючих середовищ визначено кінетичні схеми хімічних перетворень в досліджуваних системах: 1. Екзотермічна реакція (ECD); 2. Реакції розпаду газотранспортного носія; 3. Хімічні транспортні реакції; 4. Реакції обміну з конструкційним матеріалом

10. Залежність теплоємності від температури при отриманні захисних дифузійних шарів в КНС носить складний характер на стадії теплового самозаймання. При термодинамічному моделюванні отримання захисних дифузійних шарів в композиційних насичуючих середовищах значення теплоємності від T (К) знаходяться в наступному ряді для КНС №1: В–Al–Ti–Mo–V–W. Для КНС №2: Mo–B–V–Al–Ti–W, що корелює з значеннями того, що чим вища температура самозаймання тим більше тепла треба витратити. Чим нижча температура самозаймання, тим менша теплоємність шихти. Тому КНС прогрівається до більш високих температур.

РОЗДІЛ 4.

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ОТРИМАННЯ ДИФУЗІЙНИХ
ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПОЗИЦІЙНИХ
НАСИЧУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩ**

4.1. Постановка математичної задачі з використанням шихт з ECD

Розглянемо задачу щодо хіміко-термічної обробки (ХТО) сталі з використанням композиційного насичуючого середовища з ECD (Energy component of diffusion). Схематично розглядаєма задача показана на рисунку 4.1. Шар реакційно-здатної шихти $ABCD$ товщиною $h_{ch} = AD$ знаходиться на поверхні сталевого зразка $CDEF$ товщиною $h_{st} = DE$; довжина зразка з шаром шихти $L = AB = DC$. Ось Ox спрямована зліва направо – уздовж руху хвилі ECD, а вісь Oy – вглиб сталі.

Фронт хвилі з використанням ECD показаний викривленим, оскільки тепловідвід в сталь буде неминуче сповільнювати його рух з боку, що прилягає до поверхні DC [265].

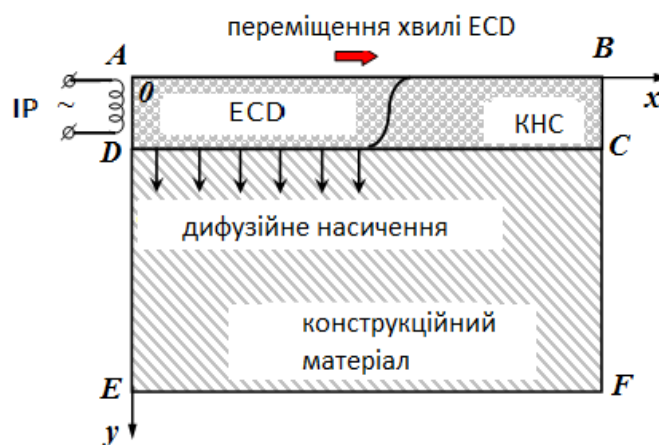


Рисунок 4.1 – Схема процесу насичення в композиційних насичуючих середовищах

У початковий момент часу $t = 0$ зразок і шихта знаходяться при постійній температурі T_0 . Ця температура вище кімнатної, але нижча за ту, при якій може початися екзотермічна реакція в композиційному насичуючому середовищі. На лівому краю AD , тобто при $x = 0, y = [0, D]$ в початковий момент часу $t = 0$ здійснюється ініціювання композиційного насичуючого середовища за рахунок зовнішнього нагрівання спіраллю розжарювання з постійною температурою T_{ig} протягом часу t_{ig} – поки не сформується хвиля горіння, що розповсюджується по шару шихти вздовж осі Ox . Далі на ділянці AD зовнішнє нагрівання припиняється. Для простоти приймається, що поверхні зразка AB, BF, ED і EF теплоізовані, тобто на них відсутній теплообмін з навколишнім середовищем; теж саме відноситься і до поверхні AD після закінчення підпалу, тобто при $t > t_{ig}$. При екзотермічній реакції в шарі шихти утворюються активні атоми насичуючого елементу, які дифундують углиб сталі з кордону DC , при цьому попереду фронту хвилі горіння, тобто там, де реакція ще не пройшла і активні атоми не утворилися, дифузійного насичення не відбувається. Теплота від зони догорання хвилі ECD частково відводиться вглиб сталевого зразка. Таким чином, в даній системі відбувається комплекс процесів: поширення хвилі ECD в шарі шихти на поверхні сталі, нестационарний тепловідвід вглиб зразка та нестационарна дифузія атомів насичуючого елементу вглиб сталі в неізотермічних умовах. При цьому та частина поверхні DC , з якої йде дифузійне насичення сталі, розширюється в міру руху хвилі ECD . Після того, як хвиля ECD добігла до краю BC , тобто шихта повністю згоріла, дифузія атомів з поверхні DC і кондуктивний теплопереніс в сталі тривають протягом часу витримки t_h . Така задача є двовимірною, нестационарною і істотно неізотермічною. Для математичного формулювання описаної вище фізичної задачі необхідно прийняти ряд припущень, що не знижують рівень спільності проблеми та не спотворюють фізику процесу:

– на поверхні DC (межа сталь / КНС і сталь / продукт КНС) є ідеальний тепловий контакт, тобто відсутні будь-які несплошності (пори, тріщини) або проміжні шари речовин з низькою теплопровідністю (наприклад, окалина);

– концентрація насичуючого елементу уздовж тієї частини поверхні DC , де сталася екзотермічна реакція, однакова і не змінюється в часі; вона дорівнює нулю там, де реакція ще не відбулася, тобто попереду фронту хвилі ECD ; після завершення реакції по всій поверхні DC ця концентрація також приймається постійною протягом всього часу витримки t_h ;

– на кордоні DC приймаємо ідеальний дифузійний контакт, тобто там відсутні будь-які проміжні шари або домішки, які могли б сповільнити перехід активних атомів, що утворилися при ECD в поверхневий шар сталі.

Кінетика взаємодії реагентів в хвилі ECD носить досить складний характер і є недостатньо вивчена [267, 268]. Те саме можна сказати і щодо кінетики генерації активних атомів в хвилі ECD , які будуть дифундувати в сталь. У зв'язку з цим будемо описувати кінетику взаємодії та тепловиділення в хвилі ECD з використанням відносно простої моделі Хайкіна-Мержанова [269–274], і розглядати реакцію I-го порядку. Поширення хвилі ECD в шарі композиційного насичуючого середовища $ABCD$ і кондуктивний теплопереніс в сталевому зразку $CDEF$ можна описати одним і тим же двовимірним нестационарним нелінійним рівнянням теплопровідності з коефіцієнтами, залежними від координат x , y і від температури T ; при цьому член, що описує швидкість тепловиділення, в області $CDEF$ буде дорівнювати нулю:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \Phi, \quad \Phi = \rho_{pr} Q \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (4.1)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = (1 - \eta)^n k_0 \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right). \quad (4.2)$$

де T – температура [K];

$c = c(x, y, T)$ – масова теплоємність [Дж / (кг·K)];

$\rho = \rho(x, y, T)$ – щільність [кг / м³];

$\lambda = \lambda(x, y, T)$ – коефіцієнт теплопровідності [Вт / (м·К)];

η – ступінь перетворення при ECD реакції (безрозмірна величина);

$0 \leq \eta \leq 1$, n – порядок реакції (як зазначено вище, прийнято $n = 1$);

Q – тепловиділення реакції на одиницю маси продукту [Дж / кг];

k_0 – предекспонент в Аррениусівському виразі для швидкості реакції [с⁻¹];

E_r – енергія активації брутто-реакції у хвилі ECD [Дж / моль];

R – універсальна газова постійна, $R = 8,314$ Дж / (моль·К), нижній індекс " r " означає продукт реакції.

Формула (4.1) є нелінійним нестационарним рівнянням теплопровідності, в якому останній доданок в правій частині (величина F) має сенс теплового джерела (швидкості тепловиділення) через протікання гетерогенної екзотермічної реакції. Звичайне диференціальне рівняння (4.2) описує швидкість реакції по макрокінетичній моделі Хайкіна-Мержанова.

Опишемо параметри, що входять у рівнянні теплопровідності з джерелом (1). Величина тепловиділення $Q = -\Delta H_r$, де ΔH_r – зміна ентальпії для екзотермічної реакції ($\Delta H_r < 0$), його можна визначити на основі термодинамічних довідників, наприклад [275–279]. В області $ABCD$, тобто при $0 < x \leq D$, $0 < y \leq B$, теплове джерело Φ відмінний від нуля і ступінь перетворення η визначається з рішення рівняння (2). В області $CDEF$ (при $D < x \leq E$, $0 < y \leq B$) у рівнянні (4.1) $F = 0$, $\eta = 0$, тобто воно вирішується без теплового джерела і являє собою звичайне двовимірне нелінійне рівняння теплопровідності, а рівняння (4.2) тотожно звертається в нуль, тобто розрахунок по ньому не проводиться.

Теплоємність c і щільність ρ є адитивними величинами, тому в рівнянні (1) визначається наступним чином:

$$\text{– в області } ABCD: c = c_{ch}(1-\eta) + c_{pr}\eta, \quad \rho = \rho_{ch}(1-\eta) + \rho_{pr}\eta$$

$$\text{– в області } CDEF: c = c_{st}, \quad \rho = \rho_{st},$$

де нижні індекси c_h , p_r і s_t означають шихту (charge), продукт ECD (product) і сталь (steel). Для кожної індивідуальної речовини (компонент шихти, продукт реакції, сталь або чисте залізо) і температурна залежність теплоємності зазвичай записується у вигляді $c_i(T) = A + BT + CT^{-2} + DT^2$, де значення коефіцієнтів A , B , C і D є в термодинамічних довідниках [274–279]. Теплопровідність λ є не адитивною, а структурно-залежною величиною. Однак для простоти в області $ABCD$, де протікає ECD, зазвичай приймають адитивну формулу: $\lambda = \lambda_{ch}(1-\eta) + \lambda_{pr}\eta$, а для сталі (область $CDEF$) $\lambda = \lambda_{st}$. Для i -ї індивідуальної речовини часто використовують лінійну залежність теплопровідності від температури: $\lambda_i(T) = \lambda_0 + \lambda_T T$. Початкові умови до рівняння теплопровідності з джерелом (4.1) і кінетичного рівняння (4.2) мають вигляд:

$$T(x, y, t = 0) = T_0 = \text{const}, \quad \eta(x, y, t = 0) = 0, \quad (4.3)$$

Оскільки початкова температура T_0 обирається так, що при ній швидкість реакції дуже мала, то при чисельному рішенні рівняння (4.2) можна використовувати "обрізання" Аррениусовської експоненти: при $T \leq T_0$ $d\eta/dt = 0$. Запишемо граничні умови до рівняння теплопровідності (4.1). Під час підпалу $t \leq t_{ig}$ на краю $x = 0$, $0 < y \leq D$ ставиться умова I роду:

$$T(x = 0, 0 < y \leq D, t \leq t_{ig}) = T_{ig}. \quad (4.4)$$

На всіх інших краях зразка протягом усього часу процесу ($t > 0$), а також на краю AD ($x = 0$, $0 < y \leq D$) після підпалу ($t \leq t_{ig}$) ставиться гранична умова II роду (відсутність теплообміну з навколишнім середовищем):

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=B} = 0, \quad (4.5)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=E} = 0. \quad (4.6)$$

Таким чином, теплова задача для даної ситуації сформульована.

Рівняння дифузії у сталі в області $CDEF$ (див. рис. 4.1) запишеться як II закон Фіку з урахуванням Аррениусовської залежності коефіцієнту дифузії D насичуючого елементу в кожній точці від температури:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right), \quad (4.7)$$

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_D}{RT} \right). \quad (4.8)$$

де C – концентрація дифундуючого елементу;

E_D – енергія активації його дифузії в сталі (або чистому залізі);

D_0 – предекспоненціальний фактор; величини E_D і D_0 для дифузії багатьох елементів в α - і γ -Fe приведені в довідковій літературі, наприклад [279].

Початкова умова до рівняння (4.7) має простий вид:

$$C(x, y, t = 0) = 0. \quad (4.9)$$

Граничні умови до рівняння дифузії (4.7) такі. Оскільки масообмін сталевого зразка з навколишнім середовищем відсутній, на кордонах DE , CF і EF (рис. 4.1) напишемо умови II роду, які аналогічні виразам (4.5) і (4.6):

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0, y \in DE} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=B, y \in DE} = 0, \quad (4.10)$$

$$-D \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=E, x \in AB} = 0. \quad (4.11)$$

На кордоні CD ситуація інша. Уздовж неї в реакційній шихті в напрямку осі O_x рухається хвиля ECD , і в області за її фронтом (в зоні термічної реакції та зоні догорання хвилі ECD) генеруються активні атоми насичуючого елементу. Оскільки ми розглядаємо ідеальний дифузійний контакт сталевого зразка з областю $ABCD$, то на кордоні DC треба задавати граничні умови I роду:

$$C(y = D, x < P) = C_s \text{ і } C(y = D, x \geq P) = 0, \quad (4.12)$$

де C_s – концентрація насичуючого елементу, що утворився в результаті протікання СВС;

$P(t)$ – поточна координата фронту горіння на поверхні DC , яку можна визначити як точку, де $\eta = 0,5$ [273].

Але тут виникає наступна обставина: при зміщенні фронту в наступну точку вздовж осі O_x в ній гранична умова буде змінюватися стрибком, що може привести до зациклення комп'ютерної програми при чисельному рішенні вищевикладеної задачі. Крім того, в хвилі ECD перед вузькою зоною швидкої реакції є широка зона Міхельсона, в якій відбувається прогрівання шихти тепловим потоком із зони реакції. Для даної двовимірної задачі теплота з зазначеної зони буде частково відводитися в поверхневу область сталі, що знаходиться перед фронтом хвилі ECD, і тоді коефіцієнт дифузії D там зростає. Тоді при малій швидкості поширення хвилі ECD теоретично можлива ситуація, коли атоми насичуючого елементу продифундують вперед уздовж осі O_x з поверхневої зони сталі, що знаходиться за фронтом ECD. Це знову-таки призведе до суттєвих труднощів при чисельному рішенні задачі. Тому краще ставити граничні умови III роду, які в ситуації, що розглядається напишемо в не зовсім звичній формі, яка враховує рух фронту горіння вздовж лінії DC :

$$-D \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{x, y=D} = K_C \eta|_{x, y=E} (C_s - C|_{x, y=D}), \quad (4.13)$$

де $\eta|_{x, y=E}$ і $C|_{x, y=D}$ – відповідно ступінь перетворення і концентрація дифузанта в сталі у точці з поточною координатою x на кордоні DC (тобто при $y = D$), а параметр K_C – коефіцієнт масообміну між поверхнею сталі та шихтою, що прореагувала. При високому значенні K_C концентрація дифузанта в сталі в даній точці $C \rightarrow C_s$, і тоді умова III роду (4.11) зведеться до умови I роду (постійна концентрація в даній точці).

Таким чином, дифузійна частина завдання сформульована повністю. Рівняння теплопровідності з джерелом (4.1), (4.2) і початковими (4.3) і граничними умовами (4.4) – (4.6) необхідно вирішувати спільно з рівнянням дифузії (4.7) з початковою умовою (4.9), граничними умовами (4.10) – (4.13) і виразом для коефіцієнту дифузії (4.8).

Рівняння у безрозмірному виді. Для розробки методу чисельного рішення задачі необхідно усі рівняння привести до безрозмірного виду. Використовуємо наступні безрозмірні параметри:

$$\begin{aligned} \bar{x} = x/x_0, \quad \bar{y} = y/y_0, \quad \tau = t/t_0, \quad \theta = (T - T_0)/\Delta T_0, \quad \Delta T_0 = T_M - T_0, \\ \bar{\rho} = \rho/\rho_0, \quad \bar{\rho}_{pr} = \rho_{pr}/\rho_0, \quad \bar{c} = c/c_0, \quad \bar{\lambda} = \lambda/\lambda_0, \end{aligned} \quad (4.14)$$

де t_0, x_0 і y_0 – характерні масштаби за часом і осям Ox і Oy ;

ρ_0, c_0 і λ_0 – характерні значення щільності, теплоємності та коефіцієнту теплопровідності, відповідно;

T_M – характерний масштаб температури, $T_M < T_{ad}$, де T_{ad} – адіабатична температура КНС;

x, y і τ – відповідно безрозмірні просторові координати по осях Ox і Oy і безрозмірний час;

θ – безрозмірна температура;

$\bar{\rho}, \bar{c}$ і $\bar{\lambda}$ – безрозмірна (замасштабована) щільність, теплоємність і теплопровідність, відповідно. Надалі безрозмірні координати і для зручності означатимемо як \bar{x} і \bar{y} , відповідно.

Введемо характерні параметри:

$$\begin{aligned} v_x = \frac{l_0^2}{x_0^2}, \quad v_y = \frac{l_0^2}{y_0^2}, \quad l_0 = \sqrt{\frac{\lambda_0 t_0}{\rho_0 c_0}}, \\ r = t_0 k \exp\left[-\frac{E_r}{R(T_0 + \Delta T_0)}\right], \quad S = \frac{Q}{c_0 \Delta T_0}, \quad \delta = \frac{R(T_0 + \Delta T_0)^2}{E_r}, \\ \beta = \frac{R(T_0 + \Delta T_0)}{E_r}, \quad \gamma = rS = \frac{Q}{c_0 \Delta T_0} t_0 k \exp\left[-\frac{E_r}{R(T_0 + \Delta T_0)}\right], \\ \xi = \frac{\Delta T_0}{\delta} = \frac{\Delta T_0 E_r}{R(T_0 + \Delta T_0)^2}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

де l_0 – характерна відстань, на яку поширюється тепловий фронт за час t_0 .

Тоді рівняння теплопровідності (4.1) і кінетичне рівняння (4.2) у безрозмірному вигляді запишуться як:

$$d \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = v_x \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + v_y \frac{\partial}{\partial y} \left(\bar{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + F, \quad F = \bar{\rho}_{pr} S \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (4.16)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = (1 - \eta)^n r \exp \left[\frac{(\theta - 1)\xi}{1 + (\theta - 1)\beta\xi} \right], \quad (4.17)$$

де позначено $d = \bar{\rho} \bar{c}$.

Обезрозміримо початкові та граничні умови до завдання щодо проведення процесу при нестационарних температурних умов. Початкові умови (4.3) наберуть вигляду:

$$\theta(x, y, \tau=0) = \theta_0 = const, \quad \eta(x, y, t=0) = 0, \quad (4.18)$$

Гранична умова для підпалу $\tau > \tau_{ig}$ на краю $x=0$, $0 < y \leq D/y_0$:

$$\theta(x=0, 0 < y \leq D/y_0, \tau \leq \tau_{ig}) = \theta_{ig}. \quad (4.19)$$

Гранична умова II роду (4.5) і (4.6) в безрозмірному вигляді записується:

$$-\bar{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\bar{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_{x=B/x_0} = 0, \quad (4.20)$$

$$-\bar{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial y} \Big|_{y=0} = -\bar{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial y} \Big|_{y=E/y_0} = 0. \quad (4.21)$$

Рівняння дифузійного масопереносу (4.7) у безрозмірному вигляді запишеться аналогічно рівнянню (4.16):

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \chi_x \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \chi_y \frac{\partial}{\partial y} \left(\bar{D} \frac{\partial C}{\partial y} \right), \quad (4.22)$$

де $\bar{D} = D/D_0$ – безрозмірний коефіцієнт дифузії, в якому характерне значення $D_0 = D(T_M)$, а масштабні чинники χ_x і χ_y по осях Ox і Oy , відповідно, визначаються в наступному вигляді:

$$\chi_x = \frac{L_0^2}{x_0^2} \quad \chi_y = \frac{L_0^2}{y_0^2}, \quad L_0 = \sqrt{D_0 t_0}. \quad (4.23)$$

Граничні умови II роду (4.10) і (4.11) до рівняння дифузії (4.22) запишуться:

$$-\bar{D} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0, y \in DE} = -\bar{D} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=B/x_0, y \in DE} = 0, \quad (4.24)$$

$$-\bar{D} \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=E/y_0, x \in AB} = 0. \quad (4.25)$$

Гранична умова III роду (4.13) запишеться у безрозмірному вигляді:

$$-\bar{D} \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{x, y=D/y_0} = \kappa_C \eta \Big|_{x, y=E} (C_s - C \Big|_{x, y=D/y_0}), \quad (4.26)$$

де $\kappa_C = K_C y_0 / D_0$ – безрозмірний коефіцієнт масообміну.

Таким чином, усе завдання приведено до безрозмірного виду для подальшого чисельного вирішення.

4.2. Побудова кінцево-різностної схеми процесу насичення

Для вирішення завдання теорії горіння (4.16), (4.17), яка є двовимірною, використовуємо метод розщеплення по процесах. Приймається, що реакція, що описується безрозмірним рівнянням (4.17), протікає в ізотермічних умовах. При цьому вирішується кінетичне рівняння (4.17) відносно міри перетворення $\eta(x,y)$. Далі обчислюється функція тепловиділення F (див. праву частину формулу (4.16)) і вирішується рівняння теплопровідності з джерелом (4.16) відносно безрозмірної температури. Далі вирішується рівняння дифузії (4.22). Оскільки рівняння дифузії (4.22)

аналогічно рівнянню теплопровідності (4.16), але не містить джерела, надалі розпишемо метод чисельного рішення задачі теплопровідності (4.16). Задачу вирішуватимемо чисельно з використанням кінечно-різницевих методів для рівнянь в приватних похідних параболічного типу [280–282]. У області $\{x = [0, x_{max}], y = [0, y_{max}], \tau = [0, \tau_{max}]\}$, де τ_{max} – максимальний безрозмірний час рахунку, введемо неравномерну сітку:

$$\Omega\{h_{x,i}, h_{y,i}, \Delta\tau_j\} = \begin{cases} x_i, & i = 1, 2, \dots, N, \\ y_k, & k = 1, 2, \dots, K, \\ h = x_{i+1} - x_i, & i = 1, 2, \dots, N - 1, \\ l_k = y_{k+1} - y_k, & k = 1, 2, \dots, K - 1 \\ \tau_j, & j = 1, 2, \dots, M, \\ \Delta\tau_j = \tau_{j+1} - \tau_j, & j = 1, 2, \dots, M - 1, \end{cases} \quad (4.27)$$

де h_i, l_k і $\Delta\tau_j$ – кроки по осях Ox, Oy і за часом τ ,

N – число точок по координатній осі Ox ,

K – число точок по координатній осі Oy ,

M – число шарів за часом, лічильники i, j і k відносяться відповідно до точок по осях Ox, Oy і до шарів за часом τ .

Точка $i = 1$ відповідає $x = 0$, точка $i = N$ відповідає $x = x_{max}$, а $i = K$ відповідає $y = y_{max}$, часовий шар $j = 1$ відноситься до початкового моменту часу $\tau = 0$, а M -й шар – до максимального часу рахунку τ_{max} . Запишемо двовимірне рівняння теплопровідності з джерелом (4.16) у виді суми двох рівнянь:

$$d \frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = v_x \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{F}{2}, \quad (4.28)$$

$$d \frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = v_y \frac{\partial}{\partial y} \left(\bar{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{F}{2}, \quad (4.29)$$

$$\theta = \theta_1 + \theta_2. \quad (4.30)$$

Оскільки завдання є двовимірним, використовуватимемо метод розщеплювання по напрямках. Він полягає в тому, що на кожному j -му кроці за часом $\Delta\tau_j$ вводиться проміжний часовий шар $\tilde{\tau} = \tau_j + \Delta\tau_j/2$, тобто з половинним кроком за часом. Спочатку на цьому проміжному, або

"половинному" тимчасовому шарі вирішується завдання теплопровідності тільки по одній координатній осі (наприклад, рівняння (4.28) для осі Ox), а потім, при переході від цього "половинного" шару $\bar{\tau}_{j+1}$ до шару τ_{j+1} вирішується завдання теплопровідності по другій координатній осі (в даному випадку рівняння (4.29) для осі Oy). При переході до наступного "цілого" шару за часом порядок чергування координатних осей міняється.

Рівняння (4.28) для теплопереносу уздовж осі Ox і рівняння (4.29) для осі Oy – еквівалентні. Запишемо рівняння (4.28) у "дивергентній" формі, зручній для подальших викладень, опустивши нижній індекс "1" для θ :

$$d \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = -v_x \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{F}{2}, \quad (4.31)$$

$$J_x = -\bar{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial x}, \quad (4.32)$$

де J_x – тепловий потік уподовж осі Ox .

Сітка (4.30) складається з осередків $\{[x_{i-1}, x_{i+1}], [y_{k-1}, y_{k+1}], [\tau_j, \tau_{j+1}]\}$. На рисунку 4.2 показана схема осередків сітки в координатах (z, τ) , де z – будь-яка з координат x або y . При цьому значення усіх параметрів і невідомих величин θ і C визначені на вузлах сітки, а теплових і дифузійних потоків J_z – на напівцілих вузлах з координатами $z_{i\pm 1/2}$, $z_{i\pm 1/2}$, $z \equiv x, y$.

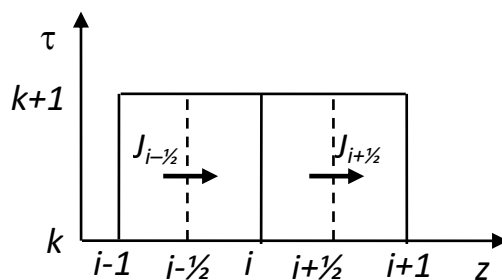


Рисунок 4.2 – Схема осередків різницевої сітки, де z означає будь-яку з координатних осей (x або y)

Побудуємо на сітці (4.29) консервативну різницеву схему для безрозмірного рівняння в приватних похідних (4.13), використовуючи

інтегроінтерполяційний метод [280, 281]. Оскільки рівняння (4.28) і (4.29) для осей Ox і Oy еквівалентні, розглядатимемо тільки вісь Ox . Проінтегруємо рівняння (4.31) від $x_{i-1/2}$ до $x_{i+1/2}$ в деякий проміжний момент часу $\tilde{\tau} = \tau_{j+1/2} = (\tau_j + \tau_{j+1})/2$ для внутрішніх вузлів сітки (тобто вузлів, що не примикають до країв рахункової області $i = 1$ і $i = N$ і до межі фаз); для спрощення запису опустимо нижній індекс "x" при потоку J і масштабному чиннику v :

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} d \frac{\partial \theta}{\partial \tau} dx = v(J_{i-1/2} - J_{i+1/2}) + \frac{1}{2} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} F dx. \quad (4.33)$$

Для визначення теплових потоків J в точках $x_{i-1/2}$ і $x_{i+1/2}$ проінтегруємо рівняння (4.32) від x_{i-1} до x_i і от x_i до x_{i+1} :

$$\begin{aligned} \theta_i - \theta_{i-1} &= - \int_{x_{i-1}}^{x_i} \bar{\lambda}^{-1} J dx \approx - J_{i-1/2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} \bar{\lambda}^{-1} dx, \\ \theta_{i+1} - \theta_i &= - \int_{x_i}^{x_{i+1}} \bar{\lambda}^{-1} J dx \approx - J_{i+1/2} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \bar{\lambda}^{-1} dx. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Введемо наступні позначення:

$$G_{i-1/2} = h_{i-1} \left(\int_{x_{i-1}}^{x_i} \bar{\lambda}^{-1} dx \right)^{-1}, \quad G_{i+1/2} = h_i \left(\int_{x_i}^{x_{i+1}} \bar{\lambda}^{-1} dx \right)^{-1}. \quad (4.35)$$

Візьмемо значення температури в точках i і $i \pm 1$ на $(j+1)$ -му часовому шарі (чисто неявна схема), отримаємо з виразу (4.34) різницеві апроксимації теплових потоків:

$$\begin{aligned} J_{i-1/2} &= - G_{i-1/2} \frac{\theta_i^{j+1} - \theta_{i-1}^{j+1}}{h_{i-1}}, \\ J_{i+1/2} &= - G_{i+1/2} \frac{\theta_{i+1}^{j+1} - \theta_i^{j+1}}{h_i}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Апроксимуємо інтеграл у лівій частині формули (4.33), простий квадратурний формулою [4.15–4.17] для чисто неявної схеми, тобто значення безрозмірної температури θ беремо на $(j + 1)$ -му шарі за часом:

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} d \frac{\partial \theta}{\partial \tau} dx \approx \frac{h_{i-1} + h_i}{2} d_i \frac{\theta_i^{j+1} - \theta_i^j}{\Delta \tau_j}. \quad (4.37)$$

Інтеграл в правій частині виразу (4.33) апроксимуємо, узявши значення джерела F в i -й точці на j -му шарі за часом, оскільки він обчислюється шляхом рішення кінетичного рівняння (4.18):

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} F dz = F_i^j \frac{h_{i-1} + h_i}{2}. \quad (4.38)$$

Тоді з формул (4.34) – (4.39) отримаємо неявну різницеву схему для внутрішніх вузлів сітки:

$$d_i \frac{\theta_i^{j+1} - \theta_i^j}{\Delta \tau_j} \bar{h}_i = \nu G_{i+1/2} \frac{\theta_{i+1}^{j+1} - \theta_i^{j+1}}{h_i} - \nu G_{i-1/2} \frac{\theta_i^{j+1} - \theta_{i-1}^{j+1}}{h_{i-1}} + \frac{1}{2} F_i^j \bar{h}_i, \quad i = 2, \dots, N-1, \quad (4.39)$$

де введено позначення $\bar{h}_i = (h_{i-1} + h_i)/2$, $i = 2, \dots, N-1$.

Оскільки теплопровідність залежить від температури, скористаємося рекомендованої в роботах [4.17–4.39] апроксимацією:

$$G_{i\pm 1/2} = \bar{\lambda} \left(\frac{\theta_i^{j+1} + \theta_{i\pm 1}^{j+1}}{2} \right) = \bar{\lambda}_{i\pm 1/2}, \quad (4.40)$$

тобто безрозмірний коефіцієнт теплопровідності в напівцілих точках $i\pm 1/2$ обчислюється по середньоарифметичним значенням температури в точках i та $i\pm 1/2$ на новому $(j+1)$ -му шарі за часом. Те ж відноситься і до обчислення коефіцієнту дифузії в напівцілих точках при чисельному рішенні дифузійної задачі. Наведемо різницеву схему для внутрішніх вузлів сітки (4.29), тобто

вузлів, що не примикають до краю лічильної області $i = 1$ і $i = N$ і до кордону фаз, до трьох точкового виду, зручного для чисельного рішення:

Приведемо кінечно-різницеву схему для внутрішніх вузлів сітки (4.28), тобто вузлів, що не примикають до краю рахункової області $i = 1$ і $i = N$, до триточкового виду, зручного для чисельного вирішення:

$$v\omega_i\bar{\lambda}_{i-1/2}\theta_{i-1}^{j+1} - (\sigma_i d_i + v\omega_i\bar{\lambda}_{i-1/2} + v\bar{\lambda}_{i+1/2})\theta_i^{j+1} + v\bar{\lambda}_{i+1/2}\theta_{i+1}^{j+1} = -\sigma_i d_i \theta_i^j - \frac{1}{2} F_i^j h_i \bar{h}_i, \quad (4.41)$$

$$i = 2, \dots, N-1,$$

де використані наступні позначення: $\omega_i = h_{i-1}/h_i$, $\sigma_i = \bar{h}_i h_i / \Delta\tau_j$, $i=2, \dots, N-1$.

Аналогічно будується різницева схема для внутрішніх вузлів осі Oy для теплового завдання і для осей Ox і Oy для дифузійного завдання.

4.3. Різницева апроксимація граничних умов

Побудуємо на сітці (4.29) консервативну різницеву схему для безрозмірного рівняння в приватних похідних (4.13), використовуючи інтегроінтерполяційний метод [280, 281]. Оскільки рівняння (4.28) і (4.29) для осей Ox і Oy еквівалентні, розглядатимемо тільки вісь Ox . Проінтегруємо рівняння (4.31) від $x_{i-1/2}$ до $x_{i+1/2}$ в деякий проміжний момент часу $\tilde{\tau} = \tau_{j+1/2} = (\tau_j + \tau_{j+1})/2$ для внутрішніх вузлів сітки (тобто вузлів, що не примикають до країв рахункової області $i = 1$ і $i = N$ і до межі фаз); для спрощення запису опустимо нижній індекс "x" при потоці J і масштабному чиннику v :

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} d \frac{\partial \theta}{\partial \tau} dx = v(J_{i-1/2} - J_{i+1/2}) + \frac{1}{2} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} F dx. \quad (4.42)$$

Для визначення теплових потоків J в точках $x_{i-1/2}$ і $x_{i+1/2}$ проінтегруємо рівняння (4.41) від x_{i-1} до x_i і от x_i до x_{i+1} :

$$\begin{aligned}\theta_i - \theta_{i-1} &= - \int_{x_{i-1}}^{x_i} \bar{\lambda}^{-1} J dx \approx - J_{i-1/2} \int_{x_{i-1}}^{x_i} \bar{\lambda}^{-1} dx, \\ \theta_{i+1} - \theta_i &= - \int_{x_i}^{x_{i+1}} \bar{\lambda}^{-1} J dx \approx - J_{i+1/2} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \bar{\lambda}^{-1} dx.\end{aligned}\quad (4.43)$$

Введемо наступні позначення:

$$G_{i-1/2} = h_{i-1} \left(\int_{x_{i-1}}^{x_i} \bar{\lambda}^{-1} dx \right)^{-1}, \quad G_{i+1/2} = h_i \left(\int_{x_i}^{x_{i+1}} \bar{\lambda}^{-1} dx \right)^{-1}. \quad (4.44)$$

Візьмемо значення температури в точках i і $i \pm 1$ на $(j+1)$ -му часовому шарі (чисто неявна схема), отримаємо з виразу (4.43) різницеві апроксимації теплових потоків:

$$\begin{aligned}J_{i-1/2} &= - G_{i-1/2} \frac{\theta_i^{j+1} - \theta_{i-1}^{j+1}}{h_{i-1}}, \\ J_{i+1/2} &= - G_{i+1/2} \frac{\theta_{i+1}^{j+1} - \theta_i^{j+1}}{h_i}.\end{aligned}\quad (4.45)$$

Апроксимуємо інтеграл у лівій частині формули (4.33) для чисто неявної схеми, тобто значення безрозмірної температури θ беремо на $(j+1)$ -му шарі за часом:

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} d \frac{\partial \theta}{\partial \tau} dx \approx \frac{h_{i-1} + h_i}{2} d_i \frac{\theta_i^{j+1} - \theta_i^j}{\Delta \tau_j}. \quad (4.46)$$

Інтеграл в правій частині виразу (4.42) апроксимуємо, узявши значення джерела F в i -й точці на j -му шарі за часом, оскільки він обчислюється шляхом рішення кінетичного рівняння (4.18):

$$\int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} F dz = F_i^j \frac{h_{i-1} + h_i}{2}. \quad (4.47)$$

Тоді з формул (4.34) – (4.39) отримаємо неявну різницеву схему для внутрішніх вузлів сітки:

$$d_i \frac{\theta_i^{j+1} - \theta_i^j}{\Delta\tau_j} \bar{h}_i = vG_{i+1/2} \frac{\theta_{i+1}^{j+1} - \theta_i^{j+1}}{h_i} - vG_{i-1/2} \frac{\theta_i^{j+1} - \theta_{i-1}^{j+1}}{h_{i-1}} + \frac{1}{2} F_i^j \bar{h}_i, \quad i = 2, \dots, N-1 \quad (4.48)$$

де введено позначення $\bar{h}_i = (h_{i-1} + h_i)/2$, $i = 2, \dots, N-1$.

Оскільки теплопровідність залежить від температури, скористаємося рекомендованої в роботах [280–282] апроксимацією:

$$G_{i\pm 1/2} = \bar{\lambda} \left(\frac{\theta_i^{j+1} + \theta_{i\pm 1}^{j+1}}{2} \right) = \bar{\lambda}_{i\pm 1/2}, \quad (4.49)$$

тобто безрозмірний коефіцієнт теплопровідності в напівцілих точках $i\pm 1/2$ обчислюється по середньоарифметичним значенням температури в точках i та $i\pm 1/2$ на новому $(j+1)$ -му шарі за часом. Те ж відноситься і до обчислення коефіцієнту дифузії в напівцілих точках при чисельному рішенні дифузійної задачі. Наведемо різницеву схему для внутрішніх вузлів сітки (4.29), тобто вузлів, що не примикають до країв лічильної області $i = 1$ і $i = N$ і до кордону фаз, до трьох точкового вигляду, зручного для чисельного рішення:

Приведемо кінечно-різницеву схему для внутрішніх вузлів сітки, тобто вузлів, що не примикають до країв рахункової області $i = 1$ і $i = N$, до три точкового виду, зручного для чисельного вирішення:

$$v\omega_i \bar{\lambda}_{i-1/2} \theta_{i-1}^{j+1} - (\sigma_i d_i + v\omega_i \bar{\lambda}_{i-1/2} + v\bar{\lambda}_{i+1/2}) \theta_i^{j+1} + v\bar{\lambda}_{i+1/2} \theta_{i+1}^{j+1} = -\sigma_i d_i \theta_i^j - \frac{1}{2} F_i^j h_i \bar{h}_i, \quad (4.50)$$

$$i = 2, \dots, N-1,$$

де використані наступні позначення: $\omega_i = h_{i-1}/h_i$, $\sigma_i = \bar{h}_i h_i / \Delta\tau_j$, $i = 2, \dots, N-1$.

Аналогічно будується різницева схема для внутрішніх вузлів осі Oy для теплового завдання і для осей Ox і Oy для дифузійного завдання.

Розрахунок прогонних коефіцієнтів. Для розрахунку невідомих значень температури на новому $(j + 1)$ -му шарі за часом, θ_i^{j+1} , $i = 1, \dots, N$, будемо використовувати економічний метод прогонки [280–282]. Рішення різницевих рівнянь (4.50) знаходиться у вигляді

$$\theta_{i-1}^{j+1} = P_{i-1/2} \theta_i^{j+1} + R_{i-1/2}, \quad i = 2, \dots, N. \quad (4.51)$$

де $P_{i-1/2}$ і $R_{i-1/2}$ – так звані прогоночні коефіцієнти, які пов'язують значення невідомої величини в $(i-1)$ -й точці з її значенням в i -й точці, і тому вони визначені в напівцілих точках осі O_x . У точці $i = 1$.

$$\theta_1^{j+1} = P_{1/2} \theta_2^{j+1} + R_{1/2}. \quad (4.52)$$

Для знаходження першої пари прогоночних коефіцієнтів $P_{1/2}$ і $R_{1/2}$ порівняємо вираз (4.52) з різницевої апроксимації граничних умов на лівому краю обчислювальної області. Для умов I роду ($\theta_1^{j+1} = \theta_{ig} = const$) отримаємо:

$$P_{1/2} = 0, \quad R_{1/2} = \theta_{ig}. \quad (4.53)$$

Для умов II рода маємо:

$$\begin{aligned} Z_{1/2} &= v\bar{\lambda}_{1/2} + \sigma_1 d_1, \\ P_{1/2} &= \frac{v\bar{\lambda}_{1/2}}{Z_{1/2}}, \\ R_{1/2} &= \frac{\sigma_1 d_1 \theta_1^j + \frac{h_1^2}{4} F_1^j}{Z_{1/2}}. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Визначимо вирази для розрахунку прогоночних коефіцієнтів $P_{i-1/2}$ і $R_{i-1/2}$ для точок $i = 2, \dots, N$. Для цього напишемо вираз (4.51) в двох варіантах

$$\theta_{i-1}^{j+1} = P_{i-1/2} \theta_i^{j+1} + R_{i-1/2}, \quad i = 2, \dots, N, \quad (4.55)$$

$$\theta_i^{j+1} = P_{i+1/2} \theta_{i+1}^{j+1} + R_{i+1/2}, \quad i = 2, \dots, N-1. \quad (4.56)$$

Підставляючи формули (4.55) і (4.56) в різностну схему для внутрішніх вузлів сітки (4.42), яка записана в трьохточковому вигляді, отримуємо рекурентні співвідношення для обчислення прогоночних коефіцієнтів:

$$\begin{aligned} Z_{i+1/2} &= \sigma_i d_i + v\omega_i \bar{\lambda}_{i-1/2} + v\bar{\lambda}_{i+1/2} - v\omega_i \bar{\lambda}_{i-1/2} P_{i-1/2}, \\ P_{i+1/2} &= \frac{v\bar{\lambda}_{i+1/2}}{Z_{i+1/2}}, \\ R_{i+1/2} &= \frac{v\omega_i \bar{\lambda}_{i-1/2} R_{i-1/2} + \sigma_i d_i \theta_i^j + \frac{1}{2} F_i^j h_i \bar{h}_i}{Z_{i+1/2}}, \quad i = 2, \dots, N-1. \end{aligned} \quad (4.57)$$

На правому краю обчислювальної області $x_N = x_{max} = B/x_0$ (тобто в точці $i = N$) маємо різницеве рівняння (4.57). Порівнюючи його з формулою (4.42), отримуємо такий вираз для розрахунку значення температури в точці $i = N$ на новому $(j + 1)$ -му часовому шарі:

$$\begin{aligned} Z_{N-1/2} &= v\bar{\lambda}_{N-1/2}(1 - P_{N-1/2}) + \sigma_N d_N, \\ \theta_N^{j+1} &= \frac{v\bar{\lambda}_{N-1/2} R_{N-1/2} + \sigma_N d_N \theta_N^j + \frac{h_{N-1}^2}{4} F_N^j}{Z_{N-1/2}}. \end{aligned} \quad (4.58)$$

де прогоночні коефіцієнти $P_{N-1/2}$ і $R_{N-1/2}$ були обчислені раніше за формулами $\theta_i^{j+1} = \theta_{ig} = const$.

Аналогічно виводяться вирази прогоночних коефіцієнтів для прогону по осі Oy , і аналогічно ж – для дифузійного завдання.

4.4. Чисельні розрахунки температурних полів і товщини покриття

Чисельні розрахунки проводяться в наступному порядку.

Спочатку вирішується кінетичне рівняння (4.49). Це звичайне диференціальне рівняння вирішується методом Рунге-Кутта 4-го порядку точності. Потім після розрахованого значенню $d\eta/dt$ в кожній точці обчислюється початковий член F , який входить до рівняння теплопровідності (4.16) і, відповідно, в його дивергентну форму (4.31). Після цього здійснюється чисельне рішення рівнянь теплопровідності та дифузії.

Різницеві рівняння (4.31), (4.36) і (4.41) є нелінійними: щільність, теплоємність та коефіцієнт теплопровідності у всіх точках залежать від температури. Тому виконується їх лінеаризація: при переході на новий $(j + 1)$ -й часовий шар ці коефіцієнти у всіх точках розраховуються, використовуючи значення температури на j -му шарі θ_i^j ; зокрема, значення $\bar{\lambda}_{i\pm 1/2}$ – по формулі (4.31). Далі за формулою (4.44) або (4.45) (в залежності від типу граничних умов при $x_1 = 0$) обчислюється перша пара прогоночних коефіцієнтів: $P_{1/2}$ і $R_{1/2}$. Потім за формулами (4.48) виконується прогін вперед: обчислюються прогоночні коефіцієнти в точках $i = 2, \dots, N-1$, за виразом (4.48). Після цього за формулами (4.49) визначаються значення температури на новому, $(j + 1)$ -му шарі за часом в точці $i = N$ (θ_N^{j+1}). Після цього виконується прогін назад: за виразом (4.42) обчислюються значення температури у всіх точках $(j + 1)$ -ого шару: θ_{i-1}^{j+1} , $i = N-1, \dots, 2$. Таким чином, розроблена різницева схема є схемою наскрізного розрахунку. Після цього по розрахованим значенням θ_{i-1}^{j+1} обчислюється нове значення коефіцієнтів d_i і $\bar{\lambda}_{i\pm 1/2}$. Потім розрахунок повторюється, тобто виконуються ітерації. Ітераційний цикл на даному $(j+1)$ -му шарі повторюється до виконання умови збіжності, коли значення температури та координата кордону фаз на двох послідовних ітераціях будуть відрізнятися на заздалегідь задану малу величину (допустиму похибку):

$$\max_i \left| \theta_i^{j+1,\gamma} - \theta_i^{j+1,\gamma-1} \right| \leq \varepsilon_\theta, \quad \max_i \left| \theta_i^{j+1,\gamma} - \theta_i^{j+1,\gamma-1} \right| \leq \varepsilon_C \quad (4.59)$$

де γ – номер ітерації;

ε_θ – точність по температурі;

ε_C – точність по концентрації дифундуючого елементу.

Після виконання умови збіжності ітерацій відбувається перехід на наступний шар за часом, і всі дії повторюються. Розрахунки тривають до досягнення заздалегідь заданого максимального часу τ_{\max} . Оскільки задача,

що розглядається є двовимірною, то, як зазначено вище, на кожному кроці за часом вводиться проміжний, або "половинний" часовий шар $\tilde{\tau} = \tau_j + \Delta\tau/2$. Спочатку на цьому проміжному шарі вирішується задача теплопровідності (або дифузії) тільки по одній координатній осі (наприклад, по осі Ox), тобто виконується прогін вперед і назад. Потім здійснюється перехід від цього "половинного" шару $\tilde{\tau}_{j+1}$ до "цілого" шару $\bar{\tau}_{j+1}$ і вирішується завдання по другій координатній осі (в даному випадку рівняння (4.21) для осі Oy) – виконується прогін вперед і назад. При розрахунку наступного "цілого" шару за часом порядок чергування координатних осей міняється. У цій ситуації ітерації i , відповідно, перевірки умови (4.59), здійснюються при розрахунку кожного "цілого" тимчасового шару. Для чисельного вирішення завдання розроблена комп'ютерна програма на мові Fortran в системі програмування Intel Visual Fortran Composer XE 2011, що працює в середовищі Microsoft Visual Studio 2008. Програма складається з головної програми, яка управляє викликом підпрограм в необхідній послідовності, здійснює зв'язки та передачу даних між ними, організовує ітераційний цикл при чисельному рішенні задачі, виконує зміну кроку за часом $\Delta\tau$ при швидкій або повільній збіжності ітерацій (збільшення або зменшення, відповідно), забезпечує виведення на екран повідомлень про помилки або про коректне завершення розрахунку. Підпрограми здійснюють введення початкових даних, роздруківку початкових даних і результатів розрахунків при досягненні заданих значень часу, здійснюють рішення кінетичного рівняння методом Рунге-Кута, виконують прогін вперед і назад для теплового та дифузійного завдання, порівняння результатів розрахунків на поточній та попередній ітерації для кожного шару за часом і перевірка збіжності ітерації по умові (4.59). Розрахункові температурні поля при насиченні в КНС №1 (рис. 4.3) свідчать, що увесь процес можливо розбити на дві стадії: за часом нагрівання $\tau_{\text{нагр}} = 0,5$ год. при $A = 1,5$ $B = 4$, коли хвиля проходить від стінок контейнера X13, X23, X33, X43, X53, X63 (T1) скрізь шихту КНС №1 X12, X22, X32, X42, X52, X62 (T2) до поверхні деталі X13, X21, X31, X41, X51, X61 (T3).

Площина температурного поля (при самозайманні – 5) збільшується в залежності від температури самозаймання та максимальної температури. Так формується ряд зростання температурного поля в залежності від насичуючого елементу при: титануванні – ванадіюванні – алітуванні – вольфраміванні – боруванні – молібденуванні. На загальну картину найбільший вплив мають максимальна температура (1130⁰С–1150⁰С–1170⁰С–1190⁰С–1200⁰С–1220⁰С) і швидкість розповсюдження хвилі самозаймання, що представлена полями 1–4.

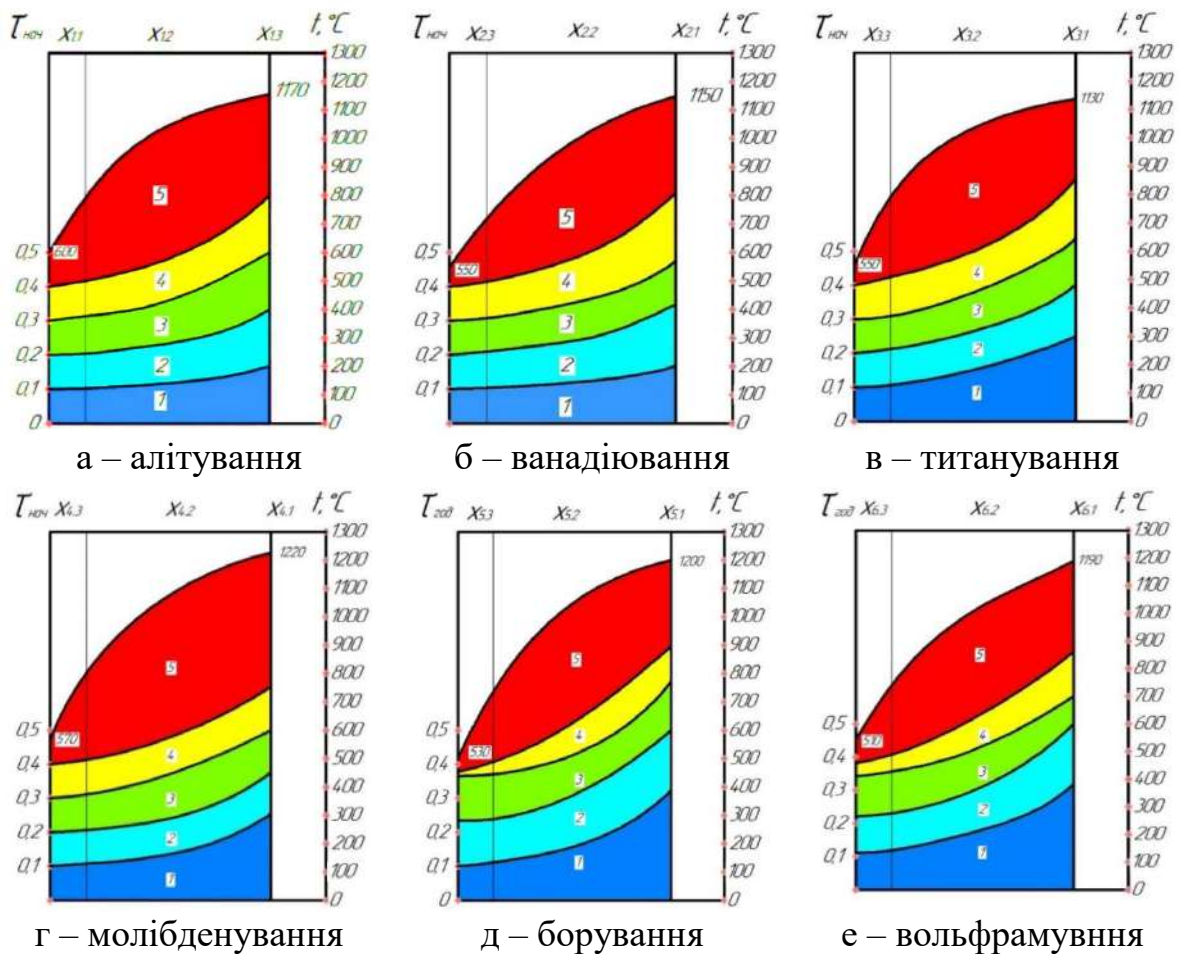


Рисунок 4.3 – Розрахункові значення температурного поля (КНС №1: 1–4 зони прогрівання, 5 – зона теплового самозаймання, $A = 1,5$ $B = 4$)

Розрахункові температурні поля при насиченні в КНС №2 (рис. 4.4) свідчать, що увесь процес можливо розбити на дві стадії: за часом нагрівання $\tau_{\text{наг}} = 0,5$ год., коли хвиля проходить від стінок контейнера X_{13} , X_{23} , X_{33} , X_{43} , X_{53} , X_{63} (Т1) скрізь шихту КНС №1 X_{12} , X_{22} , X_{32} , X_{42} , X_{52} , X_{62} (Т2)

до поверхні деталі X13, X21, X31, X41, X51, X61 (Т3). За рахунок подвійного самозаймання площина температурного поля (при самозайманні – б) збільшується в залежності від другої температури самозаймання та максимальної температури. Так формується ряд зростання температурного поля в залежності від насичуючого елементу при: боруванні – титануванні – алітуванні – вольфрамуюванні – молібденуванні – ванадіюванні. На загальну картину найбільший вплив мають максимальна температура (1130⁰С–1150⁰С–1170⁰С–1190⁰С–1200⁰С–1220⁰С) і швидкість розповсюдження хвилі самозаймання, що представлена полями 1–4.

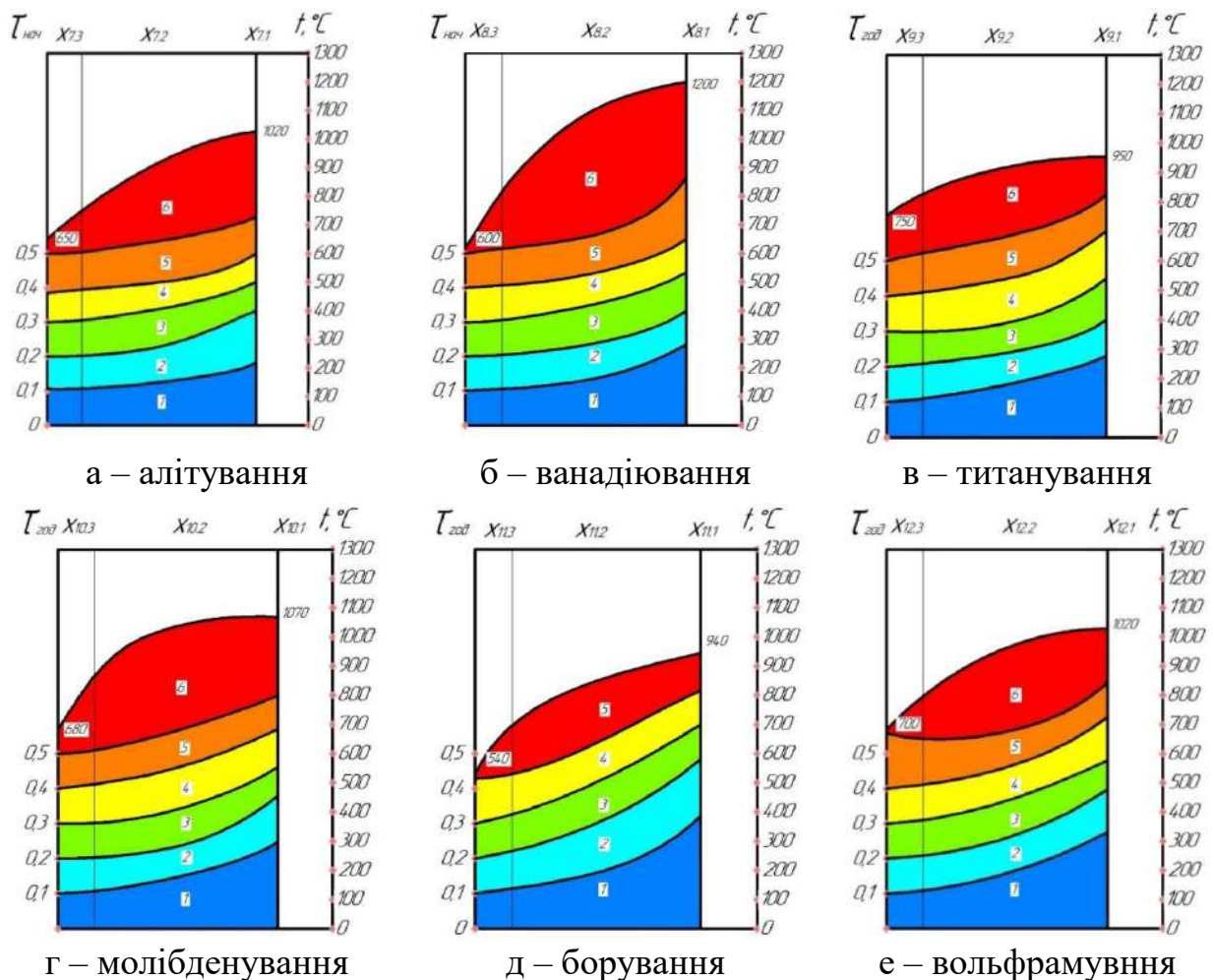


Рисунок 4.4 – Розрахункові значення температурного поля (КНС №2: 1–5 зони прогрівання, 6 – зона теплового самозаймання, $A = 1,5$ $B = 4$)

Впродовж першої стадії прогрівання поверхневих шарів КНС до температури самозаймання здійснюється в основному за рахунок тепла, що

поступає від зовнішнього джерела. При цьому швидкість тепловиділення за рахунок хімічної реакції та глибини розкладання малі, а зміна температури у будь-якій точці відбувається за законами, справедливими для хімічно інертного тіла [267, 268]. За час першої стадії теплова хвиля, викликана дією зовнішнього джерела, встигає поширитися в глиб речовини, і, коли температура поверхні стає близькою до температури самозаймання, в речовині утворюється досить глибокий прогрітий шар. Ця обставина створює сприятливі умови для розвитку реакції та в другому періоді йде інтенсивне саморозогрівання за рахунок хімічної реакції вже прогрітих шарів. Картина розвитку розігрівання в часі носить яскраво виражений вибуховий характер (рис. 4.3–4.4) і при часі, близькому до t_c , прихід тепла від зовнішнього джерела не впливає на характер розвитку процесу. У зв'язку з вищезазначеним можна зробити наступні висновки:

1. Велику частину часу самозаймання становить перша стадія прогрівання, впродовж якої створюється прогрітий шар, а швидкість хімічної реакції мала – можна нехтувати. Ця обставина дозволяє для розрахунку поля температури на першій стадії використовувати рішення для хімічно інертного тіла з відповідними початковими та граничними умовами.

2. Стадія самозаймання в процесі нагрівання має набагато меншу тривалість. Проте і тут можна зробити деякі спрощення, пов'язані з тим, що на першій стадії речовина практично не розкладається. Тому при розрахунку тривалості другої стадії можна розглядати реакцію нульового порядку, нехтуючи розкладанням речовини в ході реакції. Математично це виразиться в необхідності рішення тільки рівняння теплового балансу без урахування рівняння хімічної кінетики.

Виконано модельний розрахунок дифузії ванадію в α -Fe в умовах нагрівання зразка хвилею ECD, що протікає в реакційній шихті, розташованій на поверхні зразка. Згідно з рівноважною діаграмою стану [283] у системі Fe–V є широка область α -тв. розчину на основі заліза. Коефіцієнт хімічної (взаємної) дифузії в цій системі визначали на основі

даних [279]: $D_0 = 0,7 \text{ см}^2/\text{с}$, $E = 219,8 \text{ кДж/моль}$ для температури $T = 1223\text{--}1523 \text{ К}$, де D_0 і E - відповідно передекспоненціальний чинник і енергія активації для Аррениусовської залежності коефіцієнту дифузії від температури в формулі (4.8). При вичисленні за формулою Аррениуса використовували екстраполяцію на ширший інтервал температур. Розрахунок проводили в приведених концентраціях $c = c = C/C_s$, де C_s - концентрація насичуючого елементу, утворюється в результаті протікання ECD, на поверхні $y = D$. Таким чином, $0 \leq c(x,y) \leq 1$. Показані залежності приведеної концентрації насичуючого елементу, від безрозмірної координати c (y) для трьох перерізів (рис. 4.5), паралельні осі $0y$ ($x = 0$, $x = L/2$ і $x = L$, де L - довжина зразка), для моменту часу, коли реакційна шихта на поверхні зразка повністю згоріла, тобто хвиля ECD добігла до краю $x = L$.

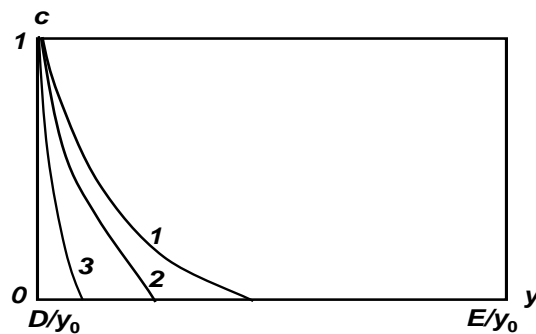


Рисунок 4.5 – Профіль приведеної концентрації ванадію в залізі по глибині зразка в неоднорідному температурному полі після завершення ECD-процесу в реакційній шихті для подовжніх координат $x = 0$ (лінія 1), $x = L/2$ (лінія 2) і $x = L$ (лінія 3)

Видно, що за час ECD глибина дифузійного проникнення насичуючого елементу в зразок невелика. Це пов'язано з малим характерним часом горіння $t_0^c = L/u$, де u - швидкість поширення хвилі горіння, у порівнянні з характерним часом дифузійного масопереносу $t_0^D = (DE)^2 / D_0$, де DE - товщина зразка, при максимальній температурі (рис. 4.1–4.4), що досягається. Наявність профілю концентрації при $x = L$ для моменту часу, коли фронт горіння тільки досягає цієї точки, обумовлено тим, що дифузія насичуючого

елементу (ванадію) в залізі носить двовимірний характер, тобто атоми ванадію дифундують в нестационарному температурному полі не лише уздовж осі Oy , але і уздовж осі Ox . Отже, для отримання досить великого дифузійного шару на поверхні заліза або сталі потрібна витримка зразка після закінчення ECD при високій температурі ($900\dots1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Це можна забезпечити за рахунок теплоізоляції тонкого зразка (дуже повільне охолодження після завершення ECD) або шляхом проведення процесу ECD–ХТО в печі (забезпечення досить високої температури зразка в плинні протягом тривалого часу для протікання дифузії на необхідну глибину). Для розрахунку товщини дифузійного шару використані коефіцієнти дифузії насичуючих елементів [6, 279–292]. Для більшості інженерних розрахунків справедлива емпірична залежність товщини (h , м) від коефіцієнту дифузії $D(\text{м}^2/\text{с})$ і часу насичення τ (с) $h^2 = D\tau$ [290], з якої розраховували товщину дифузійного шару. Результати розрахунків (рис. 4.6, 4.7) де температури, при: а – алітуванні (1 – $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 – $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), б – ванадіюванні (1 – $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 – $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), в – титануванні (1 – $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 – $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), г – молібденуванні

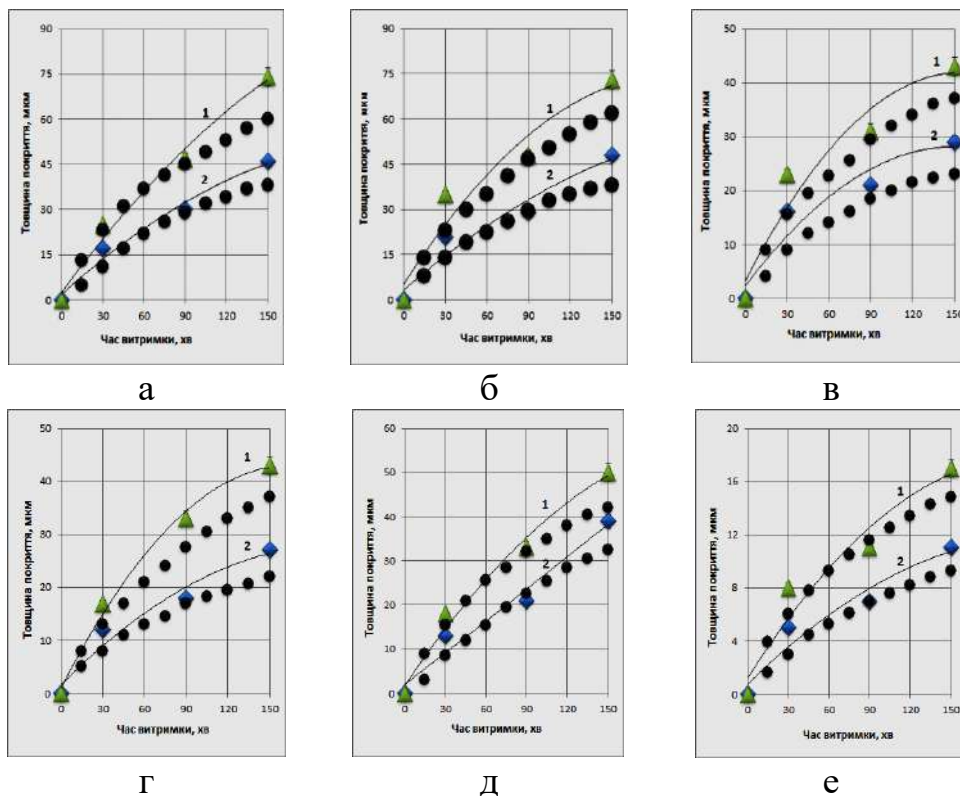


Рисунок 4.6 – Залежність розрахованої та експериментальної товщини від часу витримки (КНС №1 – сталі 45)

(1 – 1200 °С, 2 – 1100 °С), д – боруванні (1 – 1050 °С, 2 – 950 °С), е – вольфраміванні (1– 1200 °С, 2 – 1100 °С), трикутник – експериментальні дані, точки – розрахункові та їх аналіз (табл. 4.1–4.2) дозволили стверджувати, що товщина дифузійного шару, виміряна експериментально в середньому для КНС №1 у 1,16...1,23 рази, а для КНС №2 у 1,14...1,22 рази перевищує розрахункову величину, визначену виходячи зі значення коефіцієнтів дифузії, які були взяті з літературних джерел. Цю розбіжність можна пояснити тим, що реальні сталі мають полікристалічну будову, як відомо, дифузія по міжкристалітним межах значно перевищує дифузію по тілу кристала. Крім того, сталь представляє залізо з кількістю домішок і кількістю дефектів кристалічної будови, що значно перевищують ці значення у порівнянні з чистим залізом.

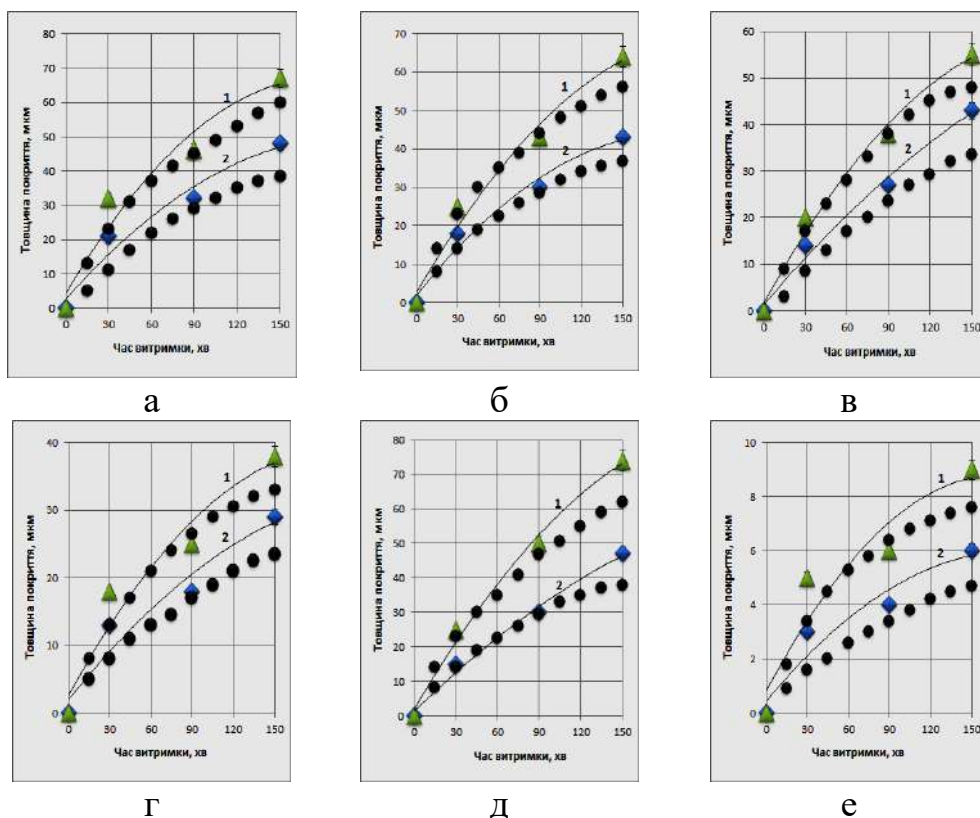


Рисунок 4.7 – Залежність розрахованої та експериментальної товщини від часу витримки (КНС №2 – сталь 45)

Таблиця 4.1 – Розрахункова товщина захисних шарів на технічному залізі та сталі 45, отриманих в КНС №1 ($\tau_B = 2,5$ год.)

Покриття	Коефіцієнт дифузії, 10^{-13} $D, \text{ м}^2/\text{с}$	Температура $t_n, ^\circ\text{C}$	Товщина, мкм		$h_{\text{експ}}/h_{\text{розр.}}$
			експер.	розрах.	
1	2	3	4	5	6
Al	Технічне залізо				
	3,610	900	57	49	1,16
	6,934	950	79	68	1,17
	8,218	1000	86	74	1,16
	Сталь 45				
	2,351	900	46	39	1,16
	4,134	950	61	51	1,18
5,760	1000	72	62	1,17	
V	Технічне залізо				
	9,205	900	91	78	1,17
	13,201	1000	109	92	1,18
	14,694	1100	115	97	1,19
	Сталь 45				
	2,565	900	48	41	1,16
	4,988	1000	67	54	1,18
5,921	1100	73	61	1,19	
Ti	Технічне залізо				
	4,557	900	64	55	1,17
	6,089	1000	74	62	1,19
	6,925	1100	79	66	1,20
	Сталь 45				
	1,697	900	39	33	1,19
	2,158	1000	44	37	1,19
2,774	1100	50	42	1,20	
Mo	Технічне залізо				
	3,037	1100	54	46	1,17
	4,416	1150	63	54	1,18
	4,985	1200	67	56	1,20
	Сталь 45				
	0,812	1100	27	23	1,19
	1,523	1150	37	31	1,20
2,054	1200	43	36	1,21	
W	Технічне залізо				
	5,618	950	71	60	1,19
	8,219	1000	86	72	1,20
	9,011	1050	90	75	1,20
	Сталь 45				
	2,058	950	43	36	1,21
	2,768	1000	50	41	1,21
4,899	1050	67	55	1,22	
W	Технічне залізо				
	0,138	1100	13	11	1,17
	0,321	1150	17	14	1,19
	0,454	1200	20	17	1,20
	Сталь 45				
	0,168	1100	13	11	1,20
	0,258	1150	15	12	1,22
0,287	1200	16	13	1,23	

Таблиця 4.2 – Розрахункова товщина захисних шарів на технічному залізі та сталі 45, отриманих в КНС №2 ($\tau_B = 2,5$ год.)

покриття	коефіцієнт дифузії, $10^{-13} D$, m^2/c	температура $t_n, ^\circ C$	товщина, мкм		$h_{експ}/h_{розр.}$
			експер.	розрах.	
1	2	3	4	5	6
Al	Технічне залізо				
	4,418	900	63	55	1,14
	8,415	950	87	75	1,16
	10,028	1000	95	82	1,16
	Сталь 45				
	2,894	900	51	44	1,15
	4,968	950	67	58	1,16
7,154	1000	80	69	1,16	
V	Технічне залізо				
	10,248	900	96	80	1,20
	14,447	1000	114	95	1,20
	16,268	1100	121	99	1,22
	Сталь 45				
	2,778	900	50	43	1,16
	5,344	1000	70	60	1,17
6,594	1100	77	66	1,17	
Ti	Технічне залізо				
	5,418	900	70	58	1,20
	7,284	1000	81	67	1,21
	8,412	1100	87	72	1,21
	Сталь 45				
	2,058	900	43	36	1,18
	2,566	1000	48	40	1,19
3,361	1100	55	46	1,19	
Mo	Технічне залізо				
	3,248	1100	54	46	1,17
	4,724	1150	63	53	1,18
	5,115	1200	67	57	1,18
	Сталь 45				
	0,894	1100	28	24	1,16
	1,695	1150	39	33	1,17
2,258	1200	45	39	1,17	
B	Технічне залізо				
	5,821	950	71	59	1,20
	8,229	1000	86	71	1,21
	9,118	1050	90	74	1,22
	Сталь 45				
	2,259	950	47	40	1,18
	3,361	1000	55	47	1,17
6,174	1050	74	63	1,17	
W	Технічне залізо				
	0,194	1100	14	12	1,15
	0,411	1150	18	16	1,15
	0,496	1200	21	18	1,16
	Сталь 45				
	0,198	1100	13	11	1,17
	0,295	1150	15	13	1,17
0,314	1200	16	14	1,16	

Наявні літературні дані не враховують хімічний та структурний склад насичуючої сталі, не враховують вплив міжкристалітних меж і застосовані у більшості своїй до монокристалічних матеріалів. Разом з вихідною (спрямованою від поверхні углиб матеріалу) дифузією головного елементу, спостерігається також дифузія атомів заліза, хрому, титану, ванадію, молібдену, алюмінію, вольфраму, бору та інших легуючих атомів, що додаються в КНС. При цьому коефіцієнти дифузії відповідних атомів враховують вплив безлічі чинників: природи легуючого елементу, його хімічної спорідненості до кисню, бору, вуглецю, окислювальної та відновлювальної здатності з'єднань елементу, що додаються в насичуюче середовище, летючості активованих комплексів легуючого елементу, парціальний тиск активованих комплексів, атомний та іонний радіус дифундуючих атомів, їх розчинність в залізі. Також, як встановлено академіком НАН України С.О. Фірстовим [291] необхідно також враховувати, що відхилення залежності коефіцієнту дифузії $D(T)$ від Аррениусовської має нелінійний характер зміни сил зв'язку з температурою і, відповідно, енергії активації дифузії. При більш точному розгляді слід враховувати температурну залежність члену ентропії у виразі для D_0 . Відомо, що вміст вуглецю в сталі зумовлює структуру формованих покриттів і відповідно їх експлуатаційні властивості [292]. На високовуглецевих сталях покриття являють собою, в залежності від умов реалізації процесу, переважно карбідну фазу, що відповідає за складом сполукам $(Cr,Fe)_{23}C_6$ і $(Cr,Fe)_7C_3$, а при дифузійному хромуванні з використанням хлориду амонію на поверхні утворюється шар карбонітридів складу $Fe_2(N,C)$ і $Fe_4(N,C)$ [294]. На середньовуглецевих сталях в основному утворюються складні покриття з карбідною фазою, під якою розташований шар твердого розчину хрому в залізі з включеннями карбідів хрому та зневуглецьована зона (зона з зниженою концентрацією хрому і вуглецю). На низьковуглецевих сталях формується покриття – розчин хрому в залізі, під яким розташовується зневуглецьована зона [279]. Автори роботи [294], характеризуючи потрійну систему Fe-Cr-C, утворену в процесі формування карбідного шару на сталях,

відзначають наявність наступних фаз: $Cr_{23}C_6$, яка має структуру гранецентрованого куба та знаходиться у рівновазі з змішаними карбідами складу 60,1% Cr; 34,4% Fe; 5,5% C; гексагональної Cr_7C_3 у рівновазі з карбідами складу: $Fe_2Cr_5C_3$ (63,8% Cr; 27,3% Fe і 8,9% C) і $Fe_4Cr_3C_3$ (53,8% Fe, 37,6% Cr і 8,6% C); карбиду заліза Fe_3C , який здатний розчинити до 20% Cr; Cr_3C_2 , яку практично не виявляють більшість дослідників. Для спрощення розгляду даного питання в подальшому, згідно загально-прийнятій думці, будемо вважати, що карбідний шар складається з $Cr_{23}C_6$ і Cr_7C_2 .

Розміри покриттів на сталях, їх структура і фазовий склад обумовлені умовами формування покриттів під впливом постійно змінюючихся чинників. В даному випадку позначається визначальна роль співвідношення зустрічних масових потоків хрому (ззовні) і вуглецю та заліза (з насичуючої матриці) в строго конкретні температурно-часові інтервали процесу дифузійного хромовання. Характеристиками зустрічних масових потоків вуглецю та хрому в матриці служать їх коефіцієнти дифузії D_{Cr} і D_C , а в при поверхневій зоні – коефіцієнти масопереносу β_{Cr} і β_C . Коефіцієнти дифузії є функціями температури та концентрації, а коефіцієнти масопереносу – функціями температури та активності середовища в зоні насичення і мають різний характер зміни залежно від температури. Тому різні температурно-часові режими нагрівання зразків до температури насичення створюють умови для зародження і початкового формування покриття при різних співвідношеннях потоків маси хрому та вуглецю, тобто величина співвідношення потоків маси хрому і вуглецю ($I_{Cr,t1}/I_{C,t1}$) при одних температурних умовах може значно відрізнятись від його величини при іншій температурі. В початковий період процесу створюються умови для переважного зародження фази карбиду різної структури або розчину хрому в залізі, які в значній мірі визначають подальше формування покриття. Дані висновки підтверджуються результатами дифузійного хромовання в стаціонарних і рухомих сумішах (табл. 4.3, 4.4) в залежності від вмісту вуглецю в сталі, температури та тривалості процесу.

Таблиця 4.3 – Вплив температури та вмісту вуглецю в сталі на інтенсивність хромування при $\tau = 3$ год.

Температура обробки, С		Товщина шару, мкм							
		Вміст вуглецю, %							
		0,1	0,2	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
I	950	42	30	18	0,6	0,7	22	20	18
	1000	70	50	37	24	24	43	41	37
	1050	94	76	52	45	45	56	54	48
II	950	18	4	10	12	15	14	11	5
	1000	24	7	16	18	22	22	17	13
	1050	36	23	26	28	29	28	27	22

Примітка: I - рухлива суміш; II - стаціонарна засипка

Таблиця 4.4 – Вплив тривалості процесу і вмісту вуглецю в сталі на інтенсивність хромування при температурі 1000 °С

Температура обробки, ° С		Товщина шару, мкм							
		Вміст вуглецю, %							
		0,1	0,2	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
I	950	62	54	41	42	43	41	38	37
	1000	80	71	48	47	50	50	48	42
	1050		76	56	57	60	59	54	51
II	950	16	6	9	16	23	24	23	12
	1000	25	14	15	26	26	27	26	20
	1050	32	22	21	26	29	30	29	25

Примітка: I - рухлива суміш; II - стаціонарна засипка

Розроблені склади КНС на основі вивчених закономірностей та з урахуванням термодинаміки хімічних реакцій, дозволили визначити максимальні температури 950...1100 °С, коли потужність дифузійного джерела максимальна. Такий інтервал обраний внаслідок того, що при температурі нижче 900 °С дифузійна активність насичуючих елементів практично дорівнює нулю, а при температурі вище 1100 °С значно

прискорюється зростання зерна більшості сталей, що призводить до погіршення механічних і експлуатаційних властивостей.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 4

1. Вперше вирішена сполучена нелінійна двовимірною задачею теорії ECD із застосуванням попередньо отриманих результатів рішення задачі теорії дифузії в нестационарному тепловому полі.

2. Визначені температурні поля при насиченні в КНС №1 дозволили встановити дві зони: зону прогрівання та зону теплового самозаймання. Площина температурного поля збільшується в залежності від температури самозаймання та максимальної температури. Ряд зростання температурного поля в залежності від насичуючого елемента наступний: титанування – ванадіювання – алітування – вольфрамівання – борування — молібденування. На загальну картину найбільший вплив мають максимальна температура (1130°C – 1150°C – 1170°C – 1190°C – 1200°C – 1220°C) і швидкість розповсюдження хвилі самозаймання.

3. Визначені температурні поля при насиченні в КНС №2 мають більшу зону прогрівання у порівнянні з КНС №1 за рахунок подвійного самозаймання. Так формується ряд зростання температурного поля в залежності від насичуючого елемента: борування – титанування – алітування – вольфрамівання – молібденування – ванадіювання. На загальну картину найбільший вплив мають максимальна температура (940°C – 950°C – 1020°C – 1020°C – 1070°C – 1200°C) і швидкість розповсюдження хвилі самозаймання.

4. Доказано, що велику частину часу самозаймання становить перша стадія прогрівання, впродовж якої створюється прогрітий шар, а швидкість хімічної реакції мала. Ця обставина дозволяє для розрахунку поля температури на першій стадії використовувати рішення для хімічно інертного тіла з відповідними початковими та граничними умовами.

5. Визначено, що стадія самозаймання в процесі нагрівання має набагато меншу тривалість. Тому на першій стадії речовина практично не розкладається, а на другій стадії реакція має нульовий порядок.

6. В результаті теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень встановлено, що товщина захисного шару на технічному залізі та сталі 45 для КНС №1 у 1,16 ... 1,23 рази, а для КНС №2 у 1,14 ... 1,22 рази перевищує розрахункову величину. Цю розбіжність можна пояснити тим, що сталь представляє залізо з кількістю домішок і кількістю дефектів кристалічної будови, що значно перевищують ці значення у порівнянні з чистим залізом.

7. Отримано залежності приведеної концентрації насичуючого елемента від безрозмірної координати s (y) для трьох перерізів, паралельних осі Oy ($x = 0$, $x = L/2$ і $x = L$, де L – довжина зразка), для моменту часу, коли реакційна шихта на поверхні зразка повністю згоріла, тобто хвиля ЕСД добігла до краю $x = L$.

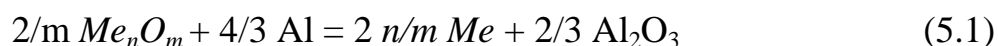
8. Доказано, що товщина дифузійного шару визначена експериментально у середньому для КНС №1 у 1,16...1,23 рази, а для КНС №2 у 1,14...1,22 рази перевищує отриману величину, розраховану виходячи із значення коефіцієнтів дифузії, які були взяті з літературних джерел. Цю розбіжність можна пояснити тим, що реальні сталі мають полікристалічну будову, а дифузія по міжкристалітним межах значно перевищує дифузію по тілу кристала. Крім того, сталь представляє залізо з кількістю домішок і кількістю дефектів кристалічної будови, що значно перевищують ці значення у порівнянні з чистим залізом.

РОЗДІЛ 5.

**МОДЕЛЮВАННЯ ФОРМУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ
ПОКРИТТІВ НА КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ І РОЗРОБКА
ЗНОСО-КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ НАСИЧУЮЧИХ
СЕРЕДОВИЩ**

5.1 Дослідження температурних характеристик процесів насичення

Для отримання композиційних насичуючих середовищ (КНС) в роботі використовували окисли алюмінію, хрому, ванадію, титану, молібдену, бору, вольфраму. Серед металотермічних процесів провідне місце займає алюмотермічне відновлення оксидів металів [295, 296], що протікає по реакції:

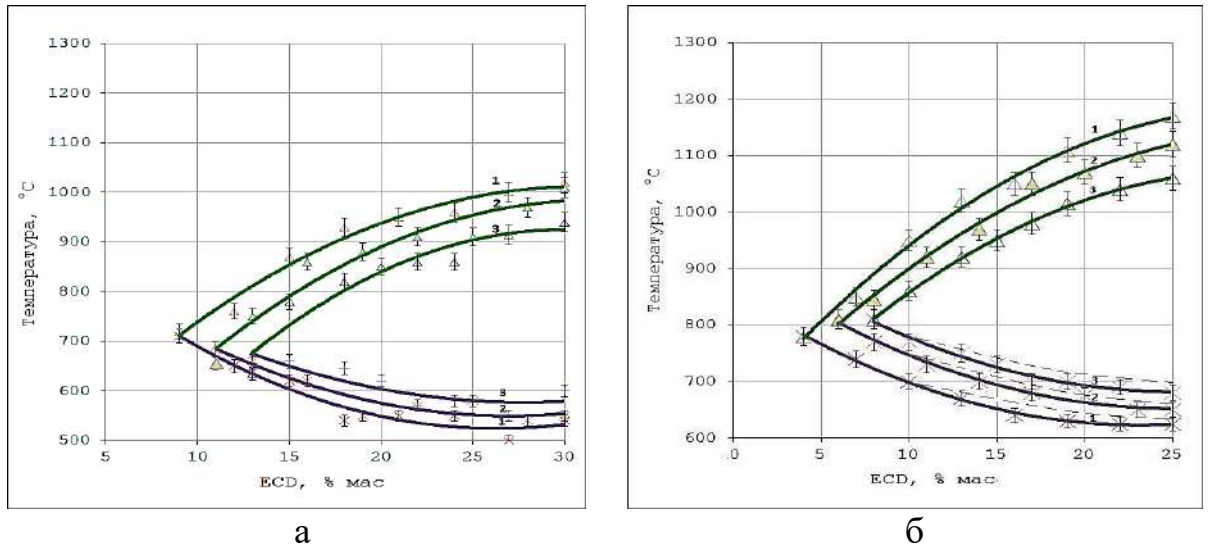


Більш висока спорідненість до кисню алюмінію характеризується величиною зміни ізобарного потенціалу реакції утворення окислу алюмінію. Чим більше різниця у величин ізобарних потенціалів утворення оксиду алюмінію та відновлюваного елемента (металу), тим більш повно та енергійно протікають реакції відновлення. Кількість алюмінію, необхідна для повного відновлення насичуючого елемента, можна розрахувати за формулою (5.1), якщо вважати, що реакція (5.1) проходить управа до кінця. Проте в реальних умовах це не так, оскільки реакція не йде до кінця і частина алюмінію залишається (якщо його кількість узята з розрахунку повного протікання реакції (5.1) та відбувається насичення двома елементами – відновлювачем і алюмінієм. Мимовільне протікання позапічного процесу без підведення тепла ззовні можливе лише у тому випадку, коли тепло екзотермічних реакцій, що виділяється при проплавленні певної порції шихти, виявляється достатнім для покриття теплових втрат і нагрівання рівної або більшої кількості шихти до температури початку реакції відновлення.

Внаслідок цього можливість мимовільного процесу позапічного відновлення оксидів металів алюмінієм визначається, окрім величини зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу при протіканні реакції (5.1), такими чинниками, як тепловий ефект алюмотермічного відновлення, теплоємність та теплопровідність шихтових матеріалів, теплообмін з довкіллям і т.д. Ступінь відновлення залежить від багатьох фізико-хімічних чинників, але основним є величина різниці ізобарного потенціалу утворення оксидів [296]. Температура проведення процесу з використанням КНС є одним з головних параметрів технології отримання захисних дифузійних шарів. Залежність температури самозаймання та максимальної температури (рис. 5.1) при алітуванні дозволили визначити технологічні температурні параметри при насиченні. Зменшення температури самозаймання спостерігається при використанні легуючих елементів, як інертних розріджувачів на стадії самозаймання. Збільшення максимальної температури відбувається завдяки екзотермічній взаємодії легуючих елементів. Однак таке збільшення відбувається лише в діапазоні, коли вміст легуючих елементів близький по стехіометрії до відновлюваного хрому. Аналогічні залежності температури самозаймання та максимальної температури були отримані при ванадіюванні (рис. 5.2), титануванні (рис. 5.3), молібденуванні (рис. 5.4), боруванні (рис. 5.5), вольфрамуванні (рис. 5.6).

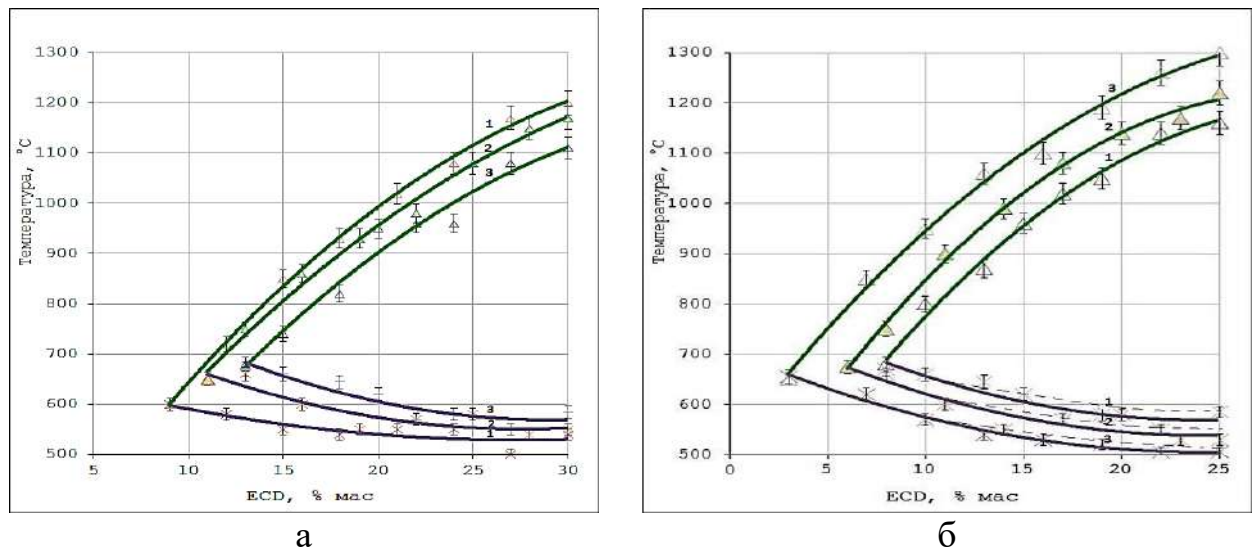
В результаті обробки отриманих експериментальних даних були отримані рівняння, що характеризують залежність температури самозаймання та максимальної температури від кількості ECD при формуванні дифузійних шарів. Алітування: з використанням КНС №1 (рис. 5.1): а – температура самозаймання: $y_1 = -0,6944x^2 + 55,774x + 155,54$; $y_2 = -0,5585x^2 + 49,539x + 188,99$; $y_3 = -0,6749x^2 + 54,662x + 78,915$; б – максимальна температура: $y_{m1} = 0,205x^2 - 11,21x + 682,2$; $y_{m2} = 0,397x^2 - 21,929x + 853,42$; $y_{m3} = 0,4394x^2 - 25,6x + 941,69$. КНС №2: а – температура самозаймання: $y_1 = -0,5886x^2 + 41,567x + 449,82$; $y_2 = -0,5137x^2 + 37,787x + 448,6$; $y_3 = -0,5623x^2 +$

$38,841x + 401,46$; б – максимальна температура: $y_{M1} = 0,4365x^2 - 24,563x + 968,63$; $y_{M2} = 0,4199x^2 - 25,198x + 1030,5$; $y_{M3} = 0,4212x^2 - 25,404x + 1065$.



× – температура самозаймання; Δ – максимальна температура
 а – КНС №1: 1 – 20% мас. Al; 2 – 15% мас. Al; 3 – 10% мас. Al;
 б – КНС №2: 1 – 25% мас. Al; 2 – 20% мас. Al; 3 – 15% мас. Al

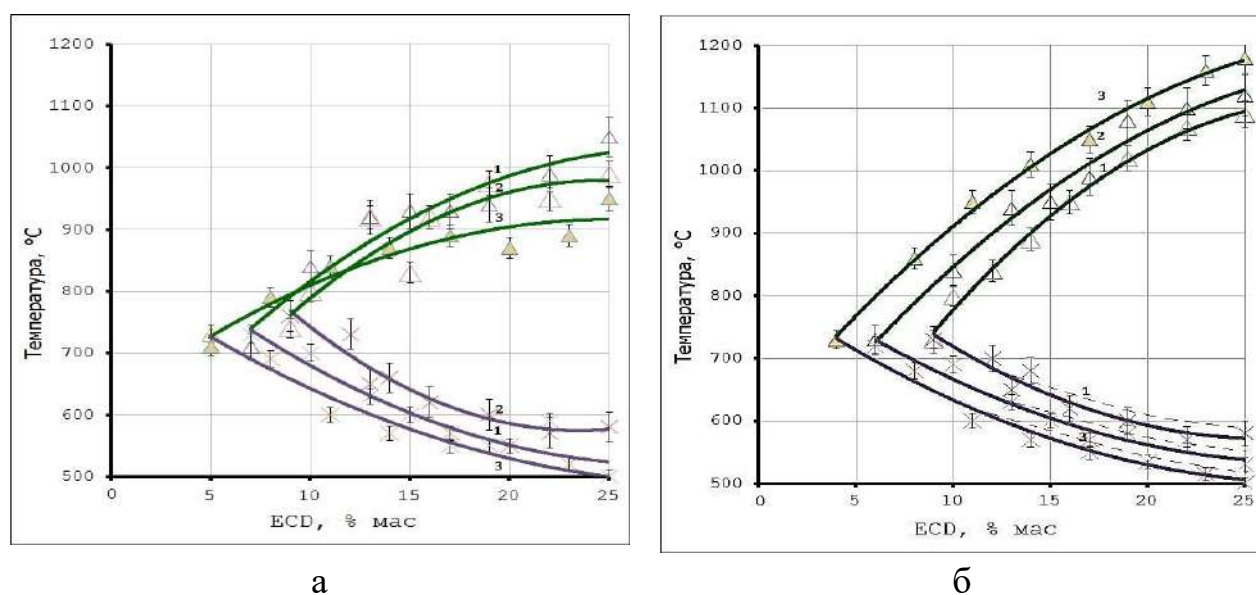
Рисунок 5.1 – Залежність температури самозаймання та максимальної температури при алітуванні



× – температура самозаймання; Δ – максимальна температура
 а – КНС №1: 1 – 20% мас. V; 2 – 25% мас. V; 3 – 35% мас. V;
 б – КНС №2 1 – 20% мас. V₂O₅; 2 – 25% мас. V₂O₅; 3 – 30% мас. V₂O₅

Рисунок 5.2 – Залежність температури самозаймання та максимальної температури при ванадіюванні

Ванадіювання КНС №1 (рис. 5.3): а – температура самозаймання: $y_1 = -0,4828x^2 + 34,583x + 430,77$; $y_2 = -0,4276x^2 + 34,099x + 378,73$; $y_3 = -0,4077x^2 + 35,113x + 317,25$; б – максимальна температура: $y_{M1} = 0,4931x^2 - 32,598x + 1057,7$; $y_{M2} = 0,5105x^2 - 29,302x + 957,1$; $y_{M3} = 0,4431x^2 - 26,369x + 903,51$.
 КНС №2: а – температура самозаймання: $y_1 = -0,9969x^2 + 70,857x - 62,479$; $y_2 = -1,0733x^2 + 72,237x + 6,1571$; $y_3 = -0,7774x^2 + 58,306x + 246,01$; б – максимальна температура: $y_{M1} = 0,4394x^2 - 25,6x + 941,69$; $y_{M2} = 0,4079x^2 - 23,863x + 887,4$; $y_{M3} = 0,3404x^2 - 19,952x + 797,41$.



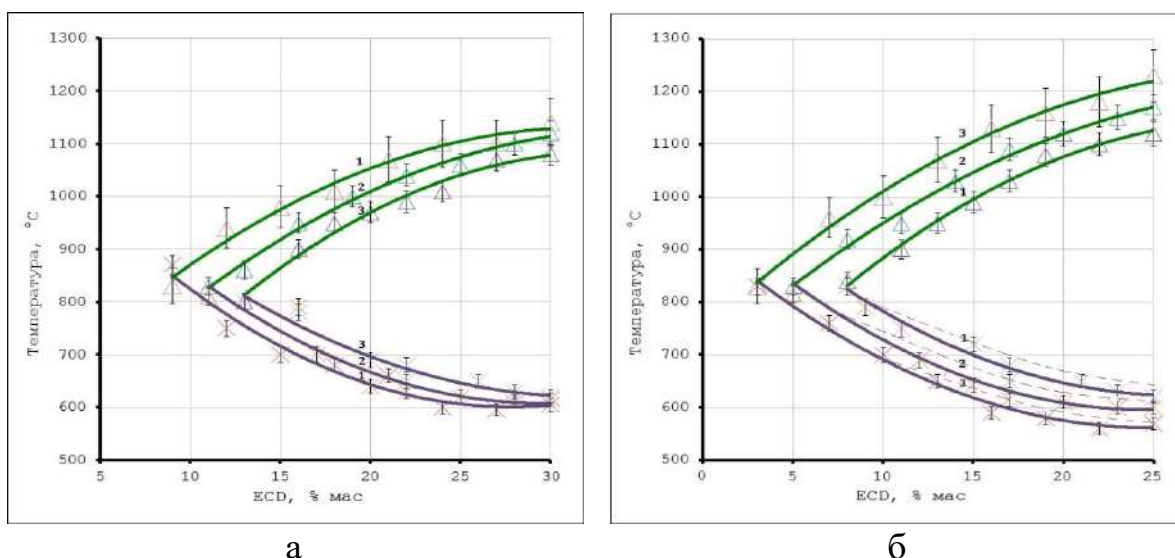
× – температура самозаймання; Δ – максимальна температура
 а – КНС №1: 1 – 10% мас. Ti; 2 – 15% мас. Ti; 3 – 20% мас. Ti;
 б – КНС №2: 1 – 10% мас. TiO₂; 2 – 15% мас. TiO₂; 3 – 20% мас. TiO₂

Рисунок 5.3 – Залежність температури самозаймання та максимальної температури при титануванні

Титанування [257, 258, 297] КНС №1 (рис. 5.3): а – температура самозаймання $y_1 = -0,6466x^2 + 42,986x + 316,75$; $y_2 = -0,8875x^2 + 52,631x + 199,37$; $y_3 = -0,4676x^2 + 28,16x + 492,52$; б – максимальна температура: $y_{M1} = 0,4931x^2 - 32,598x + 1057,7$; $y_{M2} = 0,9251x^2 - 52,642x + 1323,6$; $y_{M3} = 0,3623x^2 - 25,817x + 948,17$. КНС №2: а – температура самозаймання $y_1 = -0,8826x^2 + 60,847x + 63,62$; $y_2 = -0,5902x^2 + 45,416x + 298$; $y_3 = -0,5465x^2 + 42,292x + 399,85$;

б – максимальна температура: $y_{M1} = 0,5684x^2 - 35,347x + 1121,2$; $y_{M2} = 0,384x^2 - 25,842x + 967,75$; $y_{M3} = 0,3738x^2 - 25,306x + 928,94$.

Молібденування: КНС №1 (рис. 5.4): а – температура самозаймання $y_1 = -0,5357x^2 + 34,345x + 580,54$; $y_2 = -0,5214x^2 + 36,495x + 487,99$; $y_3 = -0,6752x^2 + 44,622x + 346,97$; б – максимальна температура: $y_{M1} = 0,7077x^2 - 39,306x + 1146,4$; $y_{M2} = 0,6462x^2 - 38,197x + 1172,1$; $y_{M3} = 0,5301x^2 - 33,905x + 1162,5$.
КНС №2: а – температура самозаймання: $y_1 = -0,6168x^2 + 43,832x + 365,71$; $y_2 = -0,4547x^2 + 35,117x + 526,08$; $y_3 = -0,4925x^2 + 36,077x + 80,51$; б – максимальна температура: $y_{M1} = 0,6022x^2 - 37,668x + 1212$; $y_{M2} = 0,6298x^2 - 37,172x + 1144,3$; $y_{M3} = 0,5813x^2 - 34,808x + 1082,1$.



а

б

× – температура самозаймання; Δ – максимальна температура

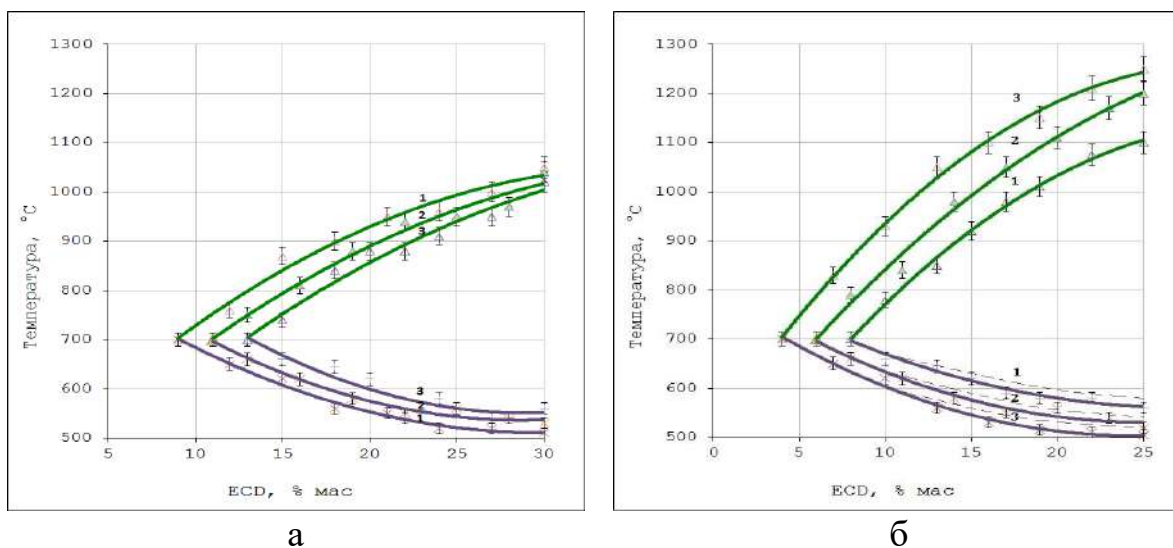
а – КНС №1: 1 – 25% мас. Мо; 2 – 3 мас. Мо; 3 – 35% мас. Мо;

б – КНС №2: 1 – 25% мас. МоО₃; 2 – 30% мас. МоО₃; 3 – 35% мас. МоО₃

Рисунок 5.4 – Залежність температури самозаймання та максимальної температури при молібденуванні

Борування: КНС №1 (рис. 5.5): а – температура самозаймання: $y_1 = -0,5886x^2 + 40,298x + 382,08$; $y_2 = -0,661x^2 + 43,04x + 292,76$; $y_3 = -0,7278x^2 + 46,616x + 196,59$; б – максимальна температура: $y_{M1} = 0,5093x^2 - 28,155x + 915,06$; $y_{M2} = 0,5093x^2 - 28,155x + 915,06$; $y_{M3} = 0,5888x^2 - 31,027x + 981,5$.
КНС №2: а – температура самозаймання: $y_1 = -0,776x^2 + 57,197x + 87,861$; $y_2 = -$

$0,5955x^2 + 50,808x + 213,88$; $y_3 = -0,8598x^2 + 59,167x + 241,31$ б – максимальна температура: $y_{M1} = 0,4581x^2 - 27,437x + 941,82$; $y_{M2} = 0,4581x^2 - 27,437x + 941,82$; $y_{M3} = 0,4894x^2 - 28,651x + 923,215$.



× – температура самозаймання; Δ – максимальна температура

а – КНС №1: 1 – 5% мас. В; 2 – 10% мас. В; 3 – 15% мас. В;

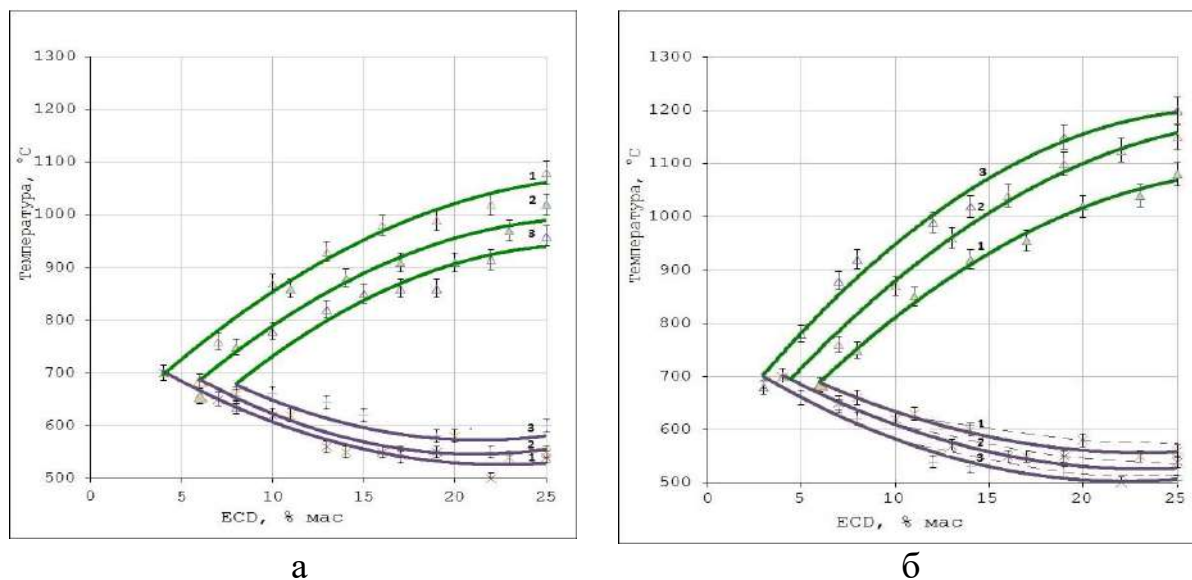
б – КНС №2: 1 – 10% мас. V_2O_3 ; 2 – 15% мас. V_2O_3 ; 3 – 20% мас. V_2O_3

Рисунок 5.5 – Залежність температури самозаймання та максимальної температури при боруванні

Дослідження температури самозаймання та максимальної температури (рис. 5.1–5.6) залежно від КНС, дозволило доказати, що зі збільшенням кількості інертної домішки настає момент, коли відбувається виродження теплової хвилі [257–259, 261, 297–301]. Так для КНС №1 вміст ECD становить (% мас.) при: алітуванні 9...13, ванадіюванні 4...8, титануванні 5...9, молібденуванні 8,5...13,5, боруванні 6,5...8,5, вольфрамуюванні 4...8. Для КНС №2 вміст ECD становить (% мас.) при: алітуванні 4...8, ванадіюванні 3...8, титануванні 4...8,5, молібденуванні 3...8, боруванні 4...8,5, вольфрамуюванні 3...6,5.

Вольфрамуювання: КНС №1: а – температура самозаймання: $y_1 = -0,4894x^2 + 32,817x + 591,79$; $y_2 = -0,5214x^2 + 36,495x + 487,99$; $y_3 = -0,6752x^2 + 44,622x + 346,97$; б – максимальна температура: $y_{M1} = 0,6845x^2 - 38,542x + 1140,8$; $y_{M2} = 0,6462x^2 - 38,197x + 1172,1$; $y_{M3} = 0,5301x^2 - 33,905x + 1162,5$.

КНС №2: а – температура самозаймання: $y_1 = -0,6937x^2 + 48,398x + 241,18$; $y_2 = -0,711x^2 + 50,526x + 281,82$; $y_3 = -0,837x^2 + 54,201x + 323,75$; б – максимальна температура: $y_{M1} = 0,445x^2 - 25,088x + 910,35$; $y_{M2} = 0,4762x^2 - 26,905x + 906,07$; $y_{M3} = 0,5328x^2 - 29,007x + 897,62$.



× – температура самозаймання; Δ – максимальна температура
 а – КНС №1: 1 – 25% мас. W; 2 – 30% мас. W; 3 – 35% мас. W; б – КНС №2: 1 – 25% мас. WO₃; 2 – 30% мас. WO₃; 3 – 35% мас. WO₃

Рисунок 5.6 – Залежність температури самозаймання та максимальної температури при вольфрамунні

Зменшення температури самозаймання спостерігається при використанні легуючих елементів, як інертних розріджувачів на стадії самозаймання. Збільшення максимальної температури відбувається завдяки наступній екзотермічній взаємодії легуючих елементів. Однак таке збільшення відбувається лише в діапазоні, коли вміст легуючих елементів близький по стехіометрії до відновлюваного хрому. Закономірно, що з збільшенням кількості ECD температура початку самозаймання зменшується, а максимальна температура підвищується. Збільшення вмісту бору, алюмінію, титану призводить до підвищення максимальної температури. Раціональним, з точки зору дослідження теплових характеристик процесу самозаймання КНС-шихт №1 є вміст (% мас.): алюмінію – 12, ванадію – 22, титану – 18,

молібдену – 32, бору – 12, вольфраму – 35. Встановлено, що початковий вміст компонентів в розглянутих порошкових КНС-шихтах також значно впливає на загальну картину самозаймання. Підвищення максимальної температури відбувається завдяки взаємодії легуючих елементів з ECD. Раціональним з точки зору дослідження теплових характеристик процесу самозаймання в оксидних КНС-шихтах №2 є вміст (% мас.): алюмінію – 25, хрому – 15, п'яти оксиду ванадію – 25, двооксиду титану – 20, триоксиду молібдену – 35, оксиду бору – 20, триоксиду вольфраму – 35. Аналогічним чином впливає на основні характеристики процесу теплового самозаймання (t_c і t_m) збільшення в шихті концентрації активної екзотермічної складової ECD і газотранспортного агенту. Використання оксидів насичуючих елементів призведе до вторинного підйому температури. Температура нагрівання КНС в результаті ECD реакції залежить від маси шихти та маси деталі, а також кількості теплоти, що виділилася в результаті реакції відновлення. При цьому слід враховувати, що остаточна температура відновлення залежить від інтервалу температур, в якому протікає сама реакція. Температури, що розвиваються при проходженні реакцій відновлення оксидів, у більшості випадків значно перевищують температури плавлення металів і сплавів. Для зниження температури в шихти КНС вводять "баластну" добавку, що поглинає частину теплоти реакції відновлення. Найбільш зручною і дешевою баластною добавкою є окисел алюмінію Al_2O_3 , або вже відпрацьована шихта [295, 296]. Необхідна кількість баластної добавки, що вводиться в суміш, знаходять з рівняння теплового балансу:

$$Q_{физ} + Q_{хим} = Q_c + Q_n, \quad (5.2)$$

де $Q_{физ}$ – тепловміст суміші при температурі ініціації реакції, ккал;

$Q_{хим}$ – теплота, що виділилася в процесі реакцій відновлення, ккал;

Q_c – теплота, що пішла на нагрівання шихти, ккал;

Q_n – теплові втрати, ккал.

У розгорнутому вигляді рівняння теплового балансу набуває наступного виду:

$$\left(m_{Me_{v_1}O_{z_1}}^I \Delta H_{Me_{v_1}O_{z_1}}^I + m_{Me_{v_2}O_{z_2}}^{II} \Delta H_{Me_{v_2}O_{z_2}}^{II} + \dots + m_{Me_{v_n}O_{z_n}}^N \Delta H_{Me_{v_n}O_{z_n}}^N\right)(1 - q_n) = (m_{Me}^I C_p'' + m_{Me}^{II} C_p'' + \dots + m_{Me}^N C_p'' + m_{Al_2O_3} C_p'' + m_{Me_{v_1}O_{z_2}}^I C_p'' + m_{Me_{v_1}O_{z_2}}^{II} C_p'' + m_{Me_{v_n}O_{z_n}}^N C_p'' + m_o C_p'')(T_2 - T_1), \quad (5.3)$$

де $m_{Me_{v_i}O_{z_i}}^i$ – маса оксиду, що бере участь в реакції відновлення, кг;

$m_{Me_{v_i}O_{z_i}}^i$ – маса оксиду, що не бере участь в реакції відновлення, кг;

m_{Me}^i – маса елементу, що утворюється в результаті відновлення, кг;

m_o – необхідна кількість баластної добавки, кг;

$\Delta H_{Me_{v_i}O_{z_i}}^i$ – тепловий ефект реакції відновлення $Me_{v_i}O_{z_i}$, ккал/кг;

C_p'' – середня теплоємність відповідного компонента суміші в інтервалі температур $T_1 - T_2$, ккал/(кг·град);

T_1 і T_2 – відповідно температури ініціації реакції відновлення та максимально допустима температура процесу, К;

q_n – коефіцієнт теплових втрат.

Коефіцієнт теплових втрат визначається з рівняння:

$$q_n = \frac{(T_M - T_2) \sum m_i C_{p_i}}{Q_n} = \frac{(T_M - T_2) \sum m_i C_{p_i}}{Q_{\text{физ}} + Q_{\text{хим}}}, \quad (5.4)$$

де T_M – температура закінчення реакції відновлення за відсутності теплових втрат і баластної добавки, К;

T_2 – фактична температура суміші в момент закінчення реакції, К;

$\sum m_i C_{p_i}$ – загальна теплоємність суміші в інтервалі температур $T_1 - T_2$, ккал/град;

Q_n – сумарна кількість теплоти процесу, ккал.

Максимальна температура ECD-реакції становить 2100 К. Співвідношення $Me_{v_n}O_{z_n}$ і Al знаходять по відповідних стехіометричних рівняннях реакцій відновлення з урахуванням міри відновлюваності оксидів. Ступінь відновлюваності оксидів хрому в ECD реакції знаходимо за величиною

ізобарного потенціалу її утворення. Відновлюваність оксидів починається з відновлення менш міцного оксиду Cr_2O_3 , а по мірі зниження його концентрації в суміші та вирівнювання міцності оксидів починається відновлення оксидів ванадію, титану, молібдену, бору, вольфраму. Середня температура ініціації реакції відновлення T_I складає $550\dots 700\text{ }^\circ\text{C}$ ($823\dots 923\text{ K}$). Середнє значення ізобарних потенціалів утворення Cr_2O_3 і TiO_2 в інтервалі температур $1173\dots 1373\text{ K}$ дорівнюють -126 і -153 ккал/моль O_2 , що відповідає ступеню відновлення 76 і $67,5\%$ відповідно. Кількість оксиду хрому і титану, що беруть участь в реакції відновлення:

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,76m''_{\text{Cr}_2\text{O}_3}, \quad (5.5)$$

$$m_{\text{TiO}_2} = 0,675m''_{\text{TiO}_2}, \quad (5.6)$$

де $m''_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ і m''_{TiO_2} – початковий вміст Cr_2O_3 і TiO_2 в суміші, % по масі.

Кількість алюмінію m_{Al} , що необхідна для відновлення $m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ і m_{TiO_2} , кількість хрому m_{Cr} , титану m_{Ti} , що утворились і окисли алюмінію $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ розраховуємо по відповідних стехіометричних рівняннях реакцій відновлення Cr_2O_3 і TiO_2 . Кількість окислу хрому та титану, що не беруть участі в реакції:

$$m'_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = m''_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}, \quad (5.7)$$

$$m'_{\text{TiO}_2} = m''_{\text{TiO}_2} - m_{\text{TiO}_2}. \quad (5.8)$$

У разі відновлення оксидів двох елементів рівняння (5.8) δH приймає вид:

$$\delta H = \frac{x\delta H'_1 + y\delta H'_2}{100}, \quad (5.9)$$

де x і y – вміст Cr_2O_3 і TiO_2 в суміші, % по масі;

$\delta H'_1$ і $\delta H'_2$ – питомий тепловий ефект утворення Cr_2O_3 і TiO_2 , ккал/г·атом.

При проведенні процесу з використанням КНС №2 нагрівання продуктів реакції від температури ініціації T_I до максимальної температури

суміші T_2 здійснюється переважно за рахунок теплоти, що виділилася в процесі реакції (Q_{xim}). Теплові втрати при проведенні процесу складають:

$$Q_{II} = [m_{Cr_2O_3} \Delta H_{Cr_2O_3} + m_{TiO_2} \Delta H_{TiO_2}] \cdot q_{II}, \quad (5.10)$$

де $\Delta H_{Cr_2O_3}$ і ΔH_{TiO_2} – теплові ефекти реакцій відновлення Cr_2O_3 і TiO_2 відповідно, ккал/кг;

q_{II} – коефіцієнт теплових втрат.

З урахуванням сказаного рівняння теплового балансу реакції спільного відновлення Cr_2O_3 і TiO_2 в розгорнутому виді набуває наступної форми:

$$\begin{aligned} [m_{Cr_2O_3} \Delta H_{Cr_2O_3} + m_{TiO_2} \Delta H_{TiO_2}] [1 - q_{II}] = [m_{Cr} C_p'' + m_{TTo}'' + \sum m_{Al_2O_3} C_p'' + \\ + m_{Cr_2O_3} C_p'' + m_{TiO_2} C_p'' + m_{\phi} C_p''] [T_2 - T_1] \end{aligned} \quad (5.11)$$

де C_p'' – середні теплоємності при відповідному компоненті суміші в інтервалі температур 1273–1673 К, ккал/(кг·град);

m_{ϕ} – кількість баластної добавки, кг.

Коефіцієнт теплових втрат визначений з рівняння:

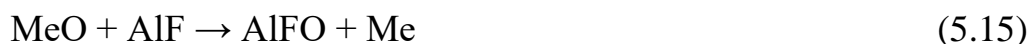
$$\begin{aligned} q_{II} = \frac{[T_{np} - T_2] [m_{Cr} C_p'' + m_{Ti} C_p'' + \sum m_{Al_2O_3} C_p'' + m_{Cr_2O_3} C_p'' + \\ + m_{TiO_2} C_p'' + m_{\phi} C_p'']]}{m_{Cr_2O_3} \Delta H_{Cr_2O_3} + m_{TiO_2} \Delta H_{TiO_2} + [m_{Cr_2O_3} C_p'' + \\ + m_{TiO_2} C_p'' + m_{\phi} C_p'']] \rightarrow \\ \rightarrow \frac{m_{TiO_2} C_p'' + m_{\phi} C_p''}{m_{TiO_2} C_p'' + \sum m_{Al} C_p' + m_{\phi} C_p'} \cdot T_1, \end{aligned} \quad (5.12)$$

де C_p' – середні теплоємності при відповідному компоненті суміші в інтервалі температур 298...1673 К, ккал/(кг·град).

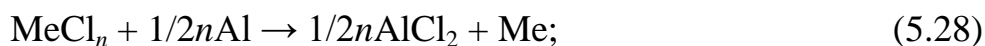
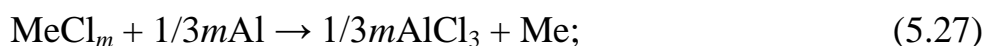
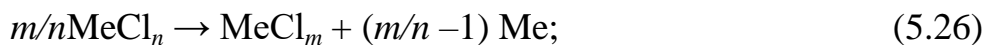
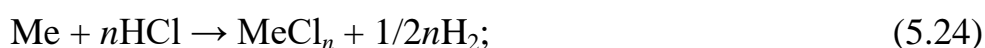
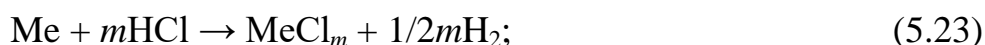
Спільне рішення рівнянь (5.11) і (5.12) дає значення q_{II} для температур 1373, 1473, 1573 і 1673 К, що дорівнює відповідно 0,69; 0,58; 0,48 і 0,39. Середнє значення в інтервалі температур 1373...1673 К складе 0,52. Для зниження температури реакції спільного відновлення Cr_2O_3 і TiO_2 для 1373, 1473, 1573 і 1673 К необхідно вводити в суміш відповідно до 74, 64, 56 і 46% баластної добавки Al_2O_3 . У якості ГТА процесу насичення використовували

I_2 , NH_4Cl , NH_4I , AlF_3 , NH_4F . Вибір того або іншого активатора залежить від термічності композиційного насичуючого середовища.

При насиченні з використанням КНС рекомендується використовувати малолеткі галогеніди [265, 302–306], наприклад AlF_3 , NaF , I_2 . В цьому випадку утворення активних атомів насичуючих елементів можливе завдяки протіканню в шихті наступних (для випадку застосування AlF_3) реакцій:

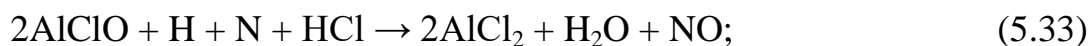


При використанні NH_4Cl в композиційному насичуючому середовищі можливе протікання наступних реакцій ($m > n$):



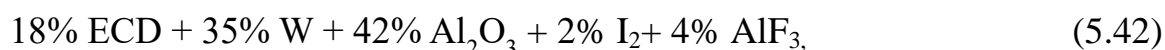
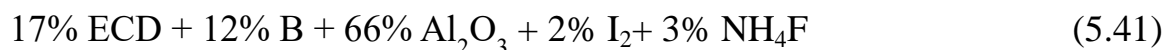
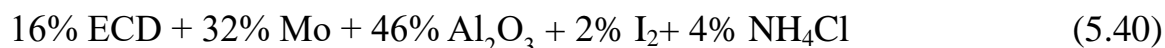
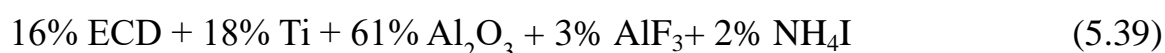
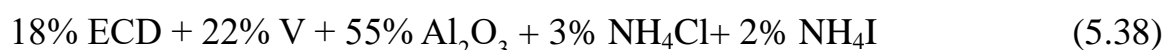
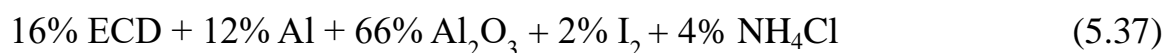
При дифузійному насиченні введення в КНС-шихту газотранспортного агента, за відсутності баластної добавки, сприяє різкому (на 300...400 °С) зниженню температури ініціації реакцій відновлення. Відмічену особливість можна пояснити активізацією поверхні відновника внаслідок взаємодії продуктів розкладання активатора з окисною плівкою на алюмінії по

наступних реакціях (розрахунок проводили у припущенні, що ΔH^0 і ΔS^0 не змінюються з температурою):

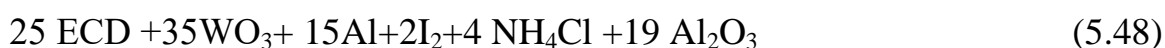
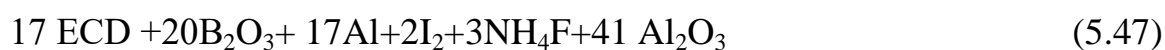
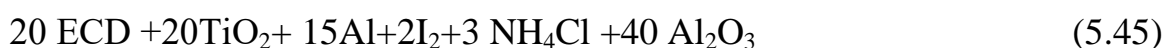
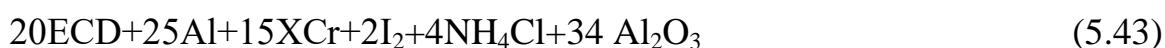


В результаті розрахунків складів насичуючих шихт, з використанням рівнянь теплового балансу КНС–систем, для проведення процесу дифузійного насичення, можна рекомендувати наступні склади КНС:

для безоксидних систем (% мас.):



для оксидних систем (% мас.):



Величина теплового ефекту (табл. 5.1) реакцій відновлення оксидів металів, що протікають відповідно до рівняння (5.2), визначалась, згідно із законом Гесса, різницею теплоти утворення глинозему Al_2O_3 і

відновлюваного оксиду Me_nO_m , взятих у стехіометричних співвідношеннях для композиційних насичуючих середовищ і шлакових фаз.

Таблиця 5.1 – Тепловий ефект утворення та відновлення оксидів металів при виплавці феросплавів [295] і при проведенні насичення в КНС

кДж/моль O_2

Оксиди	Теплота утворення	Теплота відновлення	Теплота утворення в КНС	Теплота відновлення в КНС
Al_2O_3	$-1117,5 \pm 8,4$	–	$-1035,5 \pm 5,4$	
Cr_2O_3	$-767,0 \pm 0,8$	$-360,5 \pm 9,2$	$-712,0 \pm 0,7$	$-324,4 \pm 6,5$
V_2O_3	$-853,3 \pm 1,2$	$-264,2 \pm 9,6$	$-826,4 \pm 1,5$	$-227,2 \pm 7,5$
MoO_3	$-497,0 \pm 0,4$	$-620,5 \pm 8,8$	$-453,0 \pm 0,5$	$-605,5 \pm 7,5$
TiO_2	$-945,0 \pm 6,3$	$-172,5 \pm 14,7$	$-915,0 \pm 6,5$	$-157,5 \pm 14,5$
WO_3	$-558,5 \pm 0,4$	$-559,0 \pm 8,8$	$-528,5 \pm 0,5$	$-534,8 \pm 7,5$
V_2O_5	$-624,7 \pm 8,4$	$-492,8 \pm 16,8$	$-615,7 \pm 7,5$	$-453,8 \pm 10,5$

На відміну від теплового ефекту утворення та відновлення оксидів металів для алюмінотермії феросплавів і лігатур, він більший у порівнянні з КНС, за рахунок значних теплових втрат при отриманні зливка металу. Таким чином при відновленні різних оксидів, тепловий ефект реакції (5.1) може змінюватись в дуже широких межах, проте більшість подібних реакцій є екзотермічними з тепловим ефектом для феросплавів і лігатур 260...620 кДж/моль O_2 , а для КНС: 227...605 кДж/моль O_2 .

Розрахунок адіабатичних температур [307] для різних елементів проведено в припущенні адіабатичності процесу (відсутності тепловтрат із зони реакції) для випадку повного перетворення реагентів. Процеси, що призводять до неповноти перетворення, дисоціація продуктів реакції або не догорання початкових речовин – також були закладені в термодинамічну модель розрахунку. Основною умовою для визначення $T_{ад}$ є рівність ентальпій початкових речовин при температурі T_0 і кінцевих продуктів при температурі $T_{ад}$. Воно означає, що все тепло, виділилося при реакції. Далі

воно використовується на нагрівання продуктів горіння та може бути представлено у вигляді:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ax}) - H(T_0)]_i = Q \quad (5.49)$$

де T_{ad} – адіабатична температура горіння;

T_0 – початкова температура;

Q – тепловий ефект реакції.

Знак $\sum_{i=1}^n$ показує, що підсумовування ведеться по усіх продуктах реакції. Термодинамічні співвідношення для деяких найбільш поширених продуктів свідчать, про необхідність врахування зміни ентальпії усіх кінцевих продуктів [307]. Результати розрахунків (табл. 5.2) адіабатичних температур для КНС, при нестационарних температурних умовах отримання дифузійних шарів, дозволяють корегувати температуру процесу за рахунок баластної домішки оксиду алюмінія (Al_2O_3), яка поглинає частину теплоти реакцій відновлення.

Таблиця 5.2 – Результати розрахунків адіабатичних температур для КНС при нестационарних температурних умовах

№	Склад КНС	T_{ad} , К
1	16% ECD + 12% Al + 66% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl	1103
2	16% ECD + 10% Al + 68% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl	1053
3	16% ECD + 15% Al + 63% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl	1163
4	16% ECD + 20% Al + 58% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl	1233
5	18% ECD + 22% V + 55% Al_2O_3 + 3% NH_4Cl + 2% NH_4I	1388
6	18% ECD + 20% V + 57% Al_2O_3 + 3% NH_4Cl + 2% NH_4I	1403
7	18% ECD + 25% V + 58% Al_2O_3 + 3% NH_4Cl + 2% NH_4I	1363
8	18% ECD + 35% V + 68% Al_2O_3 + 3% NH_4Cl + 2% NH_4I	1030
9	16% ECD + 18% Ti + 61% Al_2O_3 + 3% AlF_3 + 2% NH_4I	1303
10	16% ECD + 10% Ti + 69% Al_2O_3 + 3% AlF_3 + 2% NH_4I	1263
11	16% ECD + 15% Ti + 64% Al_2O_3 + 3% AlF_3 + 2% NH_4I	1273
12	16% ECD + 20% Ti + 63% Al_2O_3 + 3% AlF_3 + 2% NH_4I	1203
13	16% ECD + 32% Mo + 46% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl	1228

Продовження табл. 5.2

14	16% ECD + 25% Mo + 53% Al ₂ O ₃ + 2% I ₂ + 4% NH ₄ Cl	1323
15	16% ECD + 30% Mo + 48% Al ₂ O ₃ + 2% I ₂ + 4% NH ₄ Cl	1253
16	16% ECD + 35% Mo + 49% Al ₂ O ₃ + 2% I ₂ + 4% NH ₄ Cl	1203
17	17% ECD + 12% B + 66% Al ₂ O ₃ + 2% I ₂ + 3% NH ₄ F	1138
18	17% ECD + 5% B + 73% Al ₂ O ₃ + 2% I ₂ + 3% NH ₄ F	1223
19	17% ECD + 10% B + 68% Al ₂ O ₃ + 2% I ₂ + 3% NH ₄ F	1153
20	17% ECD + 15% B + 69% Al ₂ O ₃ + 2% I ₂ + 3% NH ₄ F	1103
21	18% ECD + 35% W + 42% Al ₂ O ₃ + 2% I ₂ + 4% AlF ₃	1213
22	18% ECD + 25% W + 52% Al ₂ O ₃ + 2% I ₂ + 4% AlF ₃	1303
23	18% ECD + 30% W + 47% Al ₂ O ₃ + 2% I ₂ + 4% AlF ₃	1233
24	20ECD+25Al+15XCr+2I ₂ +4NH ₄ Cl+34 Al ₂ O ₃	1553
25	20ECD+20Al+15XCr+2I ₂ +4NH ₄ Cl+39 Al ₂ O ₃	1483
26	20ECD+15Al+15XCr+2I ₂ +4NH ₄ Cl+44 Al ₂ O ₃	1413
27	22 ECD +25V ₂ O ₅ + 15Al+2NH ₄ I+3NH ₄ Cl+28 Al ₂ O ₃	1473
28	22 ECD +20V ₂ O ₅ + 15Al+2NH ₄ I+3NH ₄ Cl+38 Al ₂ O ₃	1563
29	22 ECD +30V ₂ O ₅ + 15Al+2NH ₄ I+3NH ₄ Cl+28 Al ₂ O ₃	1673
30	20 ECD +20TiO ₂ + 15Al+2I ₂ +3 NH ₄ Cl +40 Al ₂ O ₃	1583
31	20 ECD +15TiO ₂ + 15Al+2I ₂ +3 NH ₄ Cl +45 Al ₂ O ₃	1503
32	20 ECD +10TiO ₂ + 15Al+2I ₂ +3 NH ₄ Cl +50 Al ₂ O ₃	1473
33	23 ECD +35MoO ₃ + 15Al+2I ₂ +4 NH ₄ Cl+21 Al ₂ O ₃	1473
34	23 ECD +25MoO ₃ + 15Al+2I ₂ +4 NH ₄ Cl +31 Al ₂ O ₃	1423
35	23 ECD +20MoO ₃ + 15Al+2I ₂ +4 NH ₄ Cl +36 Al ₂ O ₃	1373
36	17 ECD +20B ₂ O ₃ + 17Al+2I ₂ +3NH ₄ F+41 Al ₂ O ₃	1423
37	17 ECD +25B ₂ O ₃ + 17Al+2I ₂ +3NH ₄ F+36 Al ₂ O ₃	1353
38	17 ECD +30B ₂ O ₃ + 17Al+2I ₂ +3NH ₄ F+31 Al ₂ O ₃	1273
39	17 ECD +35B ₂ O ₃ + 17Al+2I ₂ +3NH ₄ F+26 Al ₂ O ₃	1573
40	25 ECD +35WO ₃ + 15Al+2I ₂ +4 NH ₄ Cl +19 Al ₂ O ₃	1523
41	25 ECD +10WO ₃ + 15Al+2I ₂ +4 NH ₄ Cl + 44Al ₂ O ₃	1433
42	25 ECD +15WO ₃ + 15Al+2I ₂ +4 NH ₄ Cl +39 Al ₂ O ₃	1103
43	25 ECD +20WO ₃ + 15Al+2I ₂ +4 NH ₄ Cl +34Al ₂ O ₃	1053

Аналіз наявних в літературі термодинамічних даних [307], залежностей теплоємностей від температури з'єднань типу: Me_mX_n (де X = B, Si, C, N, S), показує, що найбільше публікацій присвячено карбідам. Менше вивчені борид і нітрид. У разі карбідів і нітридів експерименти проводили до температур 2000...2500 К.

При проведенні розрахунків користувалися табульованими залежностями H_m-H_{298} від температури, які приведені в [307], а також графічними залежностями з довідників [308–312].

5.2 Фізико-хімічні моделі отримання захисних покриттів в композиційних насичуючих середовищах

Фізико-хімічна модель формування алітованих дифузійних шарів. Аналіз реакцій, що протікають при отриманні дифузійних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ на сталях, а також результатів експериментів і металографічних досліджень дозволяють запропонувати схему формування захисних покриттів на сталі 45.

Формування дифузійних шарів в системі Fe–Cr–Al на сталі 45, отриманих з використанням КНС:

Система №1: 16% ECD + 12% Al + 66% Al₂O₃ + 2% I₂ + 4% NH₄Cl;

Система №2: 20% ECD + 25% Al + 15% Cr + 34% Al₂O₃ + 2% I₂ + 4% NH₄Cl

(табл. 5.3) включає п'ять стадій:

На 1 стадії в результаті нагрівання шихти відбувається нагрівання деталей, що знаходяться в ній. З підвищенням температури згідно термодинамічного моделювання починається розпад газотранспортних агентів NH₄Cl, I₂, з утворенням H, Cl, I₂, NH₃. В шихті виділяється газова фаза. На першій стадії захисне покриття не формується.

На 2 стадії відбувається відновлення енергетичної складової (ECD) для алітування, утворюється газова фаза, яка містить сполуки з хімічними елементами I, I₂, I₃, H, H₂, H₃, Cl₂, Cl₃ (система №1) і H, H₂, Cl, Cl₂, Cl₃, I, I₂, I₃, O, OH (система №2). Зі збільшенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів, це підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення легованих дифузійних покриттів. Також кількість продуктів в газоподібній фазі зростає і виділяються конденсовані продукти. Характерно, що в області температур 700...1500 К відбувається розпад

продуктів реакції, що підтверджує появу продуктів розкладання та різке збільшення кількості молей газу.

На 3 стадії – стадії початку формування дифузійного шару починає формуватись α -фаза, легована хромом і алюмінієм.

На 4 стадії – стадії ізотермічної витримки відбувається формування постійного дифузійного потоку, коли утворюються активні атоми алюмінію, хрому, утворюючи тв. розчин цих елементів у α -Fe. Також утворюються фази: $(Cr,Al,Fe)_{23}C_6$, $(Fe,Cr)_7C_3$, Fe_3Al , Fe_2Al_5 . При збільшенні ізотермічної витримки відбувається збільшення товщини захисного покриття 3...90.

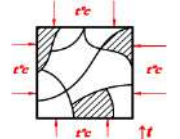
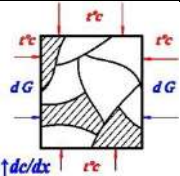
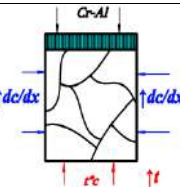
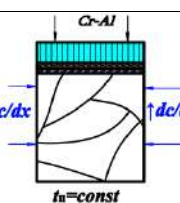
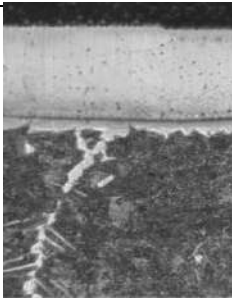
На 5 стадії – стадії завершення процесу формування дифузійного шару за рахунок зменшення температури відбувається зниження швидкості формування легованого алітованого покриття. На сталях формуються дифузійні шари, отримані з використанням КНС. Так на сталі 45 формуються фази: тв. розчин алюмінію і хрому в α -залізі, $(Cr,Al,Fe)_{23}C_6$, $(Fe,Cr)_7C_3$, Fe_3Al , Fe_2Al_5 . Товщина дифузійного шару складає 90...100 мкм.

Аналогічні стадії характерні при отриманні ванадієвих (табл. 5.4), титанових (табл. 5.5), молібденових (табл. 5.6), борованих (табл. 5.7) і вольфрамових (табл. 5.8) покриттів.

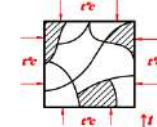
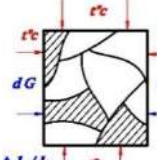
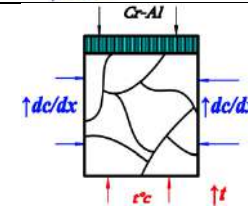
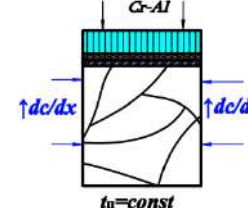

5.3. Розробка раціональних зносо-корозійностійких композиційних насичуючих середовищ

Розробка зносостійких покриттів, з використанням безоксидних композиційних насичуючих середовищ. Характеристикою зносу ΔI служить зміна маси зразка, виготовленого зі сталі 45, на якому отримано покриття при $t_{\text{п}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ і $\tau_{\text{в}} = 150 \text{ хв}$. Вибір раціонального складу шихти для проведення процесу насичення в умовах теплового самозаймання проводиться на підставі результатів досліджень теплової кінетики ECD-процесу, мікротвердості, залишкових напружень та мікрокрихкості [225, 254, 297, 321–324].

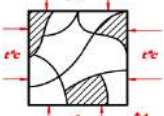
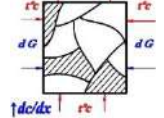
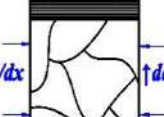
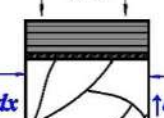
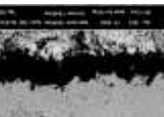
Таблиця 5.3 – Стадії формування дифузійного шару в системі Fe-Cr-Al з використанням КНС на сталі 45

Етапи процесу	Схема формування	Склад насичуючого середовища	Фазовий склад ДШ	Товщина ДШ
1. Нагрівання $t \uparrow$		H, Cl, I ₂ , NH ₃		
2. Відновлення ECD $d_c / t \quad d_x \uparrow$		Система №1: I, I ₂ , I ₃ , H, H ₂ , H ₃ , Cl ₂ , Cl ₃ Система №2: H, H ₂ , Cl, Cl ₂ , Cl ₃ , I, I ₂ , I ₃ , O, OH		
3. Початок формування дифузійного шару		Система №1: AlH, AlH ₂ , AlH ₃ , AlCl, AlCl ₂ , AlOCl, AlOCl ₂ , AlHCl, AlI, AlI ₂ , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrOCl, CrI, CrI ₂ , CrI ₃ Система №2: AlH, AlH ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , AlHCl, AlH ₂ Cl, AlHCl ₂ , AlI, AlI ₂ , AlI ₃ , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrOCl, CrI, CrI ₂ , CrI ₃	α -фаза Cr, Ar	1–3
4. Ізотермічна витримка		Система №1: AlH, AlH ₂ , AlH ₃ , AlCl, AlCl ₂ , AlOCl, AlOCl ₂ , AlHCl, AlI, AlI ₂ , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrOCl, CrI, CrI ₂ , CrI ₃ Система №2: AlH, AlH ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , AlHCl, AlH ₂ Cl, AlHCl ₂ , AlI, AlI ₂ , AlI ₃ , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrOCl, CrI, CrI ₂ , CrI ₃	Тв.р-р Al і Cr в α -Fe, (CrAlFe) ₂₃ C ₆ , (FeCr) ₇ C ₃ , Fe ₃ Al, Fe ₂ Al ₅	3–90
5. Завершення процесу формування дифузійного шару		Система №1: AlH, AlH ₂ , AlH ₃ , AlCl, AlCl ₂ , AlOCl, AlOCl ₂ , AlHCl, AlI, AlI ₂ , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrOCl, CrI, CrI ₂ , CrI ₃ Система №2: AlH, AlH ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , AlHCl, AlH ₂ Cl, AlHCl ₂ , AlI, AlI ₂ , AlI ₃ , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrOCl, CrI, CrI ₂ , CrI ₃	Тв.р-р Al і Cr в α -Fe, (CrAlFe) ₂₃ C ₆ , (FeCr) ₇ C ₃ , Fe ₃ Al, Fe ₂ Al ₅	90–100

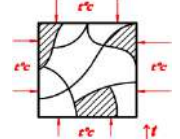
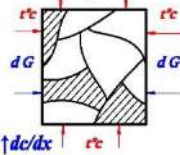
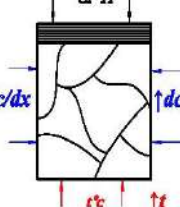
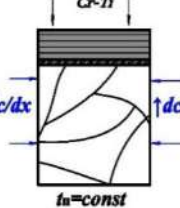

Таблиця 5.4 – Стадії формування дифузійного шару в системі Fe-Cr-V з використанням КНС на сталі 45

Етапи процесу	Схема формування	Склад насичуючого середовища	Фазовий склад ДШ	Товщина ДШ
1. Нагрівання $t \uparrow$		H, Cl, I ₂ , NH ₃		
2. Відновлення ECD $\frac{d_c}{t d_x} \uparrow$		Система №1: H, H ₂ , OH, Cl, Cl ₂ , Cl ₃ , Cl ₆ , 2Cl Система №2: H, H ₂ , Cl, Cl ₂ , Cl ₃ , I, I ₂ , I ₃		
3. Початок формування дифузійного шару		Система №1: AlH, AlH ₂ , AlOH, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , AlHCl, AlH ₂ Cl, AlOHCl ₂ , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrOCl, CrOCl ₂ , VO, VCl, VCl ₂ , VCl ₃ , VCl ₄ Система №2: AlH, AlH ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , AlHCl, AlH ₂ Cl, AlHCl ₂ , AlI, AlI ₂ , AlI ₃ , CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrCl ₃ , VCl, VCl ₂ , VCl ₃	α -тв. розчин V в Fe	1 – 2
4. Ізотермічна витримка		Система №1: AlH, AlH ₂ , AlOH, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , AlHCl, AlH ₂ Cl, AlOHCl ₂ , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrOCl, CrOCl ₂ , VO, VCl, VCl ₂ , VCl ₃ , VCl ₄ Система №2: AlH, AlH ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , AlHCl, AlH ₂ Cl, AlHCl ₂ , AlI, AlI ₂ , AlI ₃ , CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrCl ₃ , VCl, VCl ₂ , VCl ₃	α -тв. p-n V, Cr і Al в Fe (Fe,Cr) ₂₃ C ₆ , VC	22 – 80
5. Завершення процесу формування дифузійного шару		Система №1: AlH, AlH ₂ , AlOH, AlCl ₂ , AlCl ₃ , Al ₂ Cl ₆ , AlHCl, AlH ₂ Cl, AlOHCl ₂ , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrOCl, CrOCl ₂ , VO, VCl, VCl ₂ , VCl ₃ , VCl ₄ Система №2: AlH, AlH ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , AlHCl, AlH ₂ Cl, AlHCl ₂ , AlI, AlI ₂ , AlI ₃ , CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrCl ₃ , CrCl ₃ , VCl, VCl ₂ , VCl ₃	α -тв. p-n V, Cr і Al в Fe (Fe,Cr) ₂₃ C ₆ , VC	75 – 85

Таблиця 5.5 – Стадії формування дифузійного шару в системі Fe–Cr–Ti з використанням КНС на сталі 45

Етапи процесу	Схема формування	Склад насичуючого середовища	Фазовий склад ДШ	Товщина ДШ
1. Нагрівання $t \uparrow$		$\text{NH}_3, \text{H}, \text{HF}, \text{I}, \text{F}$		
2. Відновлення ЕС $d_c/t \uparrow$		Система №1: $\text{O}_3, \text{H}_2, \text{H}_3, \text{N}, \text{F}, \text{F}_2, \text{F}_3, \text{I}, \text{I}_2, \text{I}_3$ Система №2: $\text{H}, \text{H}_2, \text{H}_3, \text{Cl}, \text{Cl}_2, \text{Cl}_3, \text{I}, \text{I}_2, \text{I}_3$		
3. Початок формування дифузійного шару		Система №1: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlH}_3, \text{AlF}, \text{AlF}_2, \text{AlOF}, \text{AlHF}, \text{AlOHF}_2, \text{CrO}, \text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrF}, \text{CrF}_2, \text{CrF}_3, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{VO}, \text{TiF}, \text{TiF}_2, \text{TiF}_3, \text{TiF}_4, \text{TiOF}, \text{TOiF}_2, \text{TiI}, \text{TiI}_2, \text{TiI}_4, \text{TiOH}$ Система №2: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlH}_3, \text{AlCl}, \text{AlCl}_2, \text{AlCl}_3, \text{AlHCl}, \text{AlH}_2\text{Cl}, \text{AlI}, \text{AlI}_2, \text{AlI}_3, \text{CrCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{TiCl}, \text{TiCl}_2, \text{TiOCl}, \text{TiOCl}_2, \text{TiI}, \text{TiI}_2, \text{TiI}_3$	Формується α -фаза, легована $\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Al}, (\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6, \text{TiAl}_3$	1 – 5
4. Ізотермічна витримка		Система №1: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlH}_3, \text{AlF}, \text{AlF}_2, \text{AlOF}, \text{AlHF}, \text{AlOHF}_2, \text{CrO}, \text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrF}, \text{CrF}_2, \text{CrF}_3, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{VO}, \text{TiF}, \text{TiF}_2, \text{TiF}_3, \text{TiF}_4, \text{TiOF}, \text{TOiF}_2, \text{TiI}, \text{TiI}_2, \text{TiI}_4, \text{TiOH}$ Система №2: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlH}_3, \text{AlCl}, \text{AlCl}_2, \text{AlCl}_3, \text{AlHCl}, \text{AlH}_2\text{Cl}, \text{AlI}, \text{AlI}_2, \text{AlI}_3, \text{CrCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{TiCl}, \text{TiCl}_2, \text{TiOCl}, \text{TiOCl}_2, \text{TiI}, \text{TiI}_2, \text{TiI}_3$	$\text{Ti}_3\text{Al}, \text{TiAl}, \text{Cr}_2\text{Ti}, (\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6, \text{Ti}_3\text{Al}, \alpha$ -тв. розчин $\text{Ti}, \text{Al}, \text{Cr}$ в α -Fe, Ti_2Al_5 , легований Ti з включеннями TiAl, FeAl і Fe_3Al .	5 – 65
5. Завершення процесу формування дифузійного шару		Система №1: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlH}_3, \text{AlF}, \text{AlF}_2, \text{AlOF}, \text{AlHF}, \text{AlOHF}_2, \text{CrO}, \text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrF}, \text{CrF}_2, \text{CrF}_3, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{VO}, \text{TiF}, \text{TiF}_2, \text{TiF}_3, \text{TiF}_4, \text{TiOF}, \text{TOiF}_2, \text{TiI}, \text{TiI}_2, \text{TiI}_4, \text{TiOH}$ Система №2: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlH}_3, \text{AlCl}, \text{AlCl}_2, \text{AlCl}_3, \text{AlHCl}, \text{AlH}_2\text{Cl}, \text{AlI}, \text{AlI}_2, \text{AlI}_3, \text{CrCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{TiCl}, \text{TiCl}_2, \text{TiOCl}, \text{TiOCl}_2, \text{TiI}, \text{TiI}_2, \text{TiI}_3$	$\text{Ti}_3\text{Al}, \text{TiAl}, \text{Cr}_2\text{Ti}, (\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6, \text{Ti}_3\text{Al}, \alpha$ -тв. розчин $\text{Ti}, \text{Al}, \text{Cr}$ в α -Fe, Ti_2Al_5 , легований Ti з включеннями TiAl, FeAl і Fe_3Al .	70 – 80

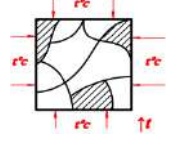
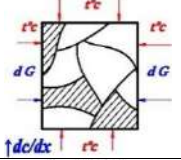
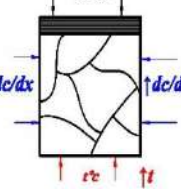
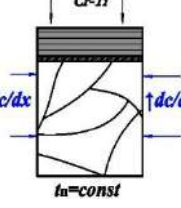

Таблиця 5.6 – Стадії формування дифузійного шару в системі Fe-Cr-Mo з використанням КНС на сталі 45

Етапи процесу	Схема формування	Склад насичуючого середовища	Фазовий склад ДШ	Товщина ДШ
1. Нагрівання $t \uparrow$		$\text{NH}_3, \text{I}_2, \text{Cl}$		
2. Відновлення ЕС $d_c/t \uparrow$ $d_x \uparrow$		Система №1: $\text{H}, \text{H}_2, \text{H}_3, \text{Cl}, \text{Cl}_2, \text{Cl}_3, \text{Cl}_6, \text{I}, \text{I}_2, \text{I}_3$ Система №2: $\text{H}, \text{H}_2, \text{H}_3, \text{Cl}, \text{Cl}_2, \text{Cl}_3, \text{OH}, \text{I}, \text{I}_2, \text{I}_3$		
3. Початок формування дифузійного шару		Система №1: $\text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CrOH}, \text{CrOCl}_2, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{MoCl}, \text{MoCl}_2, \text{MoCl}_3, \text{MoCl}_4, \text{MoOCl}, \text{MoOCl}_2, \text{MoI}, \text{MoI}_2, \text{MoI}_3, \text{MoI}_4$ Система №2: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlH}_3, \text{AlCl}, \text{AlCl}_2, \text{AlHCl}, \text{AlH}_2\text{Cl}, \text{AlHCl}_2, \text{AlI}, \text{AlI}_2, \text{AlI}_3, \text{MoCl}_3, \text{MoI}, \text{MoI}_2, \text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{MoCl}_3, \text{MoI}, \text{MoI}_2$		1 – 2
4. Ізотермічна витримка		Система №1: $\text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CrOH}, \text{CrOCl}_2, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{MoCl}, \text{MoCl}_2, \text{MoCl}_3, \text{MoCl}_4, \text{MoOCl}, \text{MoOCl}_2, \text{MoI}, \text{MoI}_2, \text{MoI}_3, \text{MoI}_4$ Система №2: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlH}_3, \text{AlCl}, \text{AlCl}_2, \text{AlHCl}, \text{AlH}_2\text{Cl}, \text{AlHCl}_2, \text{AlI}, \text{AlI}_2, \text{AlI}_3, \text{MoCl}_3, \text{MoI}, \text{MoI}_2, \text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{MoCl}_3, \text{MoI}, \text{MoI}_2$	α – фаза Cr, Al, Mo включено Fe_7Mo_6	2 – 40
5. Завершення процесу формування дифузійного шару		Система №1: $\text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CrOH}, \text{CrOCl}_2, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{MoCl}, \text{MoCl}_2, \text{MoCl}_3, \text{MoCl}_4, \text{MoOCl}, \text{MoOCl}_2, \text{MoI}, \text{MoI}_2, \text{MoI}_3, \text{MoI}_4$ Система №2: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlH}_3, \text{AlCl}, \text{AlCl}_2, \text{AlHCl}, \text{AlH}_2\text{Cl}, \text{AlHCl}_2, \text{AlI}, \text{AlI}_2, \text{AlI}_3, \text{MoCl}_3, \text{MoI}, \text{MoI}_2, \text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrCl}, \text{CrCl}_2, \text{CrCl}_3, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{MoCl}_3, \text{MoI}, \text{MoI}_2$	Mo_2C , α – фаза Cr, Al, Mo включено Fe_7Mo_6	40 – 50

Таблиця 5.7 – Стадії формування дифузійного шару в системі Fe-Cr-V з використанням КНС на сталі 45

Етапи процесу	Схема формування	Склад насичуючого середовища	Фазовий склад ДШ	Товщина ДШ
1. Нагрівання $t \uparrow$		$\text{NH}_3, \text{H}, \text{I}_2, \text{Cl}$		
2. Відновлення ЕС $d_c/t, d_x \uparrow$		Система №1: $\text{H}, \text{H}_2, \text{OH}, \text{I}, \text{I}_2, \text{I}_3, \text{F}$ Система №2: $\text{H}, \text{H}_2, \text{H}_3, \text{OH}, \text{F}, \text{F}_2, \text{F}_3, \text{F}_4, \text{OF}, \text{I}, \text{I}_2, \text{I}_3, \text{I}_4$		
3. Початок формування дифузійного шару		Система №1: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlOH}, \text{AlF}, \text{AlF}_2, \text{AlOF}_2, \text{AlHF}, \text{AlHF}_2, \text{AlOHF}, \text{AlI}, \text{AlI}_2, \text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrF}, \text{CrF}_2, \text{CrF}_3, \text{CrF}_4, \text{CrOF}, \text{CrOF}_2, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{BH}, \text{BOH}, \text{BOH}_2, \text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3, \text{BF}, \text{BF}_2, \text{BHF}, \text{BH}_2\text{F}, \text{FBO}_2\text{H}_2, \text{BI}, \text{BI}_2$ Система №2: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlH}_3, \text{AlF}, \text{AlF}_2, \text{AlH}_2\text{F}, \text{AlHF}, \text{AlHF}_2, \text{AlI}, \text{AlI}_2, \text{AlI}_3, \text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrF}, \text{CrF}_2, \text{CrF}_3, \text{CrF}_4, \text{CrOF}, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{CrI}_4, \text{BH}, \text{BH}_2, \text{BH}_3, \text{BF}, \text{BF}_2, \text{BF}_3, \text{BHF}, \text{BH}_2\text{F}, \text{BI}, \text{BI}_2, \text{BI}_3$	α -фаза, легована Cr, Al, B	1–5
4. Ізотермічна витримка		Система №1: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlOH}, \text{AlF}, \text{AlF}_2, \text{AlOF}_2, \text{AlHF}, \text{AlHF}_2, \text{AlOHF}, \text{AlI}, \text{AlI}_2, \text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrF}, \text{CrF}_2, \text{CrF}_3, \text{CrF}_4, \text{CrOF}, \text{CrOF}_2, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{BH}, \text{BOH}, \text{BOH}_2, \text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3, \text{BF}, \text{BF}_2, \text{BHF}, \text{BH}_2\text{F}, \text{FBO}_2\text{H}_2, \text{BI}, \text{BI}_2$ Система №2: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlH}_3, \text{AlF}, \text{AlF}_2, \text{AlH}_2\text{F}, \text{AlHF}, \text{AlHF}_2, \text{AlI}, \text{AlI}_2, \text{AlI}_3, \text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrF}, \text{CrF}_2, \text{CrF}_3, \text{CrF}_4, \text{CrOF}, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{CrI}_4, \text{BH}, \text{BH}_2, \text{BH}_3, \text{BF}, \text{BF}_2, \text{BF}_3, \text{BHF}, \text{BH}_2\text{F}, \text{BI}, \text{BI}_2, \text{BI}_3$	Легований Cr, Al борид $\text{Fe}_2\text{B}, \text{FeB}$	5–90
5. Завершення процесу формування дифузійного шару		Система №1: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlOH}, \text{AlF}, \text{AlF}_2, \text{AlOF}_2, \text{AlHF}, \text{AlHF}_2, \text{AlOHF}, \text{AlI}, \text{AlI}_2, \text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrF}, \text{CrF}_2, \text{CrF}_3, \text{CrF}_4, \text{CrOF}, \text{CrOF}_2, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{BH}, \text{BOH}, \text{BOH}_2, \text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3, \text{BF}, \text{BF}_2, \text{BHF}, \text{BH}_2\text{F}, \text{FBO}_2\text{H}_2, \text{BI}, \text{BI}_2$ Система №2: $\text{AlH}, \text{AlH}_2, \text{AlH}_3, \text{AlF}, \text{AlF}_2, \text{AlH}_2\text{F}, \text{AlHF}, \text{AlHF}_2, \text{AlI}, \text{AlI}_2, \text{AlI}_3, \text{CrH}, \text{CrOH}, \text{CrF}, \text{CrF}_2, \text{CrF}_3, \text{CrF}_4, \text{CrOF}, \text{CrI}, \text{CrI}_2, \text{CrI}_3, \text{CrI}_4, \text{BH}, \text{BH}_2, \text{BH}_3, \text{BF}, \text{BF}_2, \text{BF}_3, \text{BHF}, \text{BH}_2\text{F}, \text{BI}, \text{BI}_2, \text{BI}_3$	α -фаза, легована Cr, Al, B, легований Cr, Al борид $\text{Fe}_2\text{B}, \text{FeB}, (\text{Fe,Al Cr})_{23}\text{C}_6$	80–90

Таблиця 5.8 – Стадії формування дифузійного шару в системі Fe-Cr-W з використанням КНС на сталі 45

Етапи процесу	Схема формування	Склад насичуючого середовища	Фазовий склад ДШ	Товщина ДШ
1. Нагрівання $t \uparrow$		$\text{NH}_3, \text{I}_2, \text{Cl}, \text{F}$		
2. Відновлення ЕС $d_c/t \quad d_x \uparrow$		Система №1: F, F ₂ , F ₃ , F ₄ , F ₆ , I, I ₂ , I ₃ , I ₄ Система №2: H, H ₂ , OH, Cl, Cl ₂ , Cl ₃ , I, I ₂ , I ₃		
3. Початок формування дифузійного шару		Система №1: AlF, AlF ₂ , AlF ₃ , Al ₂ F ₆ , AlOF, AlOF ₂ , AlI, AlI ₂ , AlI ₃ , CrF, CrF ₂ , CrF ₃ , CrF ₄ , CrOF, CrO ₂ F, CrOF ₂ , CrO ₂ F ₂ , CrI, CrI ₂ , CrI ₃ , WF ₂ , WF ₃ , WF ₄ , WOF, WO ₂ F, WOF ₂ , WOF ₃ , WI ₂ , WI ₃ , WI ₄ Система №2: AlH, AlH ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , AlHCl, AlH ₂ Cl, AlHCl ₂ , AlI, AlI ₂ , AlI ₃ , CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrOF, CrOCl, CrI, CrI ₂ , CrI ₃		1-2
4. Ізотермічна витримка		Система №1: AlF, AlF ₂ , AlF ₃ , Al ₂ F ₆ , AlOF, AlOF ₂ , AlI, AlI ₂ , AlI ₃ , CrF, CrF ₂ , CrF ₃ , CrF ₄ , CrOF, CrO ₂ F, CrOF ₂ , CrO ₂ F ₂ , CrI, CrI ₂ , CrI ₃ , WF ₂ , WF ₃ , WF ₄ , WOF, WO ₂ F, WOF ₂ , WOF ₃ , WI ₂ , WI ₃ , WI ₄ Система №2: AlH, AlH ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , AlHCl, AlH ₂ Cl, AlHCl ₂ , AlI, AlI ₂ , AlI ₃ , CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrOF, CrOCl, CrI, CrI ₂ , CrI ₃	α - тв. р-р W в Fe с включенням F ₇ W ₆ , Fe ₂ W ₂ C	2-12
5. Завершення процесу формування дифузійного шару		Система №1: AlF, AlF ₂ , AlF ₃ , Al ₂ F ₆ , AlOF, AlOF ₂ , AlI, AlI ₂ , AlI ₃ , CrF, CrF ₂ , CrF ₃ , CrF ₄ , CrOF, CrO ₂ F, CrOF ₂ , CrO ₂ F ₂ , CrI, CrI ₂ , CrI ₃ , WF ₂ , WF ₃ , WF ₄ , WOF, WO ₂ F, WOF ₂ , WOF ₃ , WI ₂ , WI ₃ , WI ₄ Система №2: AlH, AlH ₂ , AlCl, AlCl ₂ , AlCl ₃ , AlHCl, AlH ₂ Cl, AlHCl ₂ , AlI, AlI ₂ , AlI ₃ , CrH, CrOH, CrCl, CrCl ₂ , CrOF, CrOCl, CrI, CrI ₂ , CrI ₃	α - тв. р-р W в Fe с включенням F ₇ W ₆ , Fe ₂ W ₂ C	10-20

Параметри оптимізації:

I_1 – показник зносостійкості при титануванні для системи ECD–Ti–AlT;

I_2 – показник зносостійкості при боруванні для системи ECD–B–AlT;

I_3 – показник зносостійкості при ванадіюванні для системи ECD–V–AlT.

Вибір основного рівня та інтервалів варіювання проводиться виходячи з того, що введення ECD при: титануванні менше 5...9% мас.; боруванні менше 6,5...8,5% мас.; ванадіюванні 4...8% мас. приводить до зриву хвилі горіння теплового самозаймання. Виходячи з дослідження зміни характерних температур в безоксидних композиційних насичуючих середовищах, визначається необхідна кількість ECD для процесу формування покриттів. Для отримання стовідсоткового складу порошкових КНС-шихт №1, як баластна домішка використовується Al_2O_3 .

Розрахункові рівні інтервалів варіювання (табл. 5.7–5.9) характеризує їх зміни та схеми кодування в широкому діапазоні досліджуваних значень.

Таблиця 5.7– Фактори, для системи ECD–Ti–AlT

Характеристика	Фактори		
	ECD %, мас.	Ti %, мас.	ГТА %, мас.
Код	X_1	X_2	X_3
Основний рівень	20	15	5
Інтервал варіювання	4	3	2
Нижній рівень	16	12	3
Верхній рівень	24	18	8

Таблиця 5.8 – Фактори, для системи ECD–B–AlT

Характеристика	Фактори		
	ECD %, мас.	B %, мас.	ГТА %, мас.
Код	X_1	X_2	X_3
Основний рівень	22	16	5
Інтервал варіювання	5	4	2
Нижній рівень	17	12	3
Верхній рівень	27	20	8

Таблиця 5.9 – Фактори, для системи ECD–V–AIT

Характеристика	Фактори		
	ECD %, мас.	V %, мас.	ГТА %, мас.
Код	X ₁	X ₂	X ₃
Основний рівень	15	17	5
Інтервал варіювання	3	5	5
Нижній рівень	12	12	3
Верхній рівень	18	22	8

Числове значення коефіцієнтів регресії та їх значимість (табл. 5.10), визначені з урахуванням відмінності дисперсії для кожної функції відгуку, а також перевірки значимості за критерієм Стьюдента та оцінки адекватності моделі за критерієм Фішера.

Таблиця 5.10 – Результати регресійного аналізу експериментальних даних

Параметр	Функції відгуку		
	I ₁	I ₂	I ₃
b ₀	75,933	92,267	35,378
b ₁	1,7	-2,5	1,5
b ₂	0,6	3	0,2
b ₃	-1,9	-0,1	0,4
b ₄	-2,1667	3,1667	3,2778
b ₅	-2,6667	3,6667	-4,2222
b ₆	6,8333	-6,8333	4,7778
b ₇	-0,5	0,625	-2,75
b ₈	1,5	2,125	4,75
b ₉	-3	0,625	0,75
Δb	1,548	2,11	3,26
t- критерій	2,78	2,78	2,78
F- критерій	2,2<6,09	3,54<6,09	3,64<6,25

В результаті регресійного аналізу отримуються рівняння, що показують залежність зносостійкості захисних покриттів від режиму теплового самозаймання та вмісту легуючих елементів:

а) в кодованому вигляді

$$I_1 = 75,933 + 1,7X_1 + 0,6X_2 - 1,9X_3 - 2,1667X_1^2 - 2,6667X_2^2 + 6,8333X_3^2 - 0,5X_1X_2 + 1,5X_1X_3 - 3X_2X_3 \quad (5.50)$$

$$I_2 = 92,267 - 2,5X_1 + 3X_2 - 0,1X_3 + 3,1667X_1^2 + 3,6667X_2^2 - 6,8333X_3^2 + 0,625X_1X_2 + 2,125X_1X_3 - 0,625X_2X_3 \quad (5.51)$$

$$I_3 = 35,378 + 1,5X_1 + 0,2X_2 + 0,4X_3 + 3,2778X_1^2 - 4,2222X_2^2 + 4,7778X_3^2 - 2,75X_1X_2 + 4,75X_1X_3 + 0,75X_2X_3 \quad (5.52)$$

Перевірка адекватності моделей показує, що їх можна використовувати для прогнозування функцій відгуку при будь-яких значеннях факторів, що перебувають між верхнім і нижнім рівнями. Для цього доцільно перейти до натуральних змінних, використовуючи формулу перекладу, представлену в наступному вигляді:

$$X_{ij}^k = \frac{X_{ij}^n - X_{ij}^o}{\Delta_i}, \quad (5.53)$$

де X_{ij}^k – кодоване значення i -го фактору досліджуваного в j рівнянні;

X_{ij}^n – натуральне значення i -го фактору досліджуване в j рівнянні;

X_{ij}^o – значення i -го фактору досліджуваного в j рівнянні на основному рівні;

Δ_i – значення досліджуваного інтервалу варіювання i -го фактор

Коефіцієнти, абсолютна величина яких дорівнює довірчому інтервалу Δ_b або більше, слід вважати статистично значимими. Статистично незначущі коефіцієнти з моделей можна виключити. Шляхом заміни в рівняннях (5.50–5.52) змінних X_i на праву частину рівняння (5.53) і наступним приведенням подібних одержуємо натуральні рівняння, що характеризують впливи режиму теплового самозаймання та вмісту насичуючих елементів на зносостійкість захисних покриттів:

$$\Delta I_4 = -43,44 + 5,84ECD + 11,39Ti - 10,53ГТА - 0,14ECD^2 - 0,3Ti^2 + 1,71ГТА^2 - 0,57 TiГТА \quad (5.54)$$

$$\Delta I_5 = 244,45 - 9,87ECD - 11,22B + 11,22ГТА + 0,2ECD^2 + 0,41B^2 - 1,71ГТА^2 - 0,52ECD \cdot ГТА \quad (5.55)$$

$$\Delta I_6 = 157,75 - 14,88ECD + 5,74V - 23,82ГТА + 0,36ECD^2 - 0,17V^2 + 1,19 ГТА^2 - 0,57ECD \cdot ГТА \quad (5.56)$$

Для оцінки адекватності рівнянь проводиться розрахунок по отриманим рівнянням регресії для раціонально режиму теплового самозаймання. Результати розрахунків зіставляються з експериментальними даними. Встановлено (табл. 5.11), що похибка між розрахунковими та експериментальними значеннями функції відгуку не перевищує 2,5%.

Таблиця 5.11 – Відношення розрахункових та експериментальних даних

Показник	Експериментальне	Розрахункове значення	Похибка,
ΔI_1	77	78,023	1,0226
ΔI_2	85	85,533	0,5333
ΔI_3	29	31,356	2,3556

Поверхні відгуку (рис. 5.7–5.9) отриманих математичних моделей представлені тривимірними графічними залежностями.

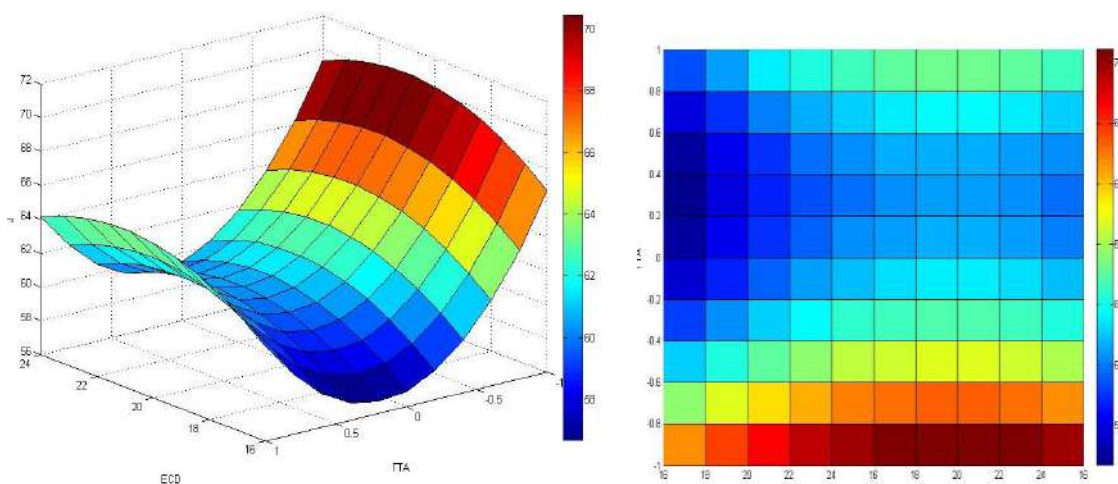


Рисунок 5.7 – Вплив вмісту ECD і ГТА (% мас.) в КНС-шихті №1 на зносостійкість (I_1)

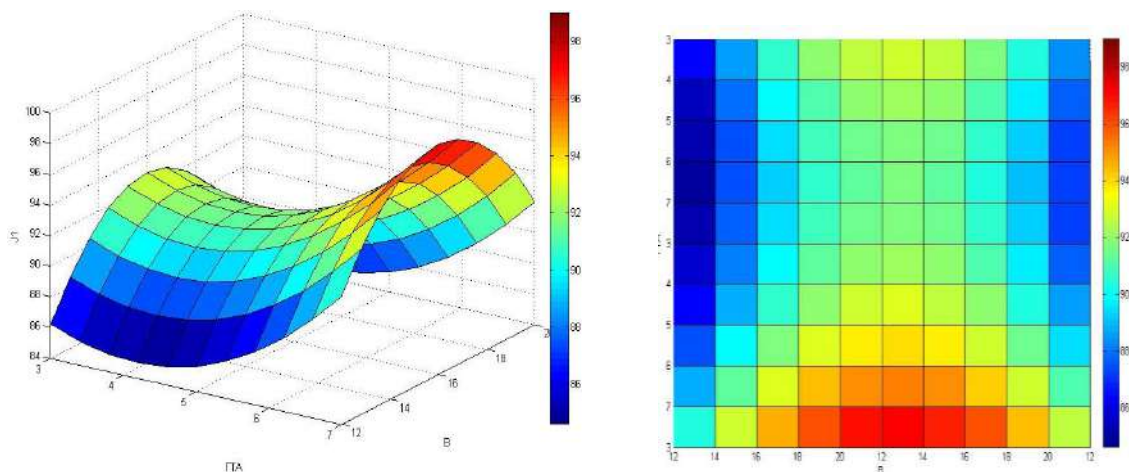


Рисунок 5.8 – Вплив вмісту В і ГТА (% мас.) в КНС-шихті №1 на зносостійкість (I_2)

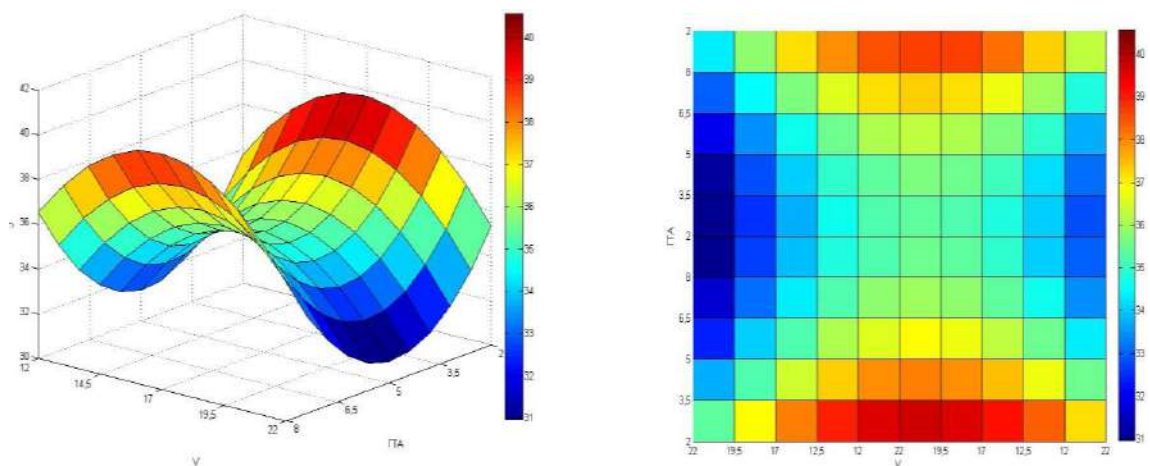


Рисунок 5.9 – Вплив вмісту V і ГТА (% мас.) в КНС-шихті №1 на зносостійкість (I_3)

Рекомендовані раціональні КНС-шихті №1 (табл. 5.12) для отримання зносостійких захисних покриттів.

Таблиця 5.12 – Раціональні КНС-шихті №1 для отримання зносостійких захисних покриттів на сталі 45

Покриття	Склад КНС-шихті №1, % мас.
титанування	16% ECD + 18% Ti + 61% Al ₂ O ₃ + 2% NH ₄ I + 3% AlF ₃ ;
борування	17% ECD + 18% B + 66% Al ₂ O ₃ + 2% NH ₄ F + 2% I ₂ ;
ванадіювання	18% ECD + 22% V + 55% Al ₂ O ₃ + 3% NH ₄ Cl + 3% NH ₄ I.

Розробка зносостійких покриттів, з використанням оксидних композиційних насичуючих середовищ

Параметри оптимізації:

I_4 – показник зносостійкості при титануванні для системи ECD–TiO₂–AlT;

I_5 – показник зносостійкості при боруванні для системи ECD–B₂O₃–AlT;

I_6 – показник зносостійкості при ванадіюванні системи ECD–V₂O₅–AlT.

Вибір основного рівня та інтервалів варіювання проводиться виходячи з того, що введення ECD при: титануванні менше 4...8,5% мас.; боруванні менше 4...8% мас.; ванадіюванні 3...8% мас. приводить до зриву хвилі горіння теплового самозаймання. Виходячи з дослідження зміни характерних температур в оксидних КНС, визначається необхідна кількість ECD для процесу формування покриттів. Розрахункові рівні інтервалів варіювання (табл. 5.13–5.3.15) характеризує їх зміни та схеми кодування в широкому діапазоні досліджуваних значень.

Таблиця 5.13 – Фактори, для системи ECD–TiO₂–AlT

Характеристика	Фактори		
	ECD %, мас.	TiO ₂ %, мас.	Al %, мас.
Код	X ₁	X ₂	X ₃
Основний рівень	25	15	15
Інтервал варіювання	5	5	5
Нижній рівень	20	10	10
Верхній рівень	30	20	20

Таблиця 5.14 – Фактори, для системи ECD–B₂O₃–AlT

Характеристика	Фактори		
	ECD %, мас.	B ₂ O ₃ %, мас.	Al %, мас.
Код	X ₁	X ₂	X ₃
Основний рівень	22	25	22
Інтервал варіювання	5	5	5
Нижній рівень	17	20	17
Верхній рівень	27	30	27

Таблиця 5.15 – Фактори, для системи ECD–V₂O₅–AlT

Характеристика	Фактори		
	ECD %, мас.	V ₂ O ₅ %, мас.	Al %, мас.
Код	X ₁	X ₂	X ₃
Основний рівень	17	25	15
Інтервал варіювання	5	5	5
Нижній рівень	12	20	10
Верхній рівень	22	30	20

Числові значення коефіцієнтів регресії та їх значимість (табл. 5.16), визначені з урахуванням відмінності дисперсії для кожної функції відгуку.

Таблиця 5.16 – Результати регресійного аналізу експериментальних даних

Параметр	Функції відгуку		
	I ₄	I ₅	I ₆
b ₀	62,09	98,133	50,756
b ₁	0,09	5,7	2,1
b ₂	1,09	-5,2	0,7
b ₃	-1,39	-2,3	-0,9
b ₄	-2,62	-1,1667	-7,9444
b ₅	3,38	-6,6667	-1,9444
b ₆	-4,12	4,8333	5,0556
b ₇	0,36	-0,75	-1,25
b ₈	0,39	-0,75	-2
b ₉	-1,95	0,25	3
Δb	2,028	3,838	4,097
t- критерій	2,78	2,78	2,78
F- критерій	2,52<6,38	4,9<6,25	5,34<6,59

В результаті регресійного аналізу отримуються рівняння, що показують залежність зносостійкості захисних покриттів від режиму теплового самозаймання та вмісту легуючих елементів:

а) в кодованому вигляді

$$I_1 = 30,09 + 0,09X_1 + 1,09X_2 - 1,39X_3 - 2,62X_1^2 + 3,38X_2^2 - 4,12X_3^2 + \quad (5.57) \\ + 0,36X_1X_2 + 0,39X_1X_3 - 1,95X_2X_3$$

$$I_2 = 98,133 + 5,7X_1 - 5,2X_2 - 2,3X_3 - 1,1667X_1^2 - 6,6667X_2^2 + \quad (5.58)$$

$$+ 4,8333X_3^2 - 0,75X_1X_2 - 0,75X_1X_3 + 0,25X_2X_3$$

$$I_3 = 50,756 + 2,1X_1 + 0,7X_2 - 0,9X_3 - 7,9444X_1^2 - 1,9444X_2^2 + \quad (5.59)$$

$$+ 5,0556X_3^2 - 1,25X_1X_2 - 2X_1X_3 + 3X_2X_3$$

б) в натуральних значеннях:

$$\Delta I_4 = -9,94 + 5,23ECD - 4,06TiO_2 + 4,94Al - 0,1ECD^2 + 0,14TiO_2^2 - 0,16Al^2 \quad (5.60)$$

$$\Delta I_5 = 25,96 + 1,14ECD + 12,29B_2O_3 - 8,51Al - 0,27 B_2O_3^2 + 0,19Al^2 \quad (5.61)$$

$$\Delta I_6 = 4,42 + 10,8ECD - 6,07Al - 0,32ECD^2 + 0,2 Al^2 \quad (5.62)$$

Відношення розрахункових та експериментальних даних (табл. 5.20), показало, що похибка між розрахунковими та експериментальними значеннями функції відгуку не перевищує 2,4%.

Таблиця 5.17 – Відношення розрахункових та експериментальних даних

Показник	Експериментальне	Розрахункове значення	Похибка,
ΔI_4	50	52,436	-1,4358
ΔI_5	90	88,683	1,3167
ΔI_6	29	31,356	2,3556

Поверхні відгуку (рис. 5.10–5.12) отриманих математичних моделей представлені тривимірними графічними залежностями.

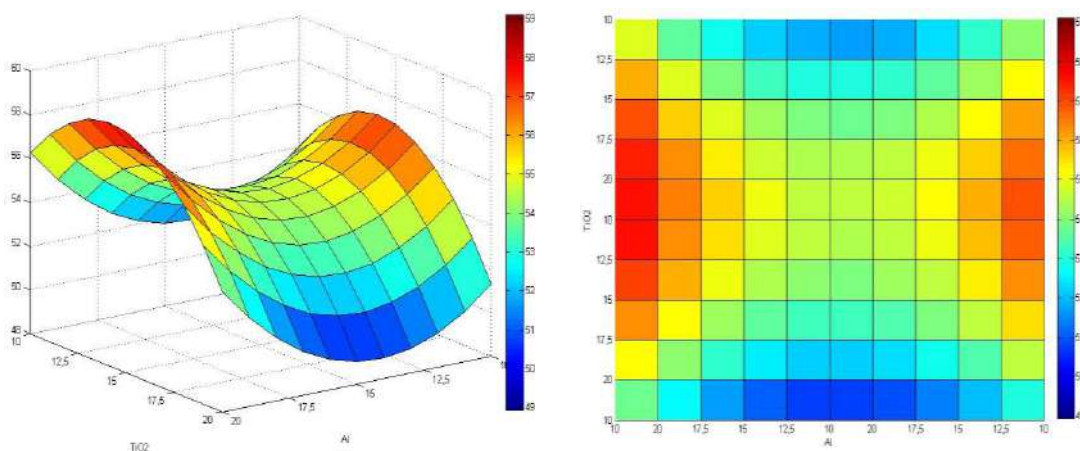


Рисунок 5.10 – Вплив вмісту TiO_2 і Al (% мас.) в КНС-шихті №2 на зносостійкість (I_4)

Рекомендовані раціональні КНС-шихті №2 (табл. 5.18) для отримання зносостійких захисних покриттів.

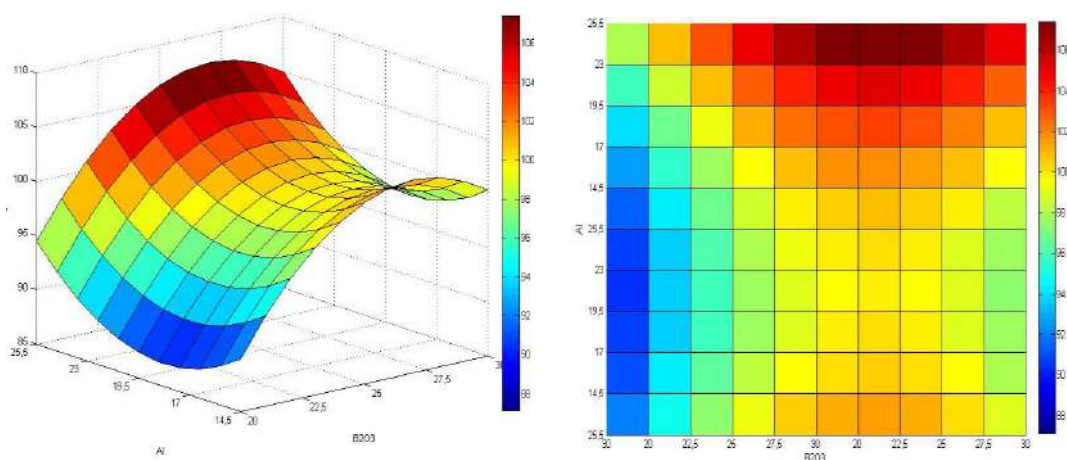


Рисунок 5.11 – Вплив вмісту Al і B_2O_3 (% мас.) в КНС-шихті №2 на зносостійкість (I_5)

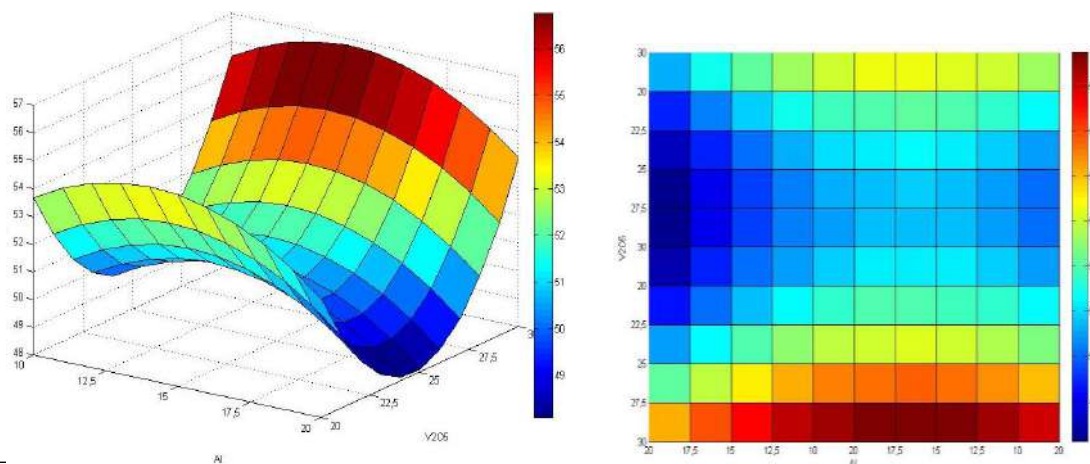


Рисунок 5.12 – Вплив вмісту Al і V_2O_5 (% мас.) в КНС-шихті №2 на зносостійкість (I_6).

Таблиця 5.18 – Раціональні КНС-шихти №2 для отримання зносостійких захисних покриттів на сталі 45

Покриття	Склад КНС-шихти №2, % мас.
титанування	20% ECD + 20% TiO_2 + 15% Al + 40% Al_2O_3 + 2% I_2 + 3% NH_4Cl
борування	17% ECD + 20% B_2O_3 + 17% Al + 41% Al_2O_3 + 2% I_2 + 3% NH_4F
ванадіювання	22% ECD + 25% V_2O_5 + 20% Al + 28% Al_2O_3 + 2 NH_4I + 3% NH_4Cl

Розробка корозійностійких покриттів з використанням безоксидних композиційних насичуючих середовищ

Параметри оптимізації:

K_1 – показник корозійної стійкості для системи ECD–Mo–AlT;

K_2 – показник корозійної стійкості для системи ECD–Al–AlT;

K_3 – показник корозійної стійкості для системи ECD–W–AlT.

Вибір основного рівня та інтервалів варіювання проводиться виходячи з того, що введення ECD при: молібденуванні 3...8% мас.; алітуванні 4...7% мас.; вольфраміванні 3...6,5% мас. призводить до зриву хвилі горіння теплового самозаймання. Виходячи з дослідження зміни характерних температур в оксидних і безоксидних КНС, визначається необхідна кількість ECD для процесу формування покриттів. Розрахункові рівні інтервалів варіювання (табл. 5.19–5.21) характеризує їх зміни та схеми кодування в широкому діапазоні досліджуваних значень.

Таблиця 5.19 – Фактори, для системи ECD–Mo–AlT

Характеристика	Фактори		
	ECD %, мас.	Mo %, мас.	ГТА %, мас.
Код	X_1	X_2	X_3
Основний рівень	12	32	6
Інтервал варіювання	4	4	2
Нижній рівень	16	28	4
Верхній рівень	24	36	8

Таблиця 5.20 – Фактори, для системи ECD–Al–AlT

Характеристика	Фактори		
	ECD %, мас.	Al %, мас.	ГТА %, мас.
Код	X_1	X_2	X_3
Основний рівень	12	8	6
Інтервал варіювання	4	4	2
Нижній рівень	8	4	4
Верхній рівень	16	12	8

Таблиця 5.21 – Фактори, для системи ECD–W–AIT

Характеристика	Фактори		
	ECD %, мас.	W %, мас.	ГТА %, мас.
Код	X ₁	X ₂	X ₃
Основний рівень	18	30	10
Інтервал варіювання	4	5	4
Нижній рівень	14	25	6
Верхній рівень	22	35	14

Числове значення коефіцієнтів регресії та їх значимість (табл. 5.22), визначені з урахуванням відмінності дисперсії для кожної функції відгуку.

Таблиця 5.22 – Результати регресійного аналізу експериментальних даних

Параметр	Функції відгуку		
	K ₁	K ₂	K ₃
b ₀	380,04	166,62	58,689
b ₁	-2	-1,5	-0,3
b ₂	1,5	2,7	0,5
b ₃	-1,8	0,4	2,9
b ₄	-5,5556	4,7222	-2,6111
b ₅	2,9444	-9,2778	1,3889
b ₆	8,4444	3,2222	-4,6111
b ₇	1,25	2,875	0,25
b ₈	-2	-2,125	3,5
b ₉	-2	1,375	2
Δb	2,682	2,02	1,54
t- критерій	2,78	2,78	2,78
F- критерій	4,09<6,38	1,66<6,09	6,07<6,16

В результаті регресійного аналізу отримуються рівняння, що показують залежність корозійної стійкості захисних покриттів від режиму теплового самозаймання та вмісту легуючих елементів:

а) в кодованому вигляді:

$$K_1 = 380,04 - 2X_1 + 1,5X_2 - 1,8X_3 - 5,5556X_1^2 + 2,9444X_2^2 + 8,4444X_3^2 + 1,25X_1X_2 - 2X_1X_3 - 2X_2X_3 \quad (5.63)$$

$$K_2 = 166,62 - 1,5X_1 + 2,7X_2 + 0,4X_3 + 4,7222X_1^2 - 9,2778X_2^2 + 3,2222X_3^2 + 2,875X_1X_2 - 2,125X_1X_3 + 1,375X_2X_3 \quad (5.64)$$

$$K_3 = 58,689 - 0,3X_1 + 0,5X_2 + 2,9X_3 - 2,6111X_1^2 + 1,3889X_2^2 - 4,6111X_3^2 + 0,25X_1X_2 + 3,5X_1X_3 + 2X_2X_3 \quad (5.65)$$

б) в натуральних значеннях:

$$\Delta K_4 = 594,49 + 8,33ECD - 11,78 Mo - 25,33ГТА - 0,35ECD^2 + 0,18Mo^2 + 2,11ГТА^2 \quad (5.66)$$

$$\Delta K_5 = 184 - 7,46ECD + 7,8Al - 3,26ГТА + 0,3ECD^2 - 0,58Al^2 + 0,81ГТА^2 + 0,18ECD \cdot Al - 0,27ECD \cdot ГТА \quad (5.67)$$

$$\Delta K_6 = 59,68 + 0,42ECD - 1W + 1,74ГТА - 0,16ECD^2 + 1,19ГТА^2 + 0,22ECDГТА + 0,1W \cdot ГТА \quad (5.68)$$

Відношення розрахункових і експериментальних даних (табл. 5.23) показало, що похибка між розрахунковими та експериментальними значеннями функції відгуку не перевищує 1,1%.

Таблиця 5.23 – Відношення розрахункових і експериментальних даних

Показник	Експериментальне	Розрахункове значення	Похибка,
ΔK_1	376	376,49	-0,4889
ΔK_2	159	160,04	-1,0444
ΔK_3	51	52,006	-1,0056

Поверхні відгуку (рис. 5.13–5.15) отриманих математичних моделей представлені тривимірними графічними залежностями.

Рекомендовані раціональні КНС-шихти №1 (табл. 5.24) для отримання корозійностійких захисних покриттів.

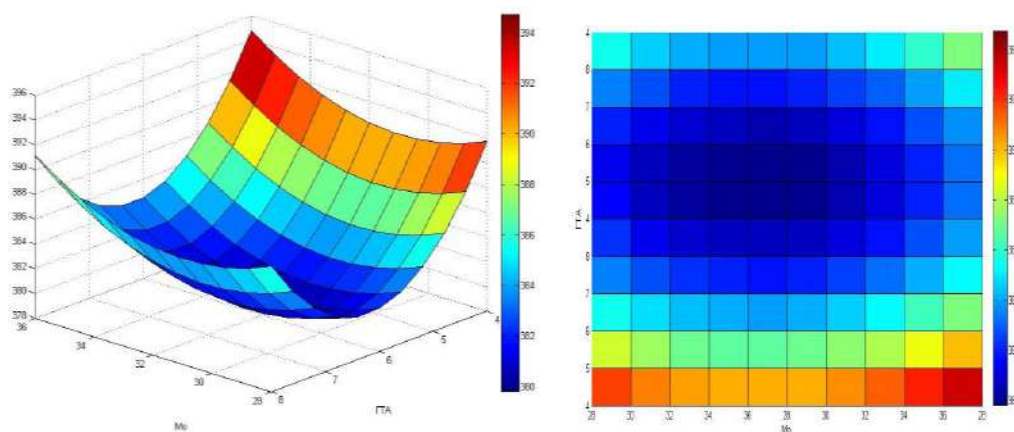


Рисунок. 5.13 – Вплив вмісту Мо і ГТА (% мас.) в КНС- шихті №1 на корозійну стійкість (K_1)

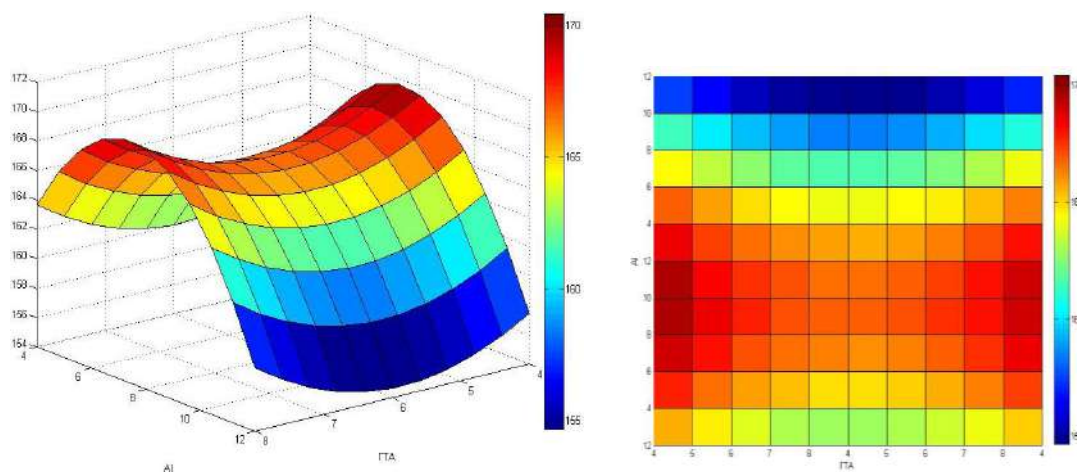


Рисунок 5.14 – Вплив вмісту Al і ГТА (% мас.) в КНС-шихті №1 на корозійну стійкість (K_2)

Таблиця 5.24 – Раціональні КНС-шихти №1 для отримання корозійностійких захисних покриттів на сталі 45

Покриття	Склад КНС-шихти №1, % мас.
молібденування	16% ECD + 32% Мо + 46% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl ;
алітування	16% ECD + 12% Al + 66% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl ;
вольфрамуння	18% ECD + 35% W + 42% Al_2O_3 + 3% NH_4Cl + 3% NH_4I .

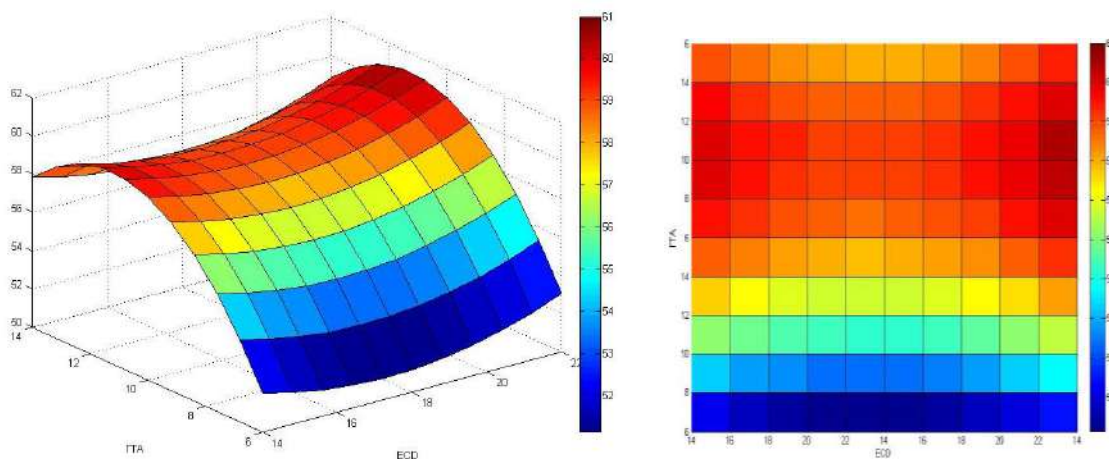


Рисунок. 5.15 – Вплив вмісту ECD і ГТА (% мас.) в КНС-шихті №1 на корозійну стійкість (K_1)

Розробка корозійностійких покриттів з використанням оксидних композиційних насичуючих середовищ

Параметри оптимізації:

K_4 – показник корозійної стійкості для системи ECD–MoO₃–AlT;

K_5 – показник корозійної стійкості для системи ECD–Al–AlT;

K_6 – показник корозійної стійкості для системи ECD–WO₃–AlT.

Вибір основного рівня та інтервалів варіювання проводиться виходячи з того, що введення ECD при: молібденуванні 3...8% мас.; алітуванні 4...8,5% мас.; вольфрамуюванні 3...6,5% мас. призводить до зриву хвилі горіння теплового самозаймання. Виходячи з дослідження зміни характерних температур в оксидних композиційних насичуючих середовищах, визначається необхідна кількість ECD для процесу формування покриттів. Розрахункові рівні інтервалів варіювання (табл. 5.25–5.27) характеризує їх зміни та схеми кодування в широкому діапазоні досліджуваних значень.

Числове значення коефіцієнтів регресії та їх значимість (табл. 5.28), визначені з урахуванням відмінності дисперсії для кожної функції відгуку.

Таблиця 5.25 – Фактори, для системи ECD–MoO₃–AlT

Характеристика	Фактори		
	ECD %, мас.	MoO ₃ %, мас.	Al %, мас.
Код	X ₁	X ₂	X ₃
Основний рівень	28	30	15
Інтервал варіювання	5	5	5
Нижній рівень	23	25	15
Верхній рівень	33	35	25

Таблиця 5.26 – Фактори, для системи ECD–Al–AlT;

Характеристика	Фактори		
	ECD %, мас.	Al %, мас.	ГТА %, мас.
Код	X ₁	X ₂	X ₃
Основний рівень	15	25	20
Інтервал варіювання	5	5	5
Нижній рівень	10	20	15
Верхній рівень	20	30	25

Таблиця 5.27 – Фактори, для системи ECD–WO₃–AlT

Характеристика	Фактори		
	ECD %, мас.	WO ₃ %, мас.	ГТА %, мас.
Код	X ₁	X ₂	X ₃
Основний рівень	30	30	15
Інтервал варіювання	5	5	5
Нижній рівень	25	25	10
Верхній рівень	35	35	20

В результаті регресійного аналізу отримуються рівняння, що показують залежність корозійної стійкості захисних покриттів від режиму теплового самозаймання та вмісту легуючих елементів: а) в кодованому вигляді

$$K_1 = 267,13 + 2,7X_1 - 1,7X_2 - 0,2X_3 - 4,1667X_1^2 - 5,1667X_2^2 + 5,333X_3^2 \quad (5.69)$$

$$+ 2,25X_1X_2 + 3,75X_1X_3 - 3,5X_2X_3$$

$$K_2 = 129,04 + 0,4X_1 - 1,7X_2 - 1,4X_3 + 4,5556X_1^2 - 2,0556X_2^2 + 4,4444X_3^2 \quad (5.70)$$

$$+ 0,875X_1X_2 - 0,875X_1X_3 - 0,375X_2X_3$$

$$K_3 = 90,422 - 0,3X_1 + 0,5X_2 - 0,4X_3 - 2,2778X_1^2 + 5,7222X_2^2 - 3,7778X_3^2 \quad (5.71)$$

$$- 5,375X_1X_2 + 2,125X_1X_3 - 3,125X_2X_3$$

б) в натуральних значеннях

$$\Delta K_4 = 109,35 + 7,62ECD + 10,3MoO_3 - 14,8Al - 0,17ECD^2 - 0,21MoO_3^2 \quad (5.72)$$

$$+ 0,21Al^2 + 0,15ECD \cdot Al + 0,14 MoO_3 \cdot Al$$

$$\Delta K_5 = 116,27 + 5,47ECD + 3,77Al - 7,11Cr - 0,18ECD^2 - 0,08Al^2 + 0,18Cr^2 \quad (5.73)$$

$$\Delta K_6 = 24,67 + 6,45ECD - 5,41WO_3 + 7,48Al + 0,23 WO_3^2 - 0,15Al^2 \quad (5.74)$$

$$- 0,22ECD \cdot WO_3 - 0,125 WO_3 \cdot Al$$

Таблиця 5.28 – Результати регресійного аналізу експериментальних даних

Параметр	Функції відгуку		
	K ₁	K ₂	K ₃
b ₀	267,13	129,04	90,422
b ₁	2,7	0,2	-0,3
b ₂	-1,7	-1,7	0,5
b ₃	-0,2	-1,4	-4
b ₄	-4,1667	-4,5556	-2,2778
b ₅	-5,1667	-2,0556	5,7222
b ₆	5,3333	4,4444	-3,7778
b ₇	2,25	0,875	-5,375
b ₈	3,75	-0,875	2,125
b ₉	3,5	-0,375	-3,125
Δb	2,682	1,55	2,55
t- критерій	2,78	2,78	2,78
F- критерій	2,08 < 6,09	2,31 < 6,09	2,82 < 6,16

Відношення розрахункових і експериментальних даних (табл. 5.29) показало, що похибка між розрахунковими та експериментальними значеннями функції відгуку не перевищує 1,4%.

Таблиця 5.29 – Відношення розрахункових і експериментальних даних

Показник	Експериментальне	Розрахункове значення	Похибка,
ΔK_4	263	264,33	-1,3333
ΔK_5	125	123,6	1,3972
ΔK_6	82	82,644	-0,6444

Поверхні відгуку (рис. 5.16–5.18) отриманих математичних моделей представлені тривимірними графічними залежностями.

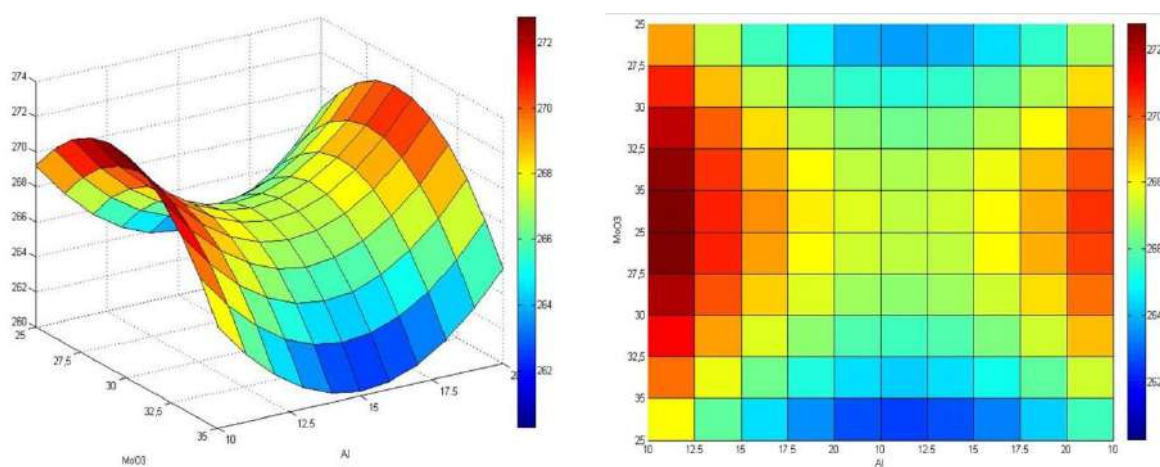


Рисунок 5.16 – Вплив вмісту MoO_3 і Al (% мас.) в КНС-шихті №2 на корозійну стійкість (K_4)

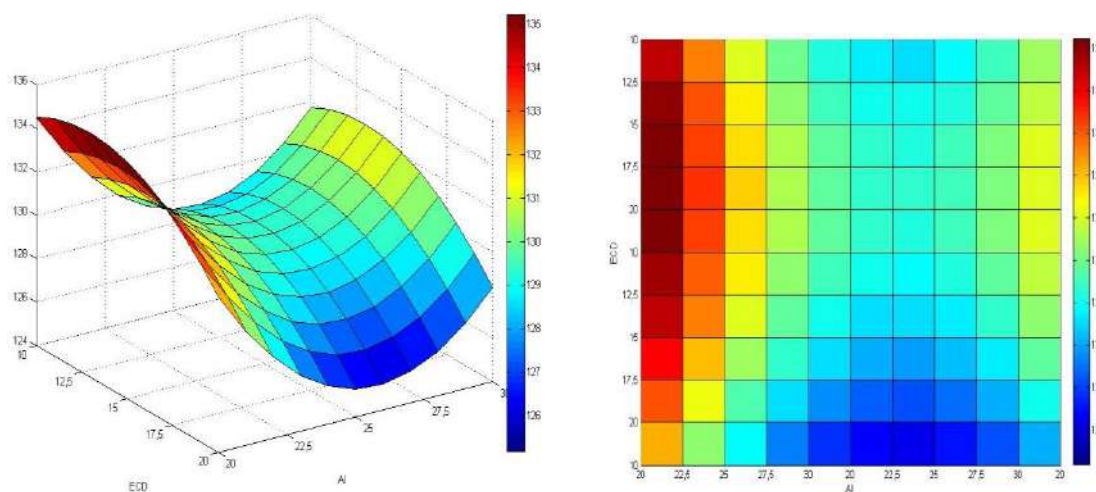


Рисунок 5.17 – Вплив вмісту ECD і Al (% мас.) в КНС-шихті №2 на корозійну стійкість (K_5)

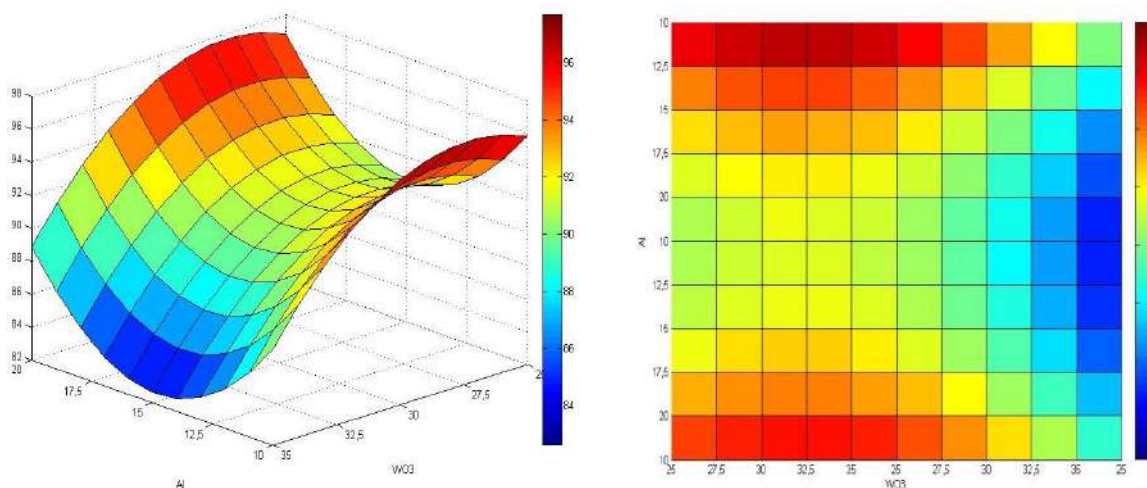


Рисунок 5.18 – Вплив вмісту ЕСД і ГТА (% мас.) в КНС-шихті №2 на корозійну стійкість (K_6)

Таблиця 5.30 – Раціональні КНС-шихті №1 для отримання корозійностійких захисних покриттів на сталі 45

Покриття	Склад КНС-шихті №2, % мас.
молібденування	23% ECD + 35% MoO_3 + 15% Al + 24% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl ;
алітування	20% ECD + 25% Al + 15% Cr + 34% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl ;
вольфрамівання	25% ECD + 35% WO_3 + 15% Al + 19% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl .

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 5

1. Виконані дослідження дозволили встановити, що при насиченні в КНС №1: максимальна температура при алітуванні складає 1103 К, концентрація кінцевого продукту 66%; максимальна температура при ванадіюванні складає 1388 К, концентрація кінцевого продукту 55%; максимальна температура при титануванні складає 1303 К, концентрація кінцевого продукту 61%; максимальна температура при молібденуванні складає 1228 К, концентрація кінцевого продукту 46%; максимальна температура при боруванні складає 1138 К, концентрація кінцевого продукту 66%; максимальна температура при вольфраміванні складає 1213 К, концентрація кінцевого продукту 35%. Швидкість поширення хвилі горіння змінюється від 2,7 до $8,6 \cdot 10^{-2}$ м/с.

2. Виконані дослідження дозволили встановити, що при насиченні в КНС №2 максимальна температура при алітуванні складає 1553 К, концентрація кінцевого продукту 34%; максимальна температура при ванадіюванні складає 1473 К, концентрація кінцевого продукту 28%; максимальна температура при титануванні складає 1583 К, концентрація кінцевого продукту 40%; максимальна температура при молібденуванні складає 1473 К, концентрація кінцевого продукту 21%; максимальна температура при боруванні складає 1423К, концентрація кінцевого продукту 41%; максимальна температура при вольфраміванні складає 1523 К, концентрація кінцевого продукту 35%. Швидкість поширення хвилі горіння $3,6...15,4 \cdot 10^{-2}$ м/с.

3. Доказано, що при відновленні різних оксидів, тепловий ефект реакції для КНС становить 227...605 кДж/моль O_2 . Проведено розрахунок адіабатичних температур для різних елементів у припущенні адіабатичності процесу (відсутності тепловтрат із зони реакції) для випадку повного перетворення реагентів. Так при отриманні захисних покриттів в КНС №1: при алітуванні адіабатична температура складає 1053...1233 К і вміст Al_2O_3 58...68%; при ванадіюванні 1030...1403 К і вміст Al_2O_3 55...68%; при титануванні 1203...1303 К і вміст Al_2O_3 61...69%; при молібденуванні 1203...1303 К і вміст Al_2O_3 46...53%; при боруванні 1103...1223 К і вміст Al_2O_3 66...73%; при вольфраміванні 1213...1303 К і вміст Al_2O_3 42...52%. Так при отриманні захисних покриттів в КНС №2: при алітуванні адіабатична температура складає 1413...1553 К і вміст Al_2O_3 34...44%; при ванадіюванні 1473...1673 К і вміст Al_2O_3 28...38%; при титануванні 1473...1583 К і вміст Al_2O_3 40...50%; при молібденуванні 1373...1473 К і вміст Al_2O_3 21...36%; при боруванні 1273...1573 К і вміст Al_2O_3 26...41%; при вольфраміванні 1053...1523 К і вміст Al_2O_3 19...44%.

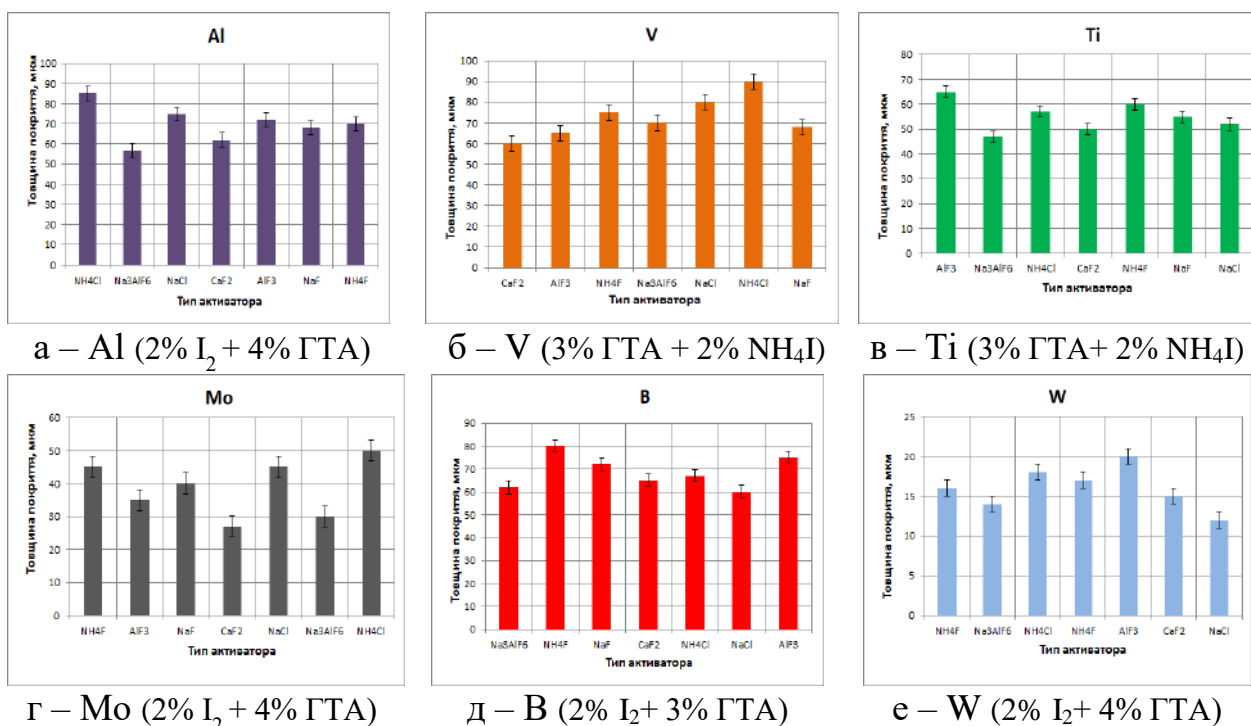
4. Розроблено фізико-хімічні моделі формування захисних покриттів з використанням КНС і отримано їх раціональні склади.

РОЗДІЛ 6.

СТРУКТУРА ТА КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ І ПРОГНОЗУВАННЯ ЇХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

6.1. Кінетика формування дифузійних шарів на конструкційних матеріалах з використанням композиційних насичуючих середовищ

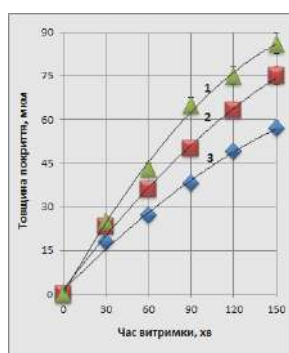
При розробці раціональних складів композиційних насичуючих середовищ (рис. 6.1) важливим є використання газотранспортних агентів (ГТА). При цьому виходили з того, що необхідно отримати більшу товщину дифузійного шару. Дослідження проводили з використанням наступних порошків ГТА: I_2 , AlF_3 , NH_4Cl , NH_4F , NH_4I .



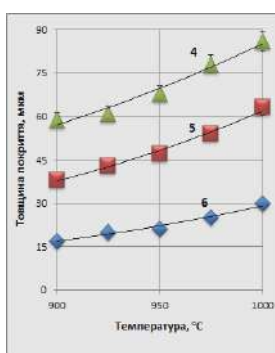
а – $t_{II} = 1000$ °C, $\tau_B = 2,0$ год.; б,в – $t_{II} = 1100$ °C, $\tau_B = 2,5$ год.; г – $t_{II} = 1150$ °C, $\tau_B = 2,5$ год., д – $t_{II} = 1050$ °C, $\tau_B = 2,5$ год., е – $t_{II} = 1200$ °C, $\tau_B = 2,5$ год.

Рисунок 6.1 – Дослідження зміни товщини дифузійних шарів на сталі 20 від типу газотранспортних агентів

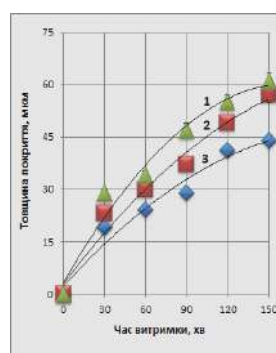
При дослідженні впливу кількості ГТА, %: ($2 I_2 + 4 NH_4Cl$) при алітуванні та молібденуванні; ($3 NH_4Cl + 2 NH_4I$) при ванадіюванні; ($3 AlF_3 + 2 NH_4I$) при титануванні ($2 I_2 + 3 NH_4F$) при боруванні; ($2 I_2 + 4 AlF_3$) при вольфраміванні на товщину захисного покриття встановлено, що введення його в кількості більше 6%, приводить до зменшення товщини покриття на 25...35%, за рахунок стравлювання дифузійного шару на п'ятій стадії при охолодженні контейнера. ГТА входить до складу покриття, що негативно впливає на корозійну стійкість захисного шару. Дифузійні шари мають пористу поверхню та характеризуються нерівномірністю. При введенні менше 1...3% ГТА товщина покриття зменшується на 35...40%. Кінетичні залежності впливу часу витримки та температури процесу на товщину захисного покриття в КНС №1 (рис. 6.2 – 6.7) доказали, що часова залежність близька до параболічної, а температурна до експоненціальної.



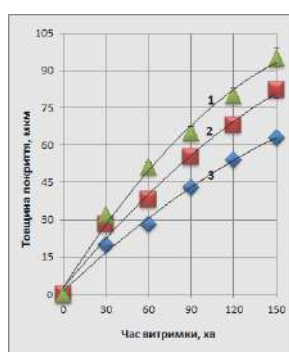
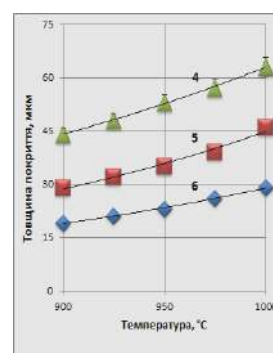
КНС №1



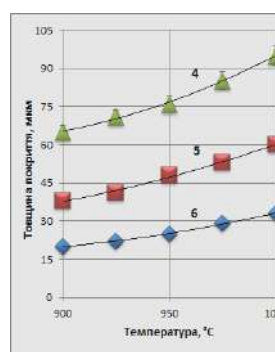
а-техн. залізо



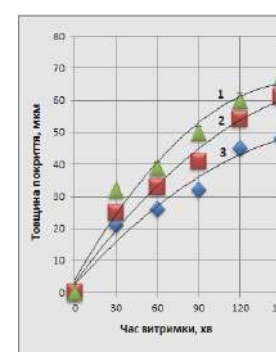
б - сталь У8



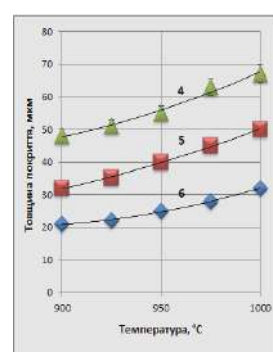
КНС №2



а-техн. залізо



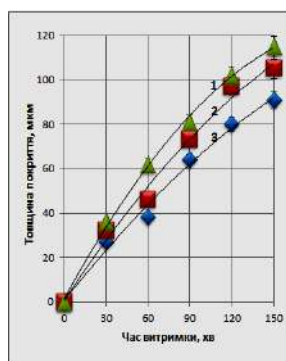
б - сталь У8



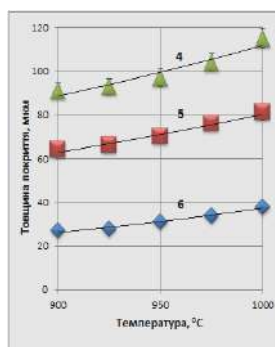
1 – 1000 °C; 2 – 950 °C; 3 – 900 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 6.2 – Вплив часу витримки та температури процесу на товщину алітованого дифузійного шару з використанням КНС

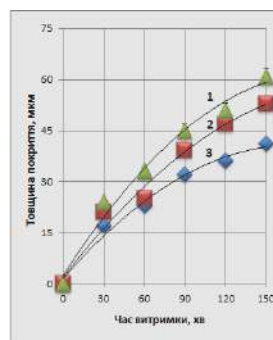
Це характерно для дифузійних процесів. При алітуванні товщина дифузійного шару (рис. 6.2) в КНС №1 описується наступними залежностями: на технічному залізі а – від часу витримки: $y = 1,7579x^{0,7849}$; $y = 1,8173x^{0,739}$; $y = 1,4482x^{0,7299}$; б – від температури: $y = 1,5618e^{0,004x}$; $y = 0,4354e^{0,005x}$; $y = 0,1267e^{0,0054x}$. На сталі У8: а – залежність від часу витримки: $y = 5,2258x^{0,4861}$; $y = 3,1696x^{0,565}$; $y = 2,8185x^{0,5417}$; б – залежність від температури: $y = 1,7885e^{0,0036x}$; $y = 0,5057e^{0,0045x}$; $y = 0,4167e^{0,0042x}$. При алітуванні в КНС №2: на технічному залізі: а – залежність від часу витримки: $y = 3,2874x^{0,668}$; $y = 2,6244x^{0,6781}$; $y = 1,5302x^{0,7385}$; б – залежність від температури: $y = 2,1921e^{0,0038x}$; $y = 0,5546e^{0,0047x}$; $y = 0,1975e^{0,0051x}$. На сталі У8: а – залежність від часу витримки: $y = 6,1239x^{0,4717}$; $y = 3,5095x^{0,5622}$; $y = 3,1436x^{0,5377}$; б – залежність від температури: $y = 2,002e^{0,0035x}$; $y = 0,5163e^{0,0046x}$; $y = 0,4118e^{0,0043x}$.



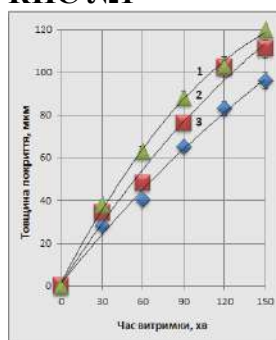
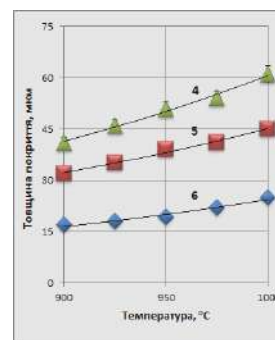
КНС №1



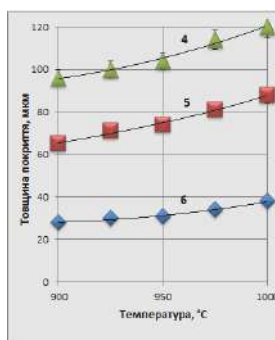
а – техн.залізо



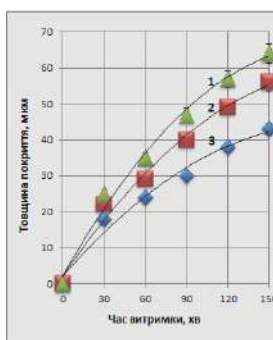
б - сталь У8



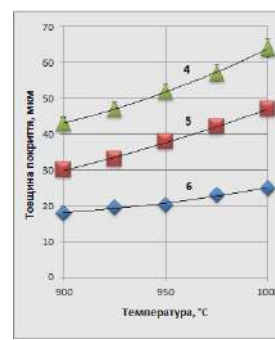
КНС №2



а – техн. залізо



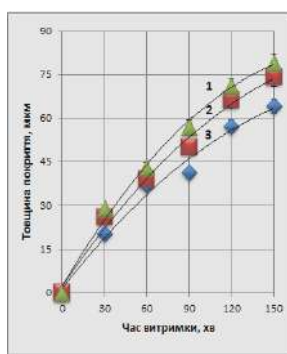
б – сталь У8



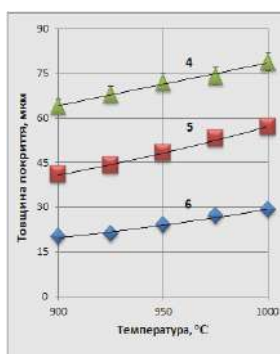
1 – 1100 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 900 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 6.3 – Вплив часу витримки та температури процесу на товщину ванадієвого дифузійного шару з використанням КНС

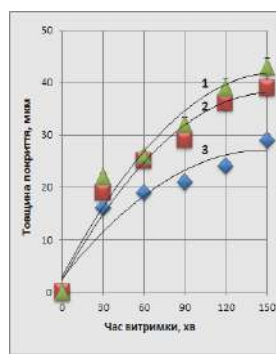
При ванадіюванні (рис. 6.3) на технічному залізі а – залежність від часу витримки: $y = 3,0839x^{0,727}$; $y = 2,0844x^{0,7865}$; $y = 1,6793x^{0,7981}$; б – залежність від температури: $y = 10,998e^{0,0023x}$; $y = 6,9451e^{0,0024x}$; $y = 1,1164e^{0,0035x}$. На сталі У8: а – залежність від часу витримки: $y = 3,2535x^{0,5793}$; $y = 2,4054x^{0,613}$; $y = 2,4707x^{0,5602}$; б – залежність від температури: $y = 1,3311e^{0,0038x}$; $y = 1,5662e^{0,0034x}$; $y = 0,4986e^{0,0039x}$. При ванадіюванні в КНС №2: на технічному залізі: а – залежність від часу витримки: $y = 3,3222x^{0,7193}$; $y = 2,2257x^{0,7829}$; $y = 1,7246x^{0,8009}$; б – залежність від температури: $y = 11,867e^{0,0023x}$; $y = 4,5697e^{0,003x}$; $y = 1,9537e^{0,0029x}$. На сталі У8: а – залежність від часу витримки: $y = 3,1834x^{0,5982}$; $y = 2,7523x^{0,5966}$; $y = 2,6862x^{0,5473}$; б – залежність від температури: $y = 1,2183e^{0,004x}$; $y = 0,4947e^{0,0046x}$; $y = 0,9242e^{0,0033x}$



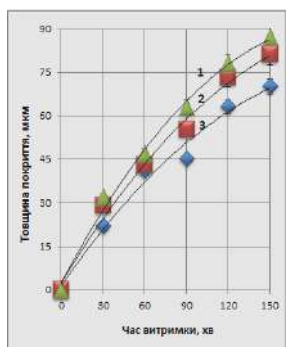
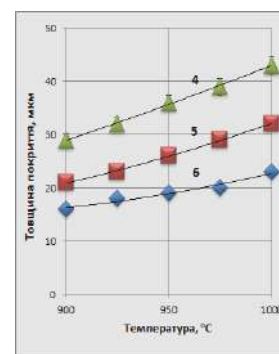
КНС №1



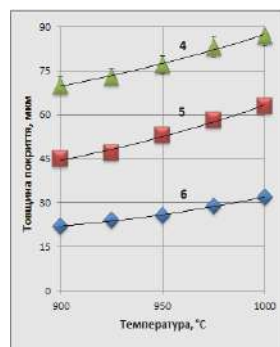
а-техн. залізо



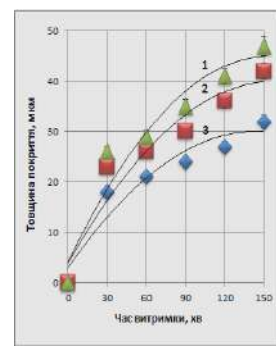
б - сталь У8



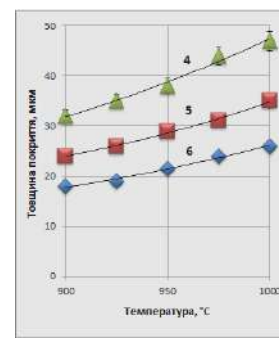
КНС №2



а-техн. залізо



б - сталь У8

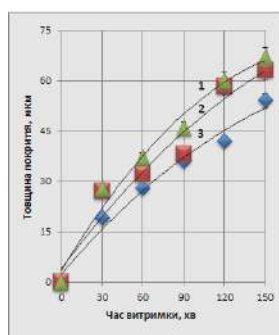


1 – 1100 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 900 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

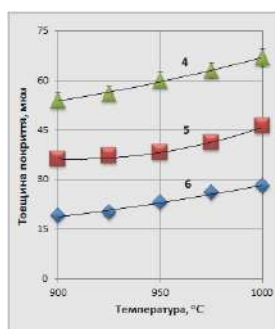
Рисунок 6.4 – Вплив часу витримки та температури процесу на товщину титанового дифузійного шару з використанням КНС

При титануванні (рис. 6.4) на технічному залізі: а – залежність від часу витримки: $y = 3,2731x^{0,6367}$; $y = 2,6862x^{0,6601}$; $y = 1,8446x^{0,7094}$; б – залежність від температури: $y = 10,424e^{0,002x}$; $y = 1,9449e^{0,0034x}$; $y = 0,5474e^{0,004x}$. На сталі

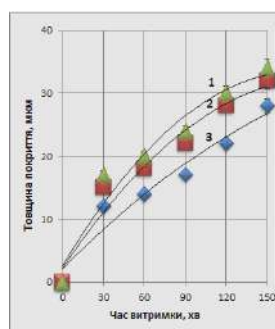
У8: а – залежність від часу витримки: $y = 4,8708x^{0,4278}$; $y = 3,9988x^{0,4519}$; $y = 4,7839x^{0,3433}$; б – залежність від температури: $y = 0,8377e^{0,0039x}$; $y = 0,437e^{0,0043x}$; $y = 0,81e^{0,0033x}$. При титануванні в КНС №2: на технічному залізі: а – залежність від часу витримки: $y = 3,6058x^{0,6364}$; $y = 3,0853x^{0,651}$; $y = 2,0524x^{0,707}$; б – залежність від температури: $y = 9,146e^{0,0023x}$; $y = 1,8401e^{0,0035x}$; $y = 0,7418e^{0,0038x}$. На сталі У8: а – залежність від часу витримки: $y = 6,9954x^{0,3679}$; $y = 6,246x^{0,3651}$; $y = 5,4422x^{0,3397}$; б – залежність від температури: $y = 0,8759e^{0,004x}$; $y = 0,8376e^{0,0037x}$; $y = 0,5408e^{0,0039x}$.



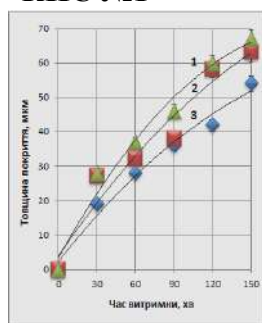
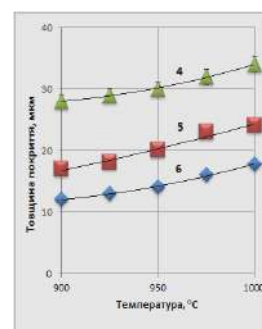
КНС №1



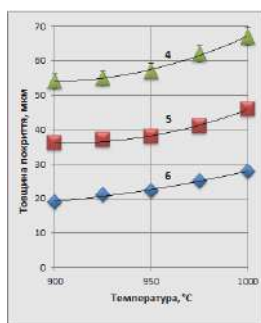
а–техн. залізо



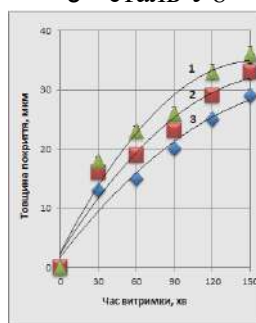
б - сталь У8



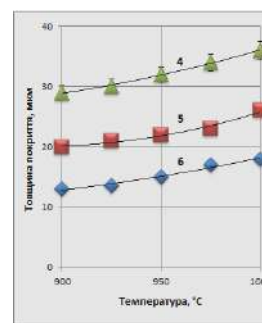
КНС №2



а–техн. залізо



б - сталь У8



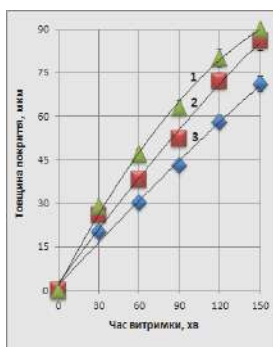
1 – 1200 °C; 2 – 1150 °C; 3 – 1100 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 6.5 – Вплив часу витримки та температури процесу на товщину молібденового дифузійного шару з використанням КНС

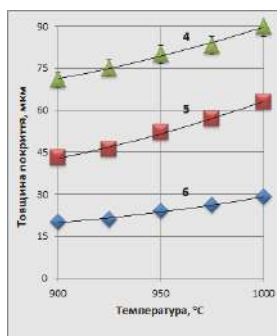
При молібденуванні (рис. 6.5) на технічному залізі: а – залежність від часу витримки: $y = 4,0858x^{0,5521}$; $y = 3,8063x^{0,5469}$; $y = 2,2157x^{0,6244}$; б – залежність від температури: $y = 7,4212e^{0,0022x}$; $y = 4,1447e^{0,0024x}$; $y = 0,4445e^{0,0042x}$. На сталі У8: а – залежність від часу витримки: $y = 3,6517x^{0,434}$; $y = 2,7923x^{0,4751}$; $y = 1,9383x^{0,508}$; б – залежність від температури: $y = 4,8014e^{0,0019x}$; $y = 0,5794e^{0,0037x}$; $y = 0,3271e^{0,004x}$. При молібденуванні в КНС №2: на технічному залізі: а – залежність від часу витримки: $y = 4,0858x^{0,5521}$; $y = 3,8063x^{0,5469}$; $y = 2,2157x^{0,6244}$; б – залежність від температури: $y =$

$7,2399e^{0,0022x}$; $y = 4,1447e^{0,0024x}$; $y = 0,6184e^{0,0038x}$. На сталі У8: а – залежність від часу витримки: $y = 4,0034x^{0,4326}$; $y = 3,21x^{0,4536}$; $y = 2,0984x^{0,5116}$; б – залежність від температури: $y = 3,8571e^{0,0022x}$; $y = 2,1497e^{0,0025x}$; $y = 0,5489e^{0,0035x}$.

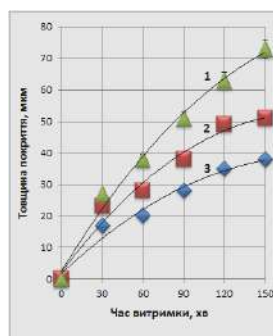
При боруванні (рис. 6.6) на технічному залізі: а – залежність від часу витримки: $y = 2,5382x^{0,7151}$; $y = 1,896x^{0,7516}$; $y = 1,2632x^{0,7944}$; б – залежність від температури: $y = 8,9249e^{0,0023x}$; $y = 1,2561e^{0,0039x}$; $y = 0,6271e^{0,0038x}$. На сталі У8: а – залежність від часу: $y = 3,1006x^{0,6259}$; $y = 3,5226x^{0,5338}$; $y = 2,5765x^{0,5333}$; б – залежність від температури: $y = 0,0695e^{0,007x}$; $y = 0,0954e^{0,0063x}$; $y = 0,2607e^{0,0046x}$. При боруванні в КНС №2: на технічному залізі: а – залежність від часу витримки: $y = 2,6328x^{0,705}$; $y = 2,0314x^{0,7379}$; $y = 1,264x^{0,7976}$; б – залежність від температури: $y = 7,7243e^{0,0025x}$; $y = 3,1227e^{0,003x}$; $y = 0,5474e^{0,004x}$. На сталі У8: а – залежність від часу витримки: $y = 2,2796x^{0,6217}$; $y = 1,669x^{0,6525}$; $y = 2,3319x^{0,4954}$; б – залежність від температури: $y = 0,1142e^{0,0062x}$; $y = 0,1425e^{0,0056x}$; $y = 0,3071e^{0,0042x}$.



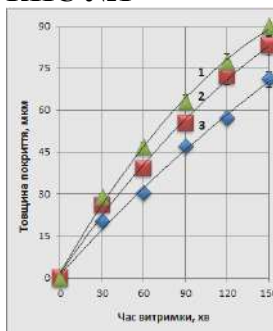
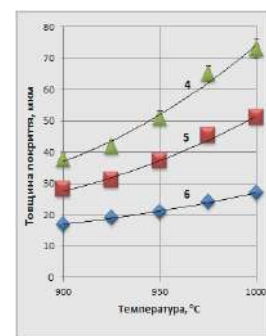
КНС №1



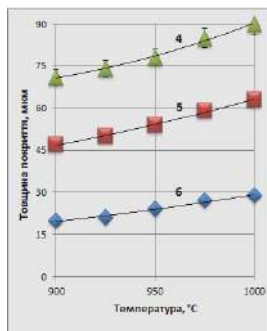
а-техн. залізо



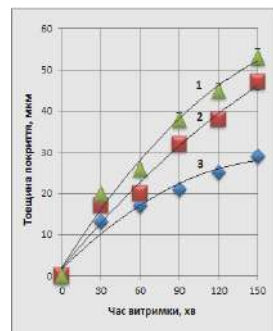
б - сталь У8



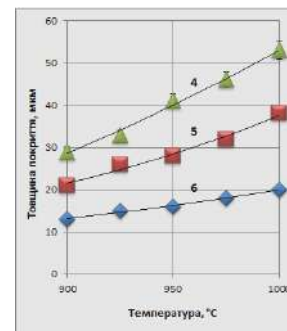
КНС №2



а-техн. залізо



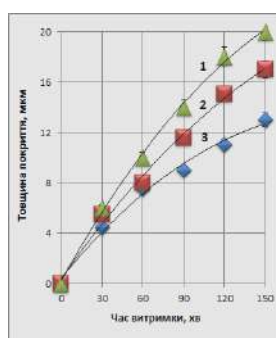
б - сталь У8



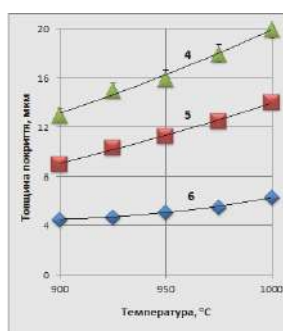
1 – 1050 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 950 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 6.6 – Вплив часу витримки та температури процесу на товщину борованого дифузійного шару з використанням КНС

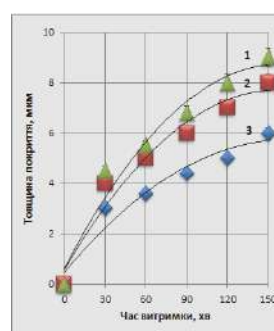
При вольфрамуванні (рис. 6.7) на технічному залізі: а – залежність від часу витримки: $y = 0,4391x^{0,7679}$; $y = 0,4461x^{0,7256}$; $y = 0,5149x^{0,6423}$; б – залежність від температури: $y = 0,3071e^{0,0042x}$; $y = 0,1883e^{0,0043x}$; $y = 0,2211e^{0,0033x}$. На сталі У8: а – залежність від часу витримки: $y = 0,9817x^{0,4357}$; $y = 0,9055x^{0,4272}$; $y = 0,6883x^{0,4189}$; б – залежність від температури: $y = 0,1518e^{0,0041x}$; $y = 0,0756e^{0,0045x}$; $y = 0,0834e^{0,004x}$. При вольфрамуванні в КНС №2: на технічному залізі: а – залежність від часу витримки: $y = 0,4202x^{0,7856}$; $y = 0,5167x^{0,7}$; $y = 0,4828x^{0,6746}$; б – залежність від температури: $y = 0,3141e^{0,0042x}$; $y = 0,2939e^{0,0039x}$; $y = 1,0042e^{0,0018x}$. На сталі У8: а – залежність від часу витримки: $y = 1,3072x^{0,3713}$; $y = 0,9055x^{0,4272}$; $y = 0,7262x^{0,4081}$; б – залежність від температури: $y = 0,0243e^{0,0059x}$; $y = 0,0075e^{0,007x}$; $y = 0,0077e^{0,0066x}$.



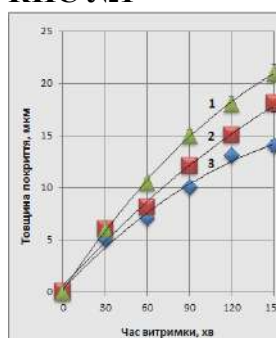
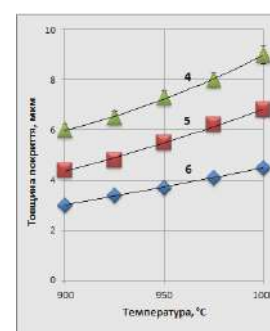
КНС №1



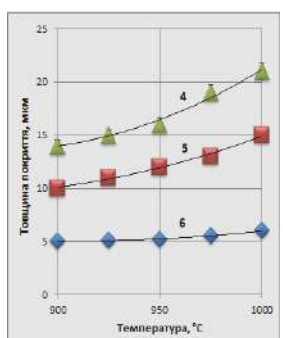
а–техн. залізо



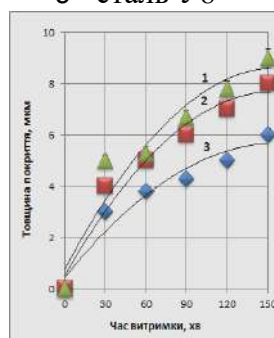
б - сталь У8



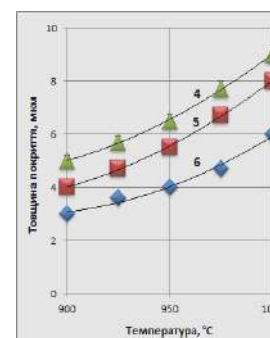
КНС №2



а– техн. залізо



б - сталь У8



1 – 1200 °C; 2 – 1150 °C; 3 – 1100 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 6.7 – Вплив часу витримки та температури процесу на товщину вольфрамового дифузійного шару з використанням КНС

Чим більше в сталі вуглецю, тим менша товщина захисного шару при даній температурі та тривалості насичення. Змінюючи величину коефіцієнту

дифузії та концентрацію дифундуючих елементів на поверхні, легуючі елементи в сталі можуть впливати на товщину шару. Цей вплив залежить від того, який з цих факторів буде більшим. Дослідження кінетики для захисних покриттів на сталі 20 і сталі 45 наведено в Додатках 3 і К.

6.2. Дослідження мікроструктури та фазового складу на сталях

Формалізація задачі при 3D-реконструкції по зображенням

Суть математичного рішення задачі 3D-реконструкції по зображенням (рис. 6.8) полягає у визначенні залежності між точками 2-х проєкцій [325].

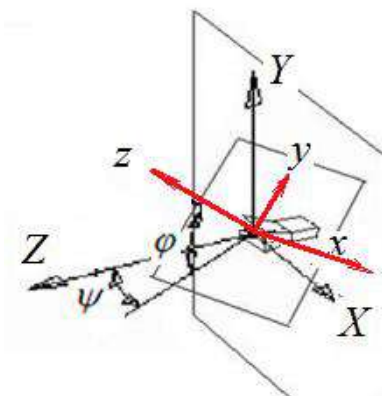


Рисунок 6.8 – Створення нової (допоміжної) системи координат (СК) з використанням 3D графіки на основі WinApi C++ [324].

При використанні 3D зображення на основі WinApi C++ було запропоновано перехід від головного виду до допоміжного за рахунок створення нової (допоміжної) системи координат (СК).

Орієнтація нової системами координат визначалась за допомогою матриці зворотнього перетворення:

$$B^{-1} = R_y^{-1} R_x^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\psi & \sin\psi \sin\varphi & \sin\psi \cos\varphi & 0 \\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi \sin\varphi & \cos\psi \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

Цю ж матрицю можна використати для встановлення залежності між головною і допоміжною системами координат:

$$(x \ y \ z \ 1) = (X \ Y \ Z \ 1) B^{-1} \quad (6.2)$$

В результаті отримуємо систему рівнянь для переходу від координат точок просторового об'єкту, визначеного в головній СК XYZ, до координат точок на площині x допоміжною СК:

$$x = X \cos \psi - Z \sin \psi \quad (6.3)$$

$$y = X \sin \psi \sin \varphi + Y \cos \varphi + Z \sin \psi \sin \varphi \quad (6.4)$$

$$z = 0 \quad (6.5)$$

Алгоритм 3D-реконструкції. Отримана вище система рівнянь дозволяє знайти координату Z кожної точки (X, Y) на головному зображенні, якщо відомі кути між СК і координати відповідної точки (x, y) на допоміжному зображенні. Відповідність між точками може встановлюватися по їх кольору.

Короткий опис алгоритму: Для кожної точки головного зображення (X, Y) визначаємо відповідну точку на допоміжному зображенні (x, y) , здійснюючи ітерацію координати Z . Відповідна точка знайдена, якщо співпадають 3 кольори точок (RGB) на обох зображеннях. Разом з відповідною точкою визначається і координата Z .

Детальний опис алгоритму: Для пошуку відповідної точки на двох зображеннях необхідно в ітераційному режимі: перевести координати точки з простору фото (I, J) в простір логічних координат (XY) ; задати координату Z ($Z = Z + dZ$); виконати перерахунок координат точки з головної СК (X, Y, Z) в допоміжну СК (x, y) ; перевести координати точки з простору логічних координат (x, y) в простори фото (I_1, J_1) ; перевірити на відповідність за кольором точки головного зображення (I, J) і допоміжного (I_1, J_1) . Цифрове зображення зберігається у вигляді прямокутної матриці, елементи якої несуть інформацію про колір елементарних ділянок зображення (пікселів), а номер рядок I і стовпець J елемент визначає його положення в матриці. Дослідження структури та фазового складу покриттів проводили з використанням рентгенівських установках ДРОН-2 і ДРОН-3, спільно працюючих з обчислювальним комплексом за програмою «АРФА», в

автоматичному режимі запису дифракційних ліній [225, 254, 305, 306, 318, 321, 328, 330–334].

Дослідження структури алітованих захисних дифузійних шарів.

Мікроструктури алітованих дифузійних шарів (рис. 6.9), отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ: 16% ECD + 12% Al + 66% Al₂O₃ + 2% I₂ + 4% NH₄Cl; 20% ECD + 25% Al + 15% Cr + 34% Al₂O₃ + 2% I₂ свідчать, що покриття мають рівномірний характер, концентрація хрому на поверхні складає 3,8...8,7%, алюмінію 48,4...53,6%.

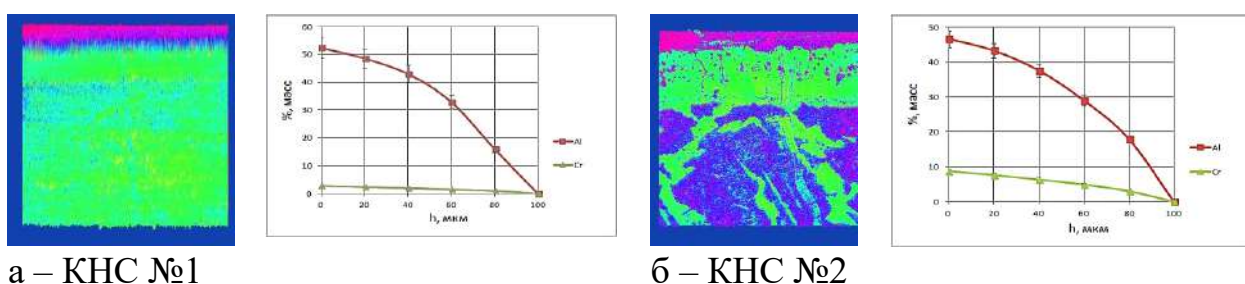
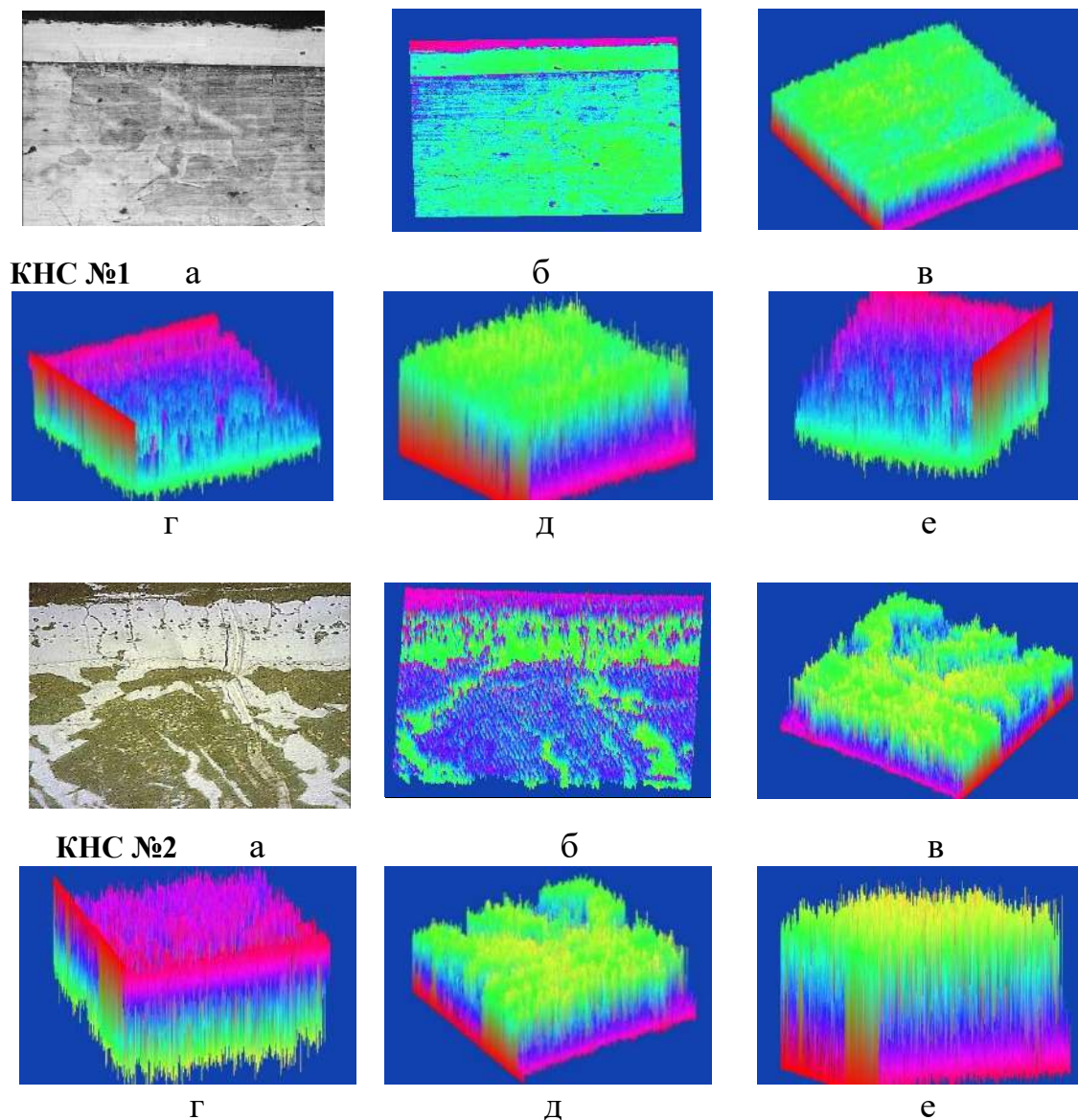


Рисунок 6.9 – Мікроструктура при 2D зображенні та розподіл хімічних елементів по товщині алітованих шарів (сталь 45: $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2\text{ год.}$)

Алітовані покриття, отримані з використанням КНС (рис. 6.10–6.11) на технічному залізі та конструкційних матеріалах мають дифузійний характер і при виявленні їх травленням повністю відображають поверхню конструкційного матеріалу. Моделювання фазового складу одержаних карбідних, інтерметалідних шарів і аналіз α -фази, з використанням штучного інтелекту програми TPC7+ (target phase composition), повністю підтверджує рентгеноструктурний аналіз покриттів. Отримана первинна вірогідність (DS) при 3D моделюванні по пороговим значенням за рахунок підсилення різниці фазового складу дифузійного шару (кореляція з 3D зображенням (рис. 6.10–6.11, г) і структурної оцінки карбідних фаз при ідентифіковані мікроструктури при заданій цільовій функції (рис. 6.12, крива 1).

Розрахунки проводили для сталі 45. Доказано (рис. 6.12, а, б), що дифузійні алітовані шари з вірогідністю 0,65...0,9 мають в своєму складі два

карбіди $(Cr,Fe)_{23}C_6$ і $(Cr,Fe)_7C_3$, а також алітовані фази (рис. 6.12, в, г) Fe_2Al_5 , Fe_3Al для КНС №1 і Fe_3Al для КНС №2 і розлогу криву тв. розчину Al і Cr в α -Fe. Можливість такого фазового складу корелює з 3D зображенням (рис. 6.10–6.11, е) характеру розподілу насичуючих елементів.

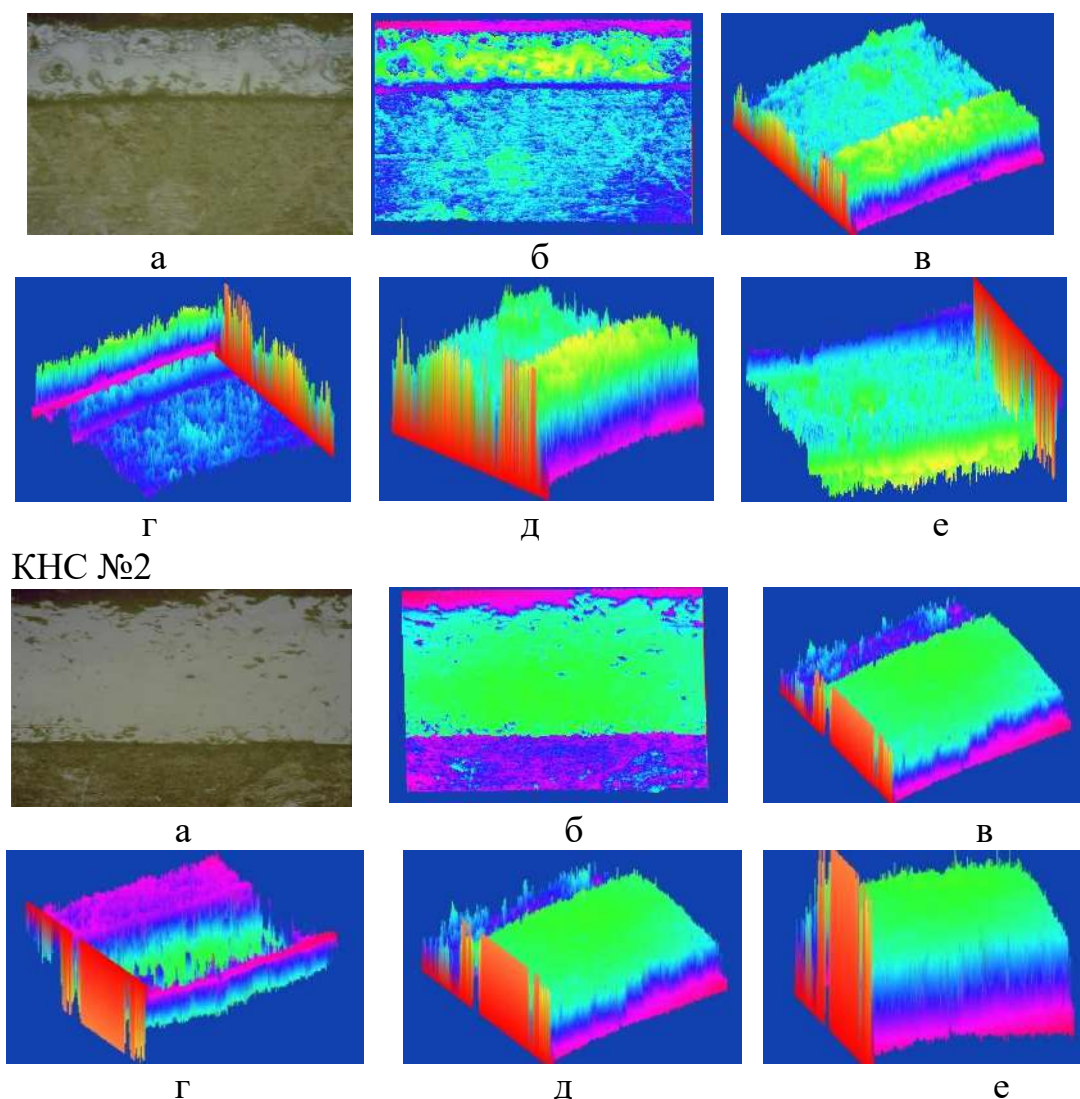


а – мікроструктура алітованого шару, $\times 150$, б – 2D мікроструктура, 3D: в – вокселізація пористості, г – фазового складу, д – карбідних фаз, е – вокселізація розподілу насичуючих елементів

Рисунок 6.10 – Мікроструктура алітованого шару (сталь 45)

Згідно з діаграмою стану [326] системи Fe–Al алюміній – α -стабілізуєчий елемент, добре розчиняється в α -Fe, утворюючи широкі області тв. розчинів з ОЦК структури. Розчинність алюмінію в γ -Fe при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ складає

1,285% (ат.); γ -фаза повністю зникає при 1,95% (ат.) Лі. В сплавах системи Fe–Al утворюються п'ять стабільних фаз: Fe_3Al , ε , FeAl_2 (ξ), $\text{Fe}_2\text{Al}_{15}$ (η), FeAl_3 (ν), кожна має певну область гомогенності.

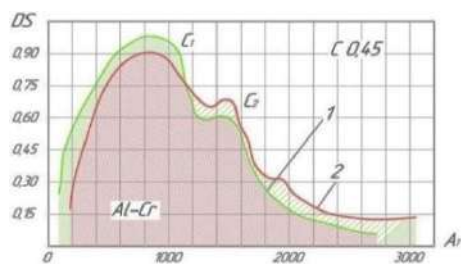


а – мікроструктура алітованого шару, $\times 150$, б – 2D мікроструктура, 3D: в – вокселізація пористості, г – фазового складу, д – карбідних фаз, е – вокселізація розподілу насичуючих елементів

Рисунок 6.11 – Мікроструктури алітованого шару (сталь У8)

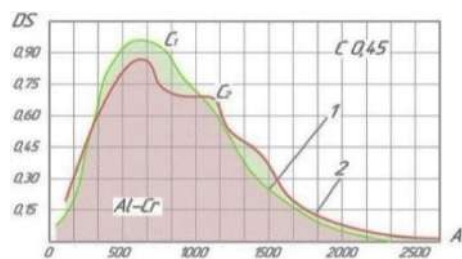
Фаза $a_2(\text{FeAl})$ з впорядкованою ОЦК ґраткою типу $\text{B}_2(\text{CzC1})$ утворюється безпосередньо при кристалізації сплавів по перитектичній реакції $\text{p} + a\text{-Fe} \leftrightarrow a_2(\text{FeAl})$. Фаза a_2 існує в двох поліморфних модифікаціях: високо- і низькотемпературній. Перетворення $a_2(\text{в}) \leftrightarrow a_2(\text{н})$ сплаву з 51% (ат.) Al спостерігається при 803 °C і дещо знижується при збільшенні вмісту

заліза. При 552 °С і 26,8% (ат.) Al реалізує вироджене перитектоїдне перетворення $\alpha + a_9 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{Al}$; точку з координатами називають іноді подвійною точкою Кюрі, оскільки в ній співіснують феромагнітна фаза



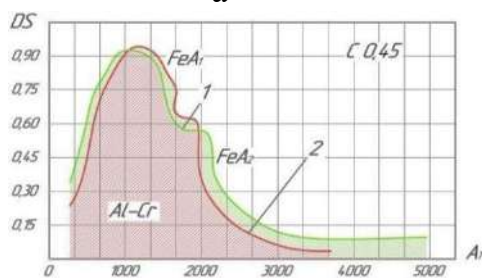
Розмір структурного об'єкту, нм

а



Розмір структурного об'єкту, нм

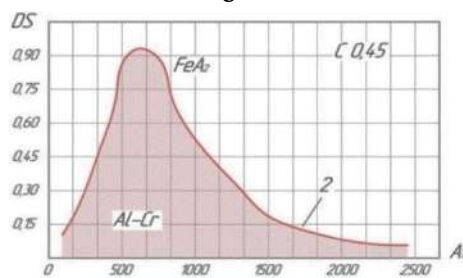
б



Розмір структурного об'єкту, нм

в

а, в – КНС №1



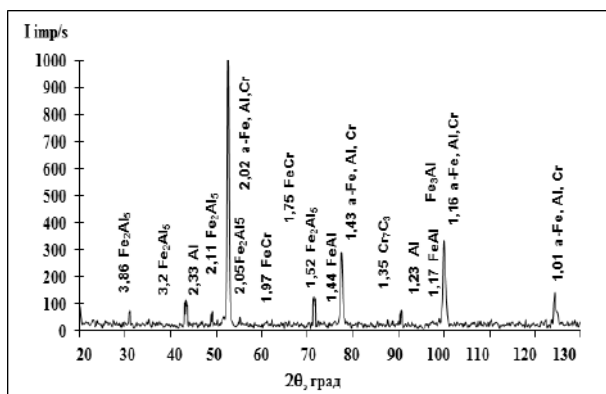
Розмір структурного об'єкту, нм

г

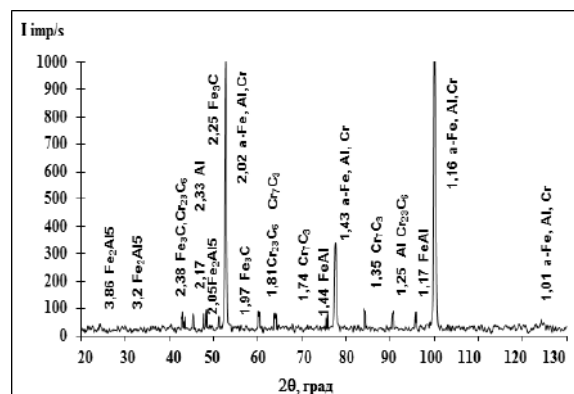
б, г – КНС №2

Рисунок 6.12 – Первинна вірогідність (DS) отримання карбідних фаз (а, б) і алюмінідних фаз і тв. розчинів Al і Cr в α -Fe (в, г).

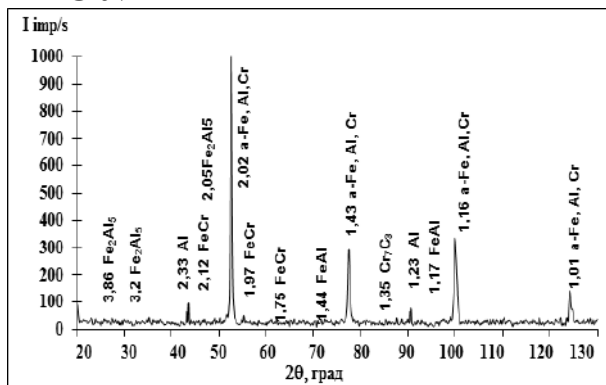
α -Fe і парамагнітна Fe_3Al . Кристалічна ґратка фази Fe_3Al – кубічна типу DO_3 (BiFe_3). Проекції поверхонь ліквідус і солідус, а також політермічні та ізотермічні розрізи сплавів FeAl_3 – CrAl_3 і Fe_3Al – Fe_3Cr , загартовані з 1000 °С і повільно охолоджені зі швидкістю 25 °С дозволили встановити сполуки Fe_3Al і FeAl залежно від складу сплаву. Дослідження фазового складу отриманих дифузійних шарів (рис. 6.13) дозволили встановити, що при насиченні в системі КНС №1 на технічному залізі маємо фази: Fe_2Al_5 , Fe_3Al , тв. розчин Cr, Al в Fe, на сталі 45 і У8 фази: $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ + тв. розчин Al і Cr в α -Fe, Fe_2Al_5 , Fe_3Al . При насиченні в КНС №2 дифузійний шар на технічному залізі має наступні фази: FeAl , Fe_3Al , FeCr , тв. розчин Cr, Al в α -Fe. На сталі 45: $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ + тв. розчин Al і Cr в α -Fe, Fe_3Al .



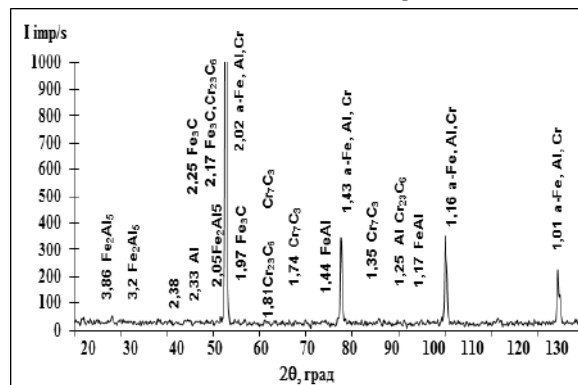
КНС №1 а – технічне залізо



б – сталь 45



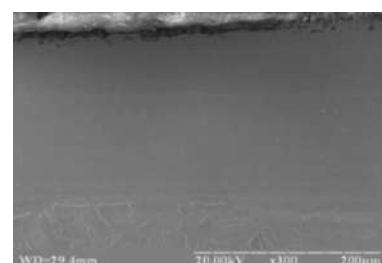
КНС №2 в – технічне залізо



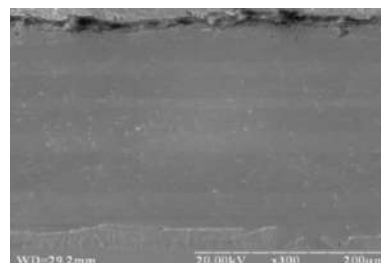
г – сталі 45

Рисунок 6.13 – Дифрактограма зразка з алітованим дифузійним шаром, отриманих в КНС №1 і КНС №2 ($\tau_{\text{в}} = 2$ год., $t_{\text{п}} = 1000$ °С)

Дослідження з використанням растрового мікроскопу РЕМ–106і, дозволило доказати, що дифузійні шари (рис. 6.14) характеризуються невеликою пористістю 1,2...1,7%. Слід зазначити також і якісну адгезію покриття з основним металом, про що свідчить відсутність на лінії метал–покриття плівок окислів.



а – КНС №1



б – КНС №2

Рисунок 6.14 – Мікроструктури алітованих дифузійних шарів (x200) на сталі У8 при дослідженні на адгезію ($t_{\text{п}} = 1000$ °С, $\tau_{\text{в}} = 2,5$ год.)

Досліджуючи зміни концентрації розподілу компонентів легованих алітованих покриттів, встановлено, що легуючі елементи (рис. 6.15–6.16) досить добре дифундують вглиб сталі 45 на глибину до 130 мкм.

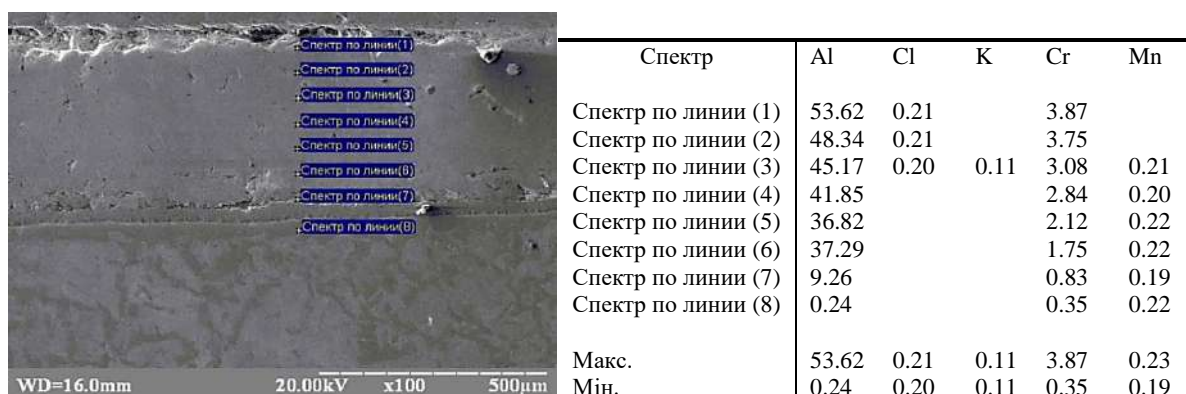


Рисунок 6.15 – Характер розподілу елементів по товщині алітованого покриття на сталі 45 в КНС №1 ($t_{\text{п}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2,5\text{ год.}$)

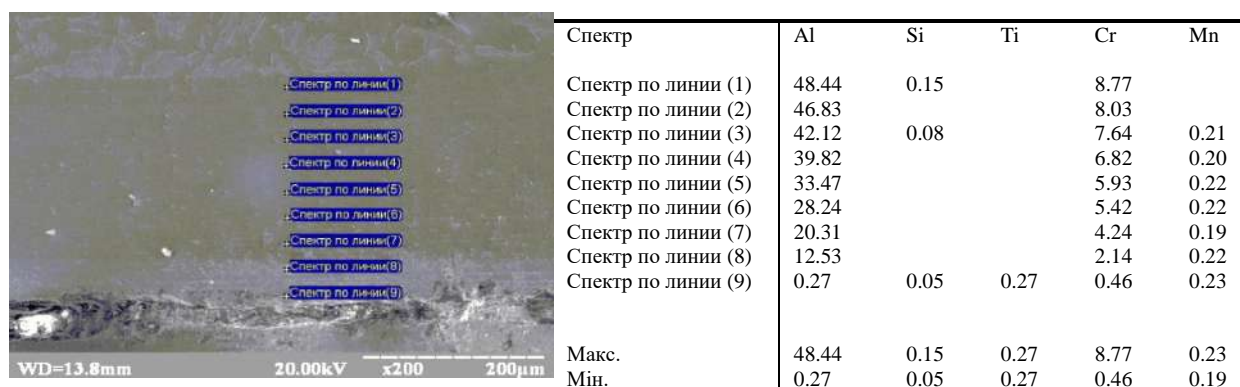


Рисунок 6.16 – Характер розподілу елементів по товщині алітованого покриття на сталі 45 в КНС №2 ($t_{\text{п}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2,5\text{ год.}$)

Алюміній, хром рівномірно розподіляються по товщині шару. Легуючі елементи (табл. 6.1) в дифузійному шарі сприяють отриманню багатодисперсної структури, це приводить до збільшення їх концентрації,

Таблиця 6.1 – Концентрації легуючих елементів (% мас.) на поверхні сталі 45 після алітування з використанням різних насичуючих середовищ

Концентрація % мас.	КНС №1	КНС №2	Ізотермічне середовище
Al	53,62	48,44	44,7
Cr	3,87	8,77	6,8

у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах. Так кількість хрому на поверхні збільшується на 5...27%, алюмінію на 8...19%.

Алітовані дифузійні шари (рис. 6.17) отримані з використанням КНС на ВВКМ характеризуються рівномірністю по товщині [327–329, 353]. З підвищенням температури процесу товщина покриття зростає. При легуванні хромом (рис. 6.17, в) захисні дифузійні шари мають карбідну фазу Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 і фази Al_2Cr_3 , CrAl_2 . Результати досліджень покриттів на ВВКМ дозволяють стверджувати, що у всьому температурно-часовому інтервалі захисне покриття складається з двох зон: внутрішньої, яка містить карбід хрому і зовнішньої алітованої зони.

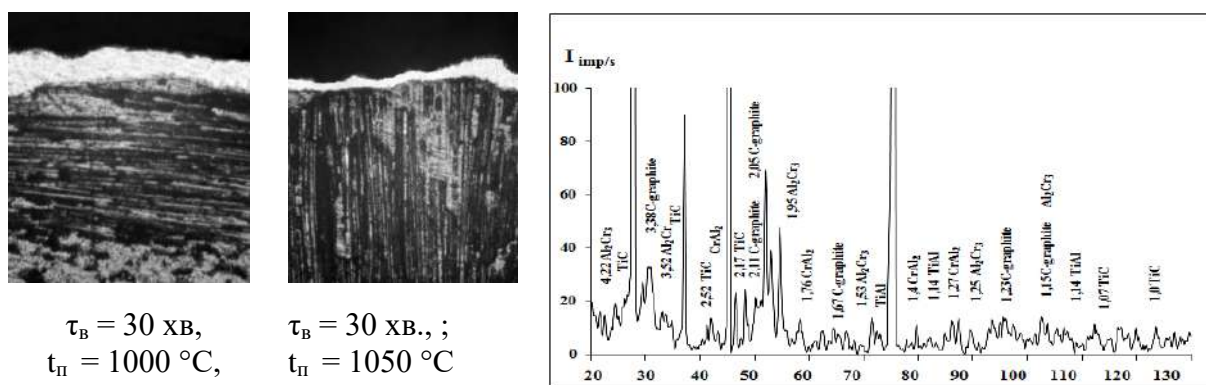


Рисунок 6.17 – Мікроструктури алітованих дифузійних шарів на ВВКМ (а, б), в – дифрактограма зразка [327]

Встановлено, що на поверхні ВВКМ паралельній базисній площині (002), товщина шару у 1,3...1,4 рази більша, ніж на поверхні перпендикулярної до неї. Лімітуючою ланкою є утворення активних атомів вуглецю на межі підкладка – покриття та їх перехід в кристалічну ґратку карбіду. У підсумку цей складний процес визначається самодифузією легуючих елементів у конструкційний матеріал.

Дослідження структури ванадієвих захисних дифузійних шарів

Мікроструктури ванадієвих дифузійних шарів (рис. 6.18), мають рівномірний характер, концентрація ванадію на поверхні складає 62,3...73,6%, алюмінію 10,4...15,2%, хрому 6,8...7,6%.

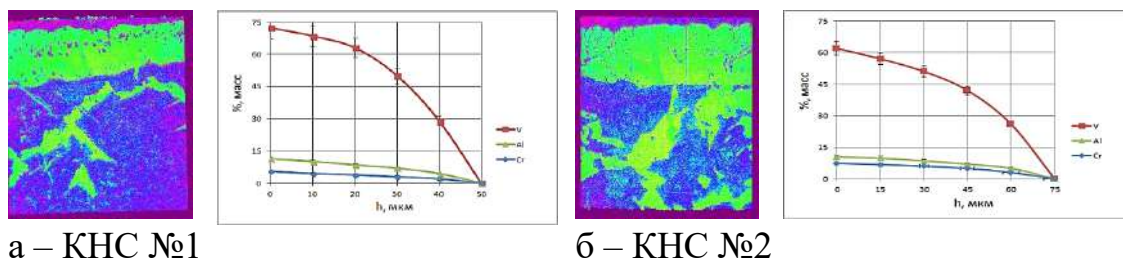


Рисунок 6.18 – Мікроструктура 2D зображення і розподіл хімічних елементів по товщині ванадієвих шарів (сталь 45: $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2,5\text{ год.}$)

Дослідження мікроструктури ванадієвого дифузійного шару, отриманого в КНС з використанням 2D і 3D моделювання (рис. 6.19) дозволяє спрогнозувати структуру та фазовий склад покриття. Первинна вірогідність (DS) при 3D моделюванні по пороговим значенням, за рахунок підсилення різниці фазового складу дифузійного шару (кореляція з 3D зображенням (рис. 6.19, г)), і структурної оцінки карбідних фаз при ідентифіковані мікроструктури (кореляція з 3D зображенням (рис. 6.19, д)), дозволило отримати розрахункову величину DS (рис. 6.20, крива 2) при заданій цільовій функції (рис. 6.20, крива 1), що була отримана при термодинамічному моделюванні. Розрахунки проводили для сталі 45. Доказано (рис. 6.20, а, б), що дифузійні ванадієві шари з вірогідністю 0,65...0,9 мають в своєму складі два карбіди V_2C , VC , а також тв. розчин V, Al і Cr в α -Fe (рис. 6.20, в, г). Можливість такого фазового складу корелює з 3D зображенням характеру розподілу насичуючих елементів (рис. 6.19, е).

Згідно з діаграмою стану системи Fe-V [326] при високих температурах в сплавах системи існує безперервний ряд твердих розчинів між δ -Fe і V. Ліквідус має точку мінімуму при 31% (по масі), або 33% (ат.) V і $1468\text{ }^{\circ}\text{C}$. В області еквіатомного складу в твердому стані виявлена проміжна фаза $\sigma(\text{FeV})$, яка утворюється в результаті перетворення в твердому стані при $1219\text{ }^{\circ}\text{C}$ і 48% (ат.) V. Область її гомогенності від 37 до 57% (ат.), або 35–55% (по масі) V при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ і від 39 до $54,7\pm 1\%$ (ат.), або 37–52% (по масі) V при $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$, область гомогенності α -фази ширше. Виділенню стабільної α -фази передують утворення метастабільної впорядкованої фази із структурою CsCl.

Максимальна ширина області гомогенності γ -фази спостерігається при 1150°C і досягає 1,28% мас., або 1,4% (ат.) V. Двофазна область ($\alpha+\gamma$) тягнеться при цій температурі до 1,82% мас., або 2% (ат.) V. На підставі аналізу загального характеру взаємодії хімічних елементів [326] із Fe при високих температурах в системі є безперервна розчинність – α -тв. розчин.

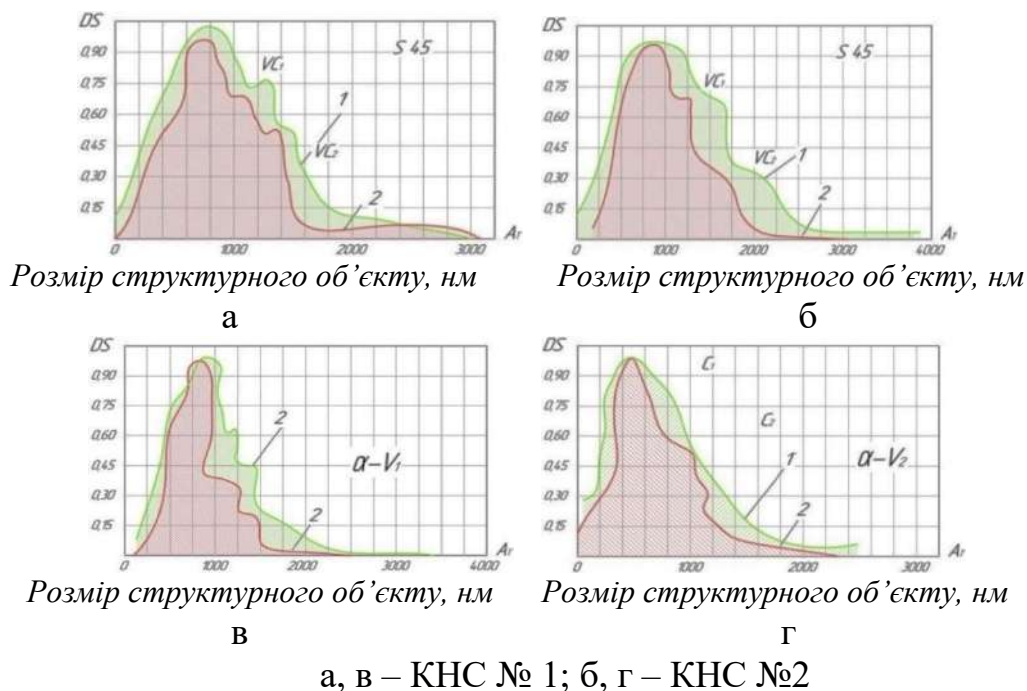
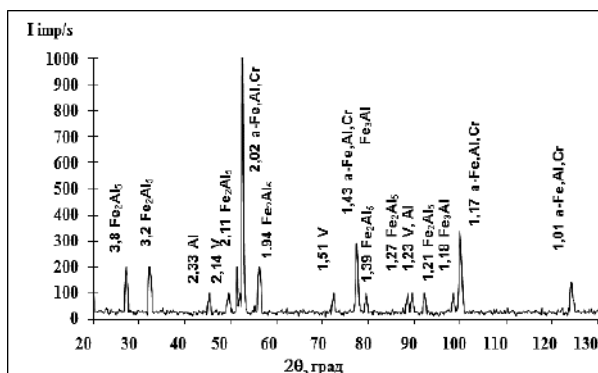


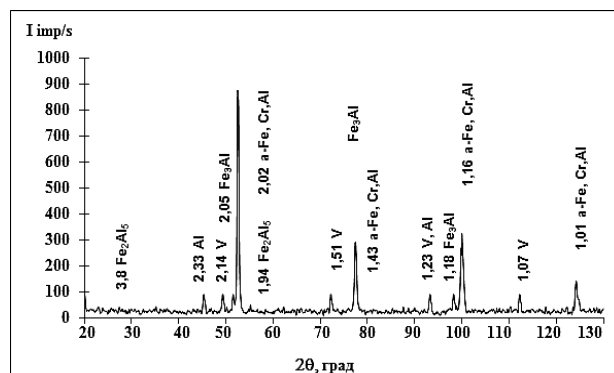
Рисунок 6.20 – Первинна вірогідність (DS) отримання карбідних фаз ванадію (а, б) і твердих розчинів V, Al і Cr в α -Fe (в, г) при насиченні в КНС

При охолодженні в подвійних системах з'являються фази FeCr і FeV, що утворюють тв. розчин, відокремлений від a двофазної області $\alpha+\sigma$. В подвійній системі Fe–Cr, згідно з якими σ -фаза, що утворюється при $\sim 820^\circ\text{C}$ евтектоїд розпадається при $T < 500$ або 520°C , даючи широку область незмішуваності при низьких температурах.

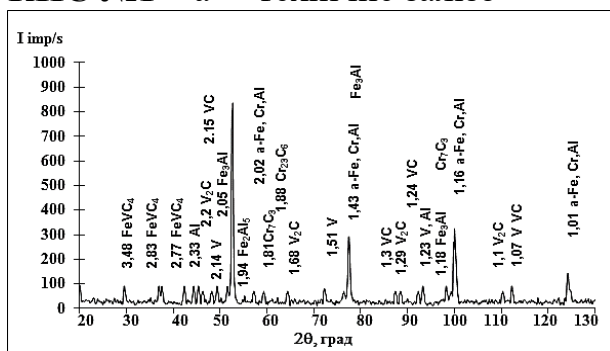
Дослідження фазового складу (рис. 6.21) ванадієвих дифузійних шарів [334] дозволили встановити, що при насиченні в КНС №1 на технічному залізі та сталі 20 дифузійний шар має наступні фази: α -тв. розчин V в Fe, Fe_2Al_5 , Fe_3Al , леговані ванадієм, на сталі (рис. 6.21) 45 і У8 дифузійний шар має карбіди ванадію V_2C , VC, що легуються алюмінієм, хромом.



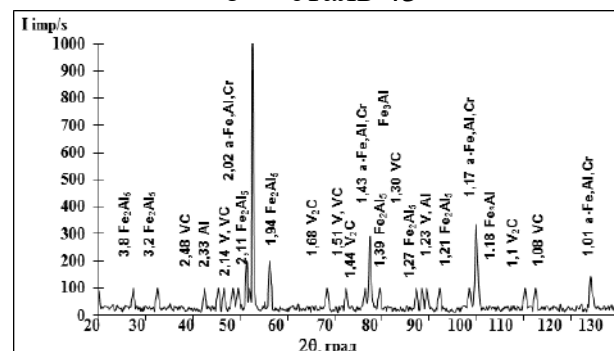
КНС №1 а – технічне залізо



б – сталь 45



КНС №2 в – технічне залізо

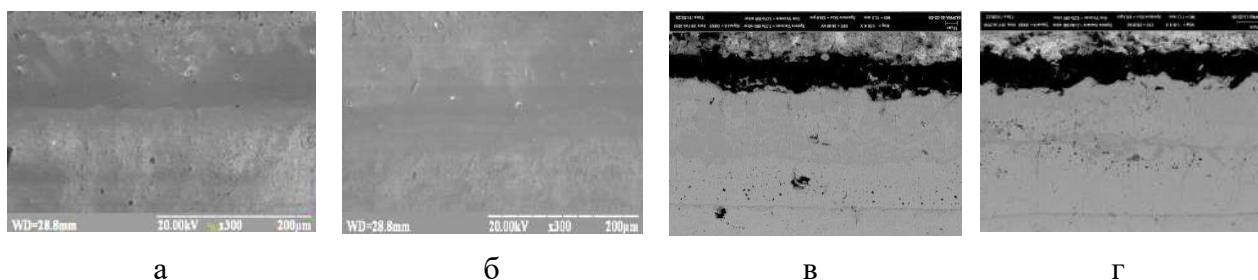


в – сталь 45

Рисунок 6.21 – Діфрактограма зразка з ванадієвим дифузійним шаром, отриманим в КНС №1 і КНС №2 ($\tau_b = 2$ год., $t_n = 1000$ °C)

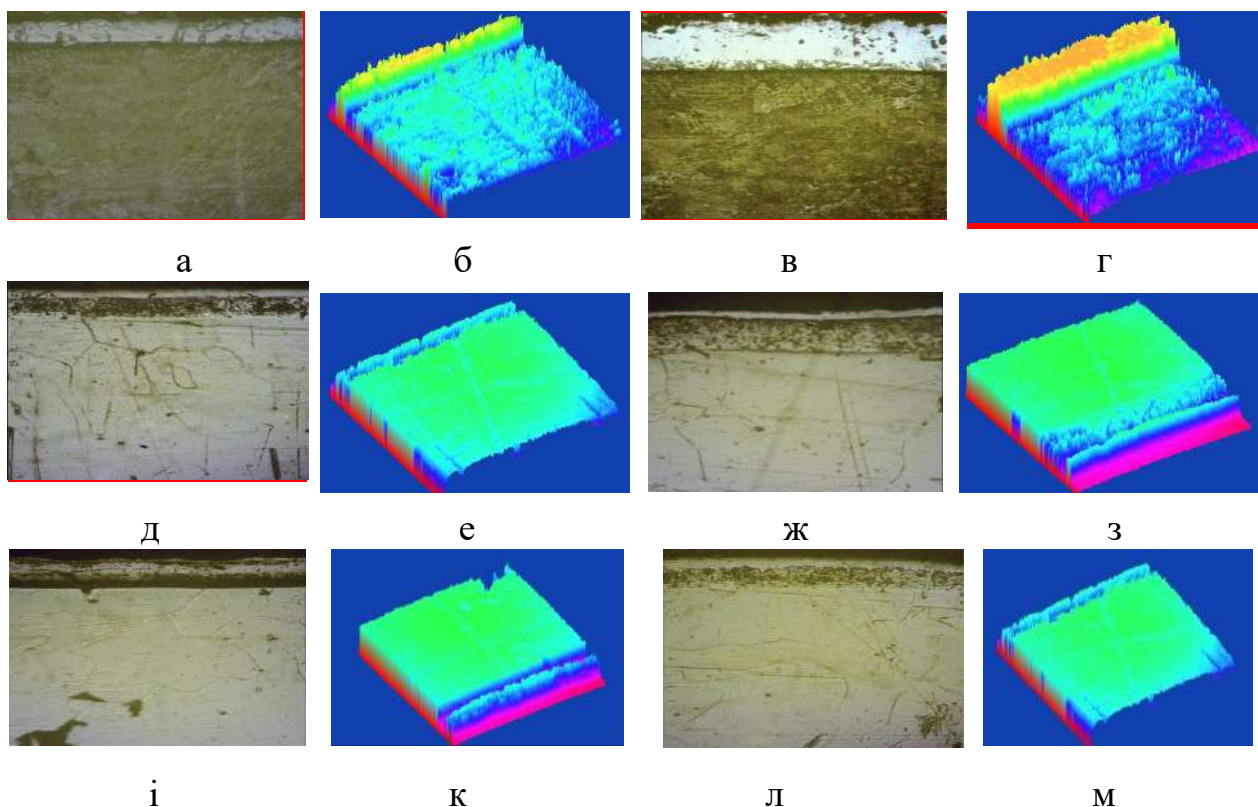
На поверхні знаходиться V_2C . В верхній частині концентрація алюмінію складає 7,4...11,3%, хрому 2,7...5,4%. Товщина зони 7...12 мкм. Зона монокарбиду ванадію має алюмінію 8,3...9,6%, мас., хрому в кількості 10,3...11,8% мас. Перехідна зона має смужку товщиною 3...5 мкм, виявляється у вигляді виразної темної смужки товщиною 2...3 мкм. Товщина всього дифузійного шару досягає 55...70 мкм. Дифузійні шари, отримані з використанням КНС №2 на сталі 45 і У8 складаються з фази V_2C товщиною 9...12 мкм. За ним йде зона, що має фазу VC товщиною до 15 мкм. Далі маємо фази $(Fe,Cr,V,Al)_{23}C_6$, карбід хрому $(Fe,Cr,V,Al)_7C_3$. Внутрішня зона відрізняється від середньої перерозподілом карбідів на користь $Cr_{23}C_6$. Загальна товщина дифузійного шару складає 60...70 мкм. Після карбідної зони йде зона тв. розчину ванадію, алюмінію і хрому в α -залізі. На сталі 45 і У8 фази: VC , фази α -тв. розчин V в Fe , $(Cr,Fe)_{23}C_6$, Fe_2Al_5 , Fe_3Al , леговані ванадієм. При насиченні в КНС №2 дифузійний шар на технічному залізі має

наступні фази: FeAl , Fe_3Al , FeCr , тв. розчин Cr , Al в $\alpha\text{-Fe}$. Ванадієві дифузійні шари (рис. 6.22) характеризуються рівномірністю по товщині та мають пористість 0,9...1,1%.



а, в – сталь 45, КНС №1; б, г – сталь 20, КНС №2

Рисунок 6.22 – Мікроструктури ванадієвих дифузійних шарів (x200), для дослідження адгезії ($t_{\text{п}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2\text{ год.}$)



а, б – КНС №1; в, г – КНС №2 (сталь У8); д, е – КНС №1; ж, з – КНС №2 (техн. Fe); і, к – КНС №1; л, м – КНС №2 (сталь 20)

Рисунок 6.23 – Мікроструктури та 3D зображення ванадієвих дифузійних шарів на сталях ($t_{\text{п}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2\text{ год.}$), x150

Слід зазначити також і якісну адгезію покриття з основним металом, про що свідчить відсутність на лінії метал–покриття плівок, окислів, пор. З

підвищенням складу вуглецю в насичуючому матеріалі товщина шару зменшується (рис. 6.23).

Досліджуючи зміни концентрації розподілу компонентів при отриманні ванадієвих дифузійних шарів (рис. 6.24–6.25) встановлено, що легуючі елементи досить добре дифундують вглиб сталі 45 на глибину до 120 мкм.

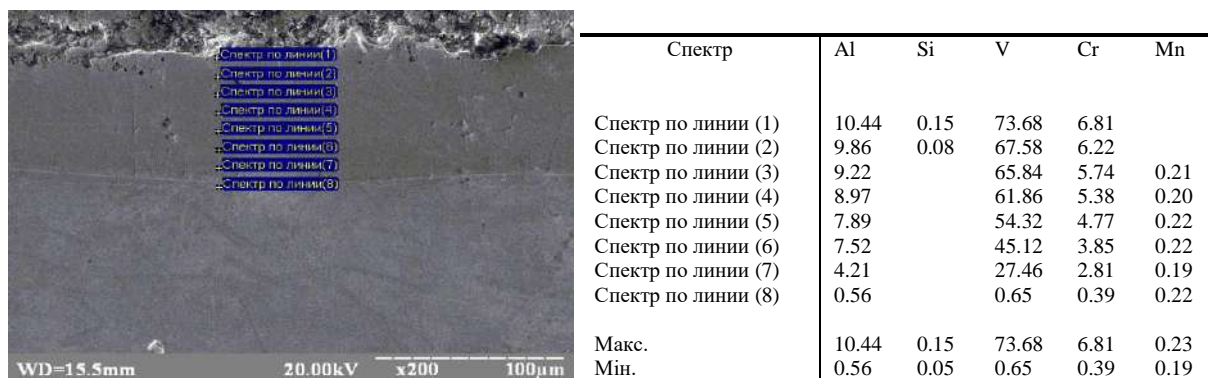


Рисунок 6.24 – Характер розподілу елементів по товщині ванадієвого покриття на сталі 45 в КНС №1 ($t_{\text{п}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2,5 \text{ год.}$)

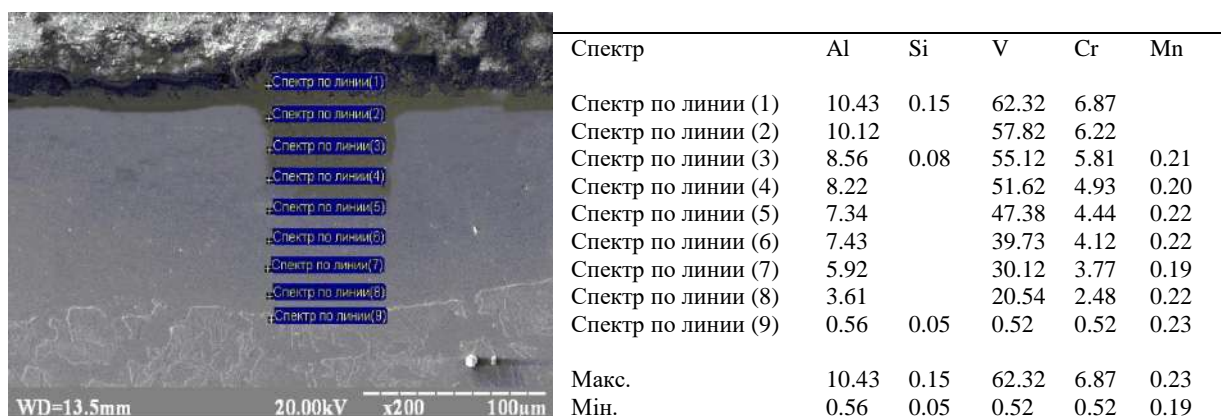


Рисунок 6.25 – Характер розподілу елементів по товщині ванадієвого покриття на сталі 45 в КНС №2 ($t_{\text{п}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2,5 \text{ год.}$)

Ванадій, алюміній, хром рівномірно розподіляються по товщині покриття. Легуючі елементи в дифузійних шарах сприяють отриманню багатодисперсної структури, що призводить до збільшення їх концентрації (табл. 6.2) у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах. Так кількість ванадію на поверхні збільшується на 3...22%, хрому на 4%, алюмінію на 2%.

Таблиця 6.2 – Концентрації легуючих елементів (% мас.) на поверхні сталі 45 після ванадіювання з використанням різних насичуючих середовищ

Концентрація, % мас.	КНС №1	КНС №2	Ізотермічне середовище
V	73,68	62,32	60,3
Al	10,44	10,43	9,7
Cr	6,81	6,87	6,6

Дослідження структури титанових захисних дифузійних шарів

Мікроструктури титанових дифузійних шарів (рис. 6.26), отриманих з використанням КНС: 16% ECD + 18% Ti + 61% Al₂O₃ + 3% AlF₃ + 2% NH₄I; 20% ECD + 20% TiO₂ + 15% Al + 40% Al₂O₃ + 3% AlF₃ + 2% NH₄I мають рівномірний характер, концентрація титану на поверхні складає: 27,8...36,6%, алюмінію 20,4...19,2%, хрому 7,4...6,9%.

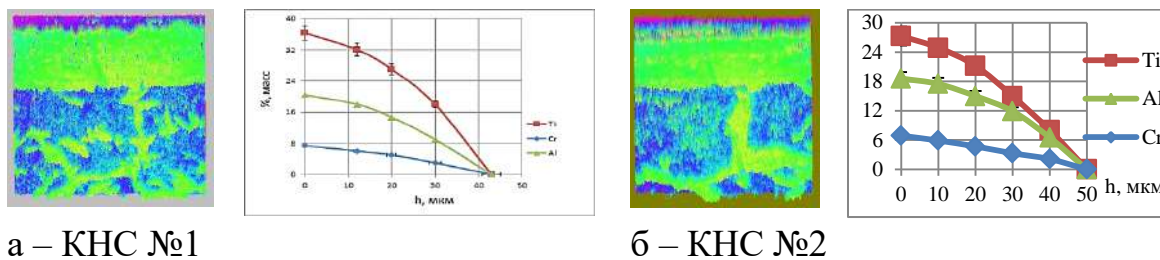
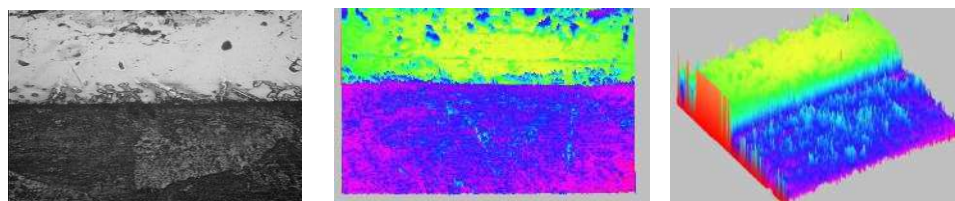


Рисунок 6.26 – Мікроструктура титанового шару при 2D зображенні, розподіл хімічних елементів по товщині титанових дифузійних шарів (сталі 45: $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2,5\text{ год.}$)

Дослідження мікроструктури (рис. 6.27) титанового дифузійного шару, отриманого в КНС з використанням 2D і 3D моделювання дозволяє спрогнозувати експлуатаційні характеристики захисного шару. Первинна вірогідність (DS) при 3D моделюванні титанових дифузійних шарів по пороговим значенням, за рахунок підсилення різниці фазового складу дифузійного шару (кореляція з 3D зображенням (рис. 6.27, г)) і структурної оцінки карбідних фаз при ідентифікованні мікроструктури (кореляція з 3D зображенням (рис. 6.27, д)), дозволило отримати розрахункову величину DS (рис. 6.28, крива 2)

при заданій цільовій функції (рис. 6.28, крива 1), яка отримана при термодинамічному моделюванні.

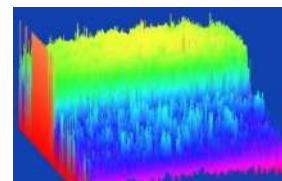
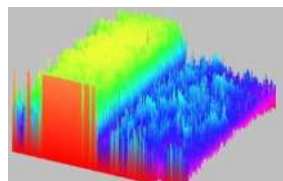
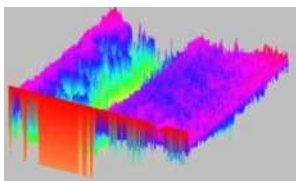
Сталь У8



КНС №1 а

б

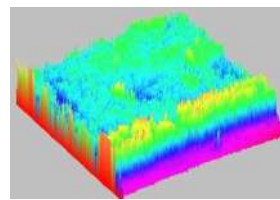
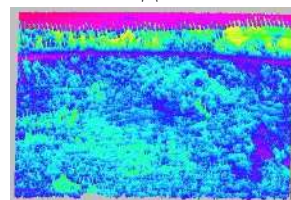
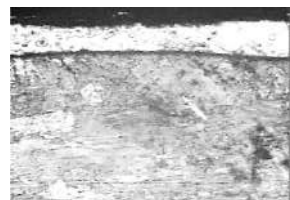
в



г

д

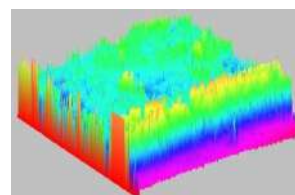
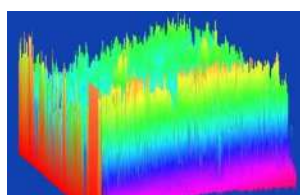
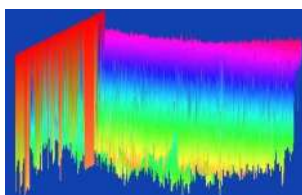
е



а

б

в

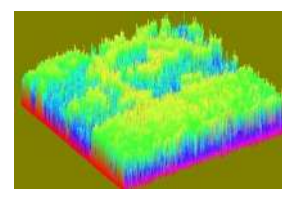
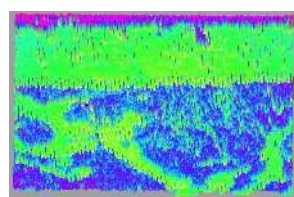


КНС №2 г

д

е

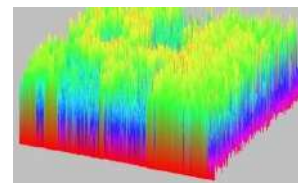
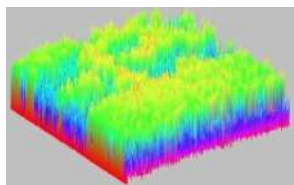
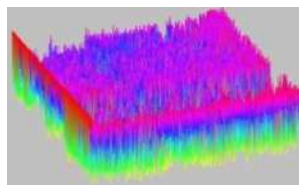
Сталь 45



а

б

в



г

д

е

а – мікроструктура титанового шару, х150, б – 2D мікроструктура,
3D: в – вокселізація пористості, г – фазового складу, д – карбідних фаз,
е – вокселізація розподілу насичуючих елементів

Рисунок 6.27 – Мікроструктури титанового шару

Розрахунки проводили для сталі 45. Доказано (рис. 6.28, а, в), що дифузійні титанові шари, отримані в КНС №1 з вірогідністю 0,9...0,95 мають в своєму складі карбід TiC , з включеннями карбиду $(Fe,Cr,Ti,Al)_{23}C_6$, а також Fe_2Al_5 , $FeAl$, Fe_3Al тв. розчин титану, алюмінію і хрому в α -залізі (рис. 6.28, б). В КНС №2: фази TiC , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, а також $FeAl$, Fe_3Al і тв. розчин титану, алюмінію і хрому в α -залізі (рис. 6.28, г). Можливість такого фазового складу корелює з 3D зображенням характеру розподілу насичуючих елементів (рис. 6.27, е).

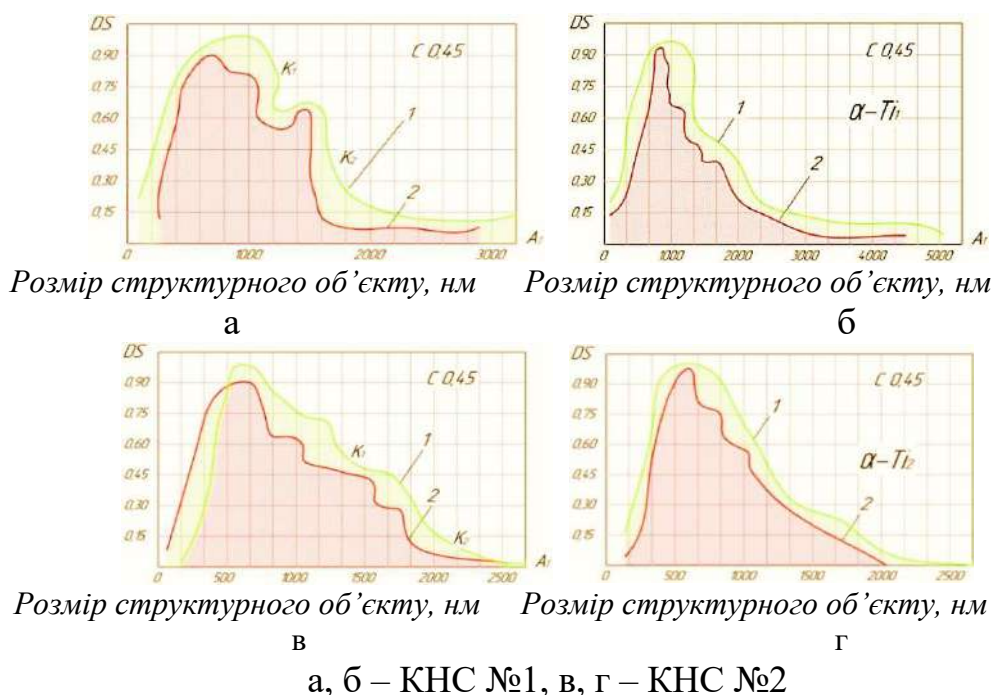


Рисунок 6.28 – Первинна вірогідність (DS) отримання карбідних фаз титану (а, б) і тв. розчинів Ti , Al і Cr в α - Fe (в, г) при насиченні в КНС

Згідно з діаграмою стану системи $Fe-Ti$ [326] титан стабілізує ОЦК модифікації заліза та сприяє отриманню ГЦК модифікацій. Спостерігається безперервний перехід між δ – і α - Fe при зміні температури, область існування δ - Fe виділити практично неможливо. В сплавах системи утворюються два інтерметалідні з'єднання: $TiFe_2$ і $TiFe$. Перше з цих з'єднань кристалізується з відкритим максимумом при $1427\text{ }^\circ C$ і має досить широку область гомогенності в межах $\sim 10\%$ (ат.) при $1300\text{ }^\circ C$. З'єднання $TiFe$ утворюється по перитектичній реакції при $1317\text{ }^\circ C$, область його гомогенності не перевищує

~ 4 % (ат.). Гранична розчинність титану в α -Fe не перевищує 9,8% (ат.). При 1289 °C кристалізується евтектика $\text{TiFe}_2 + \alpha\text{-Fe}$. Розчинність титану в γ -Fe при 1100 °C складає ~ 1,0 % (ат.). З боку титану при 1085 °C кристалізується евтектика $\text{TiFe} + \beta\text{-Ti}$, евтектична точка розташовується при ~ 71% (ат.) Ti. Максимальна розчинність заліза в β -Ti досягає ~ 22% (ат.). Приблизно при 590 °C протікає евтектоїдна реакція: $\beta\text{-Ti} \leftrightarrow \text{TiFe} + \alpha\text{-Ti}$. Розчинність заліза в α -Ti незначна. За даними [326], максимальна розчинність Fe в α -Ti при евтектоїдній температурі складає 0,44 % (ат.), знижуючись при 400 °C до 0,34% (ат.). Розчинність титану в α -Fe досягає 3,08% (ат.) при 900 °C, знижуючись до 1,86% (ат.) при 600° C. З'єднання TiFe має гексагональну структуру типу MgZn_2 з $a = 0,4774$ нм, $c = 0,7794$ нм при 27,4% (ат.) Ti і $a = 0,4814$ нм, $c = 0,785$ нм при 37% (ат.) Ti. З'єднання TiFe має кубічну структуру типу CrC1 з періодом $a = 0,2976$ нм при 49,5 % (ат.) Ti. Поверхня ліквідус системи Fe–Al–Ti при 800 °C дозволяє виявити три потрібні з'єднання $T_1(\text{TiAlFe}_2)$; $T_2(\text{TiAl}_2\text{Fe})$ і $T_3(\sim\text{Ti}_8\text{Al}_{22}\text{Fe}_3)$. Ці з'єднання плавляться конгруентно при 1270, 1240 і 1330° C. Ізотермічний розріз сплавів системи (відпалювання при 800 °C, 600–900 годин) характеризується існуванням потрібних з'єднань: α -фаза [25% (ат.) Ti; 9% (ат.) Fe; 66% (ат.) Al], χ -фаза [6% (ат.) Ti; 25% (ат.) Fe; 69% (ат.) Al] і T -фаза [25% (ат.) Fe; 40–50% (ат.) Al]. Кристалічна структура фази T_1 кубічна, період грат $a = 0,414$ нм. Фаза T_2 має ГЦК грати, а фаза T_3 , кубічні грати типу Cu_3Au . Для з'єднання $T_2(\text{TiAl}_2\text{Fe})$ встановлений тип структури $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$, а для з'єднання $T_3(\sim\text{Ti}_8\text{Al}_{22}\text{Fe}_3)$ – тип структури Ll_2 (Cu_3Au).

Дослідження фазового складу титанових дифузійних шарів (рис. 6.29) дозволили встановити, що при насиченні в КНС №1, де титан знаходиться в безоксидному стані, на поверхні сталей 45 і У8 формується дифузійний шар карбіду титану, з включенням карбіду складного складу $(\text{Fe,Cr,Ti,Al})_{23}\text{C}_6$, рівномірно розподіленим по товщині карбідної зони та тв. розчину Ti, Al і Cr в α -залізі. На сталі 20 і технічному залізі (рис. 6.29) формуються дифузійні шари, що мають у своєму складі [257, 258, 297] фази Fe_2Al_5 з

включеннями $TiAl$, Cr_2Ti . Далі йдуть фази $FeAl$, Fe_3Al і тв. розчин Ti , Al і Cr в α -залізі. При насиченні в КНС №2 дифузійний шар на технічному залізі (рис. 6.29, в, г) має наступні фази: $FeAl$ і Fe_3Al з включеннями $TiAl$ і тв. розчин Ti , Al і Cr в α -залізі.

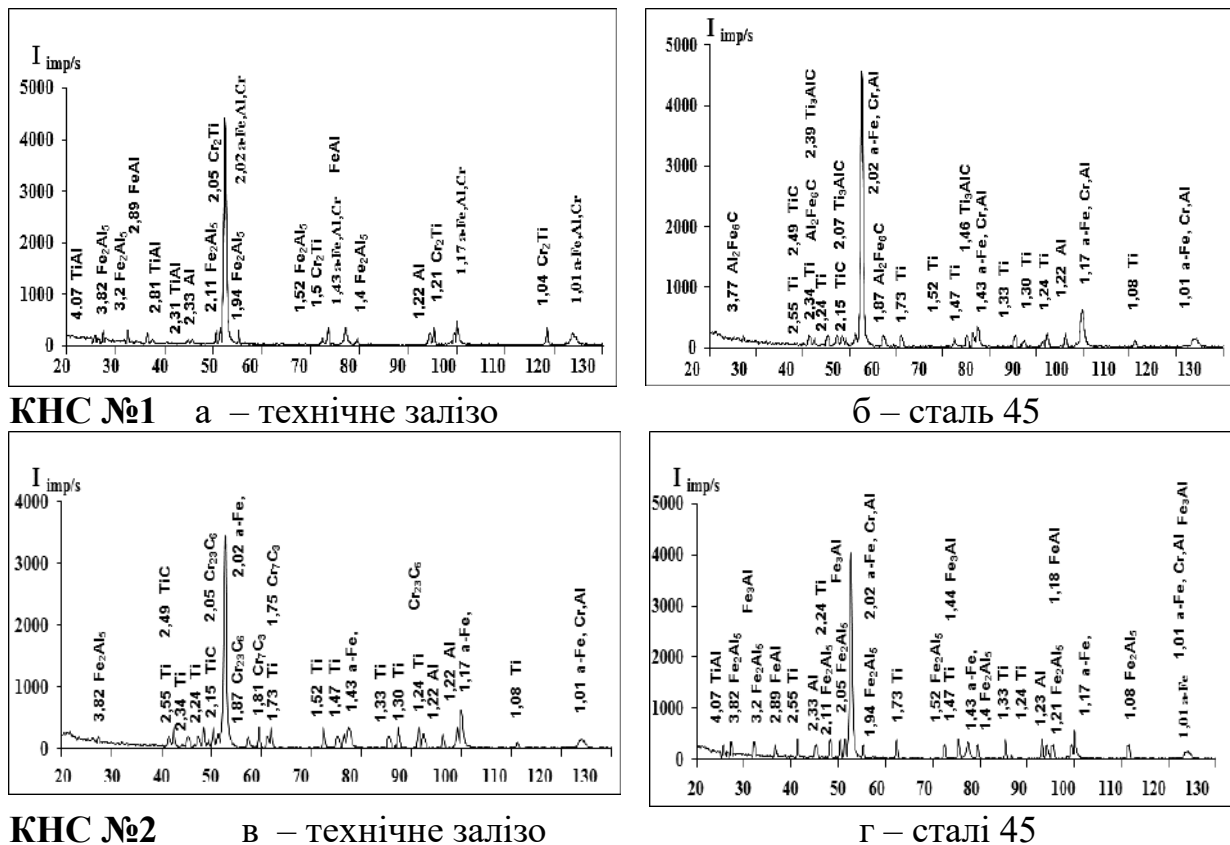


Рисунок 6.29 – Дифрактограма зразка з титановим дифузійним шаром, отриманим в КНС №1 і КНС №2 ($\tau_v = 2$ год., $t_{II} = 1000$ °C)

При отриманні γ -TiAl [254, 304, 305, 320] сплавів можливо змінити щільність структури в процесі навантаження і визначити кути нахилу дотичних до кривої ущільнення в характерних точках. Дифузійний шар, що формується в КНС №2 на сталі 45 включає фази: TiC , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$. Причому в поверхневій її частині знаходиться TiC , далі по шару $(Fe, Cr, Al)_{23}C_6$, Cr_7C_3 . Толщина карбідної зони складає 30...35 мкм, а також зона тв. розчин титану, алюмінію і хрому в α -залізі. Досліджуючи зміни концентрації розподілу компонентів при отриманні титанових дифузійних шарів (рис. 6.30, 6.31) встановлено, що легуючі елементи досить добре

дифундують вглиб сталі 45 на глибину до 140 мкм. Ванадій, алюміній, хром рівномірно розподіляються по товщині покриття.

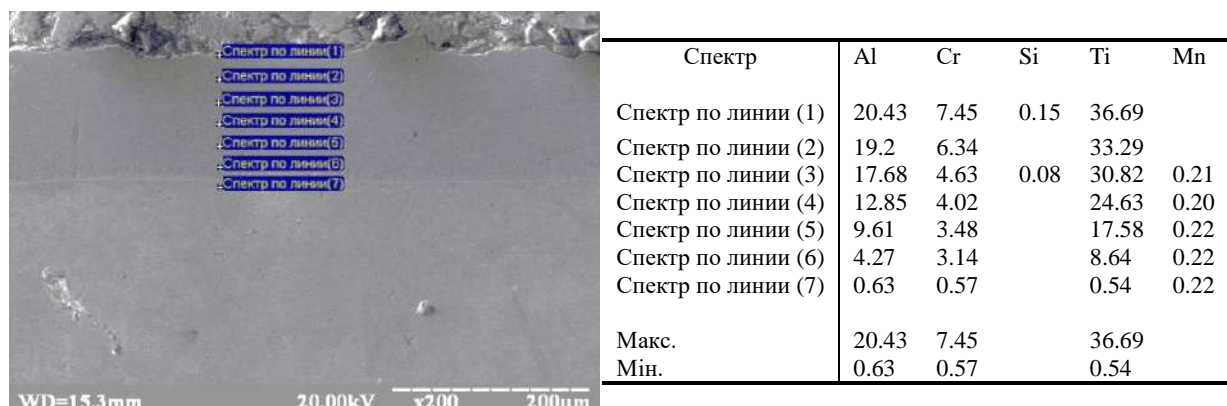


Рисунок 6.30 – Характер розподілу елементів по товщині титанового покриття на сталі 45 в КНС №1 ($t_{\text{п}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2,5 \text{ год.}$)

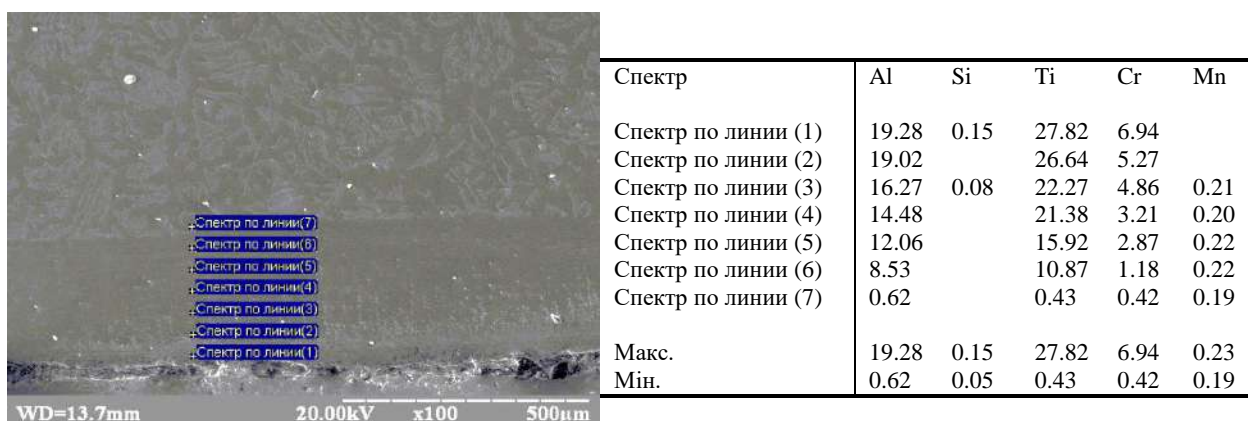


Рисунок 6.31 – Характер розподілу елементів по товщині титанового покриття на сталі 45 в КНС №2 ($t_{\text{п}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2,5 \text{ год.}$)

Легуючі елементи в дифузійних шарах сприяють отриманню багатодисперсної структури, що приводить до збільшення їх концентрації (табл. 6.3) у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах.

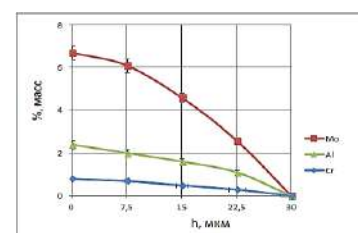
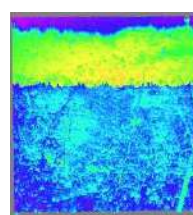
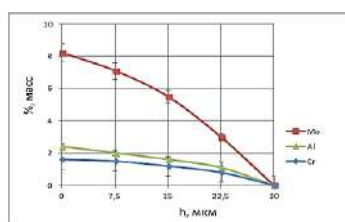
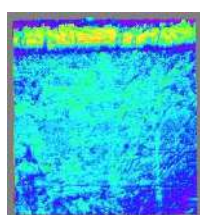
Таблиця 6.3 – Концентрації легуючих елементів (% мас.) на поверхні сталі 45 після титанування, з використанням різних насичуючих середовищ

Концентрація, % мас.	КНС №1	КНС №2	Ізотермічне середовище
Ti	36,69	27,82	31,82
Al	20,43	19,28	17,2
Cr	7,45	6,94	6,6

Так кількість титану на поверхні збільшується на 9...15%, хрому на 5...12%, алюмінію на 12...18%.

Дослідження структури молібденових захисних дифузійних шарів.

Мікроструктури молібденових дифузійних шарів (рис. 6.32), отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ: 16% ECD + 32% Mo + 46% Al₂O₃ + 2% I₂ + 4% NH₄Cl; 23% ECD + 35% MoO₃ + 15% Al + 2% I₂ + 4% NH₄Cl + 21% Al₂O₃ мають на поверхні концентрацію молібдену: 6,9...8,1%, алюмінію 2,2...2,4%, хрому 0,9...1,8%.

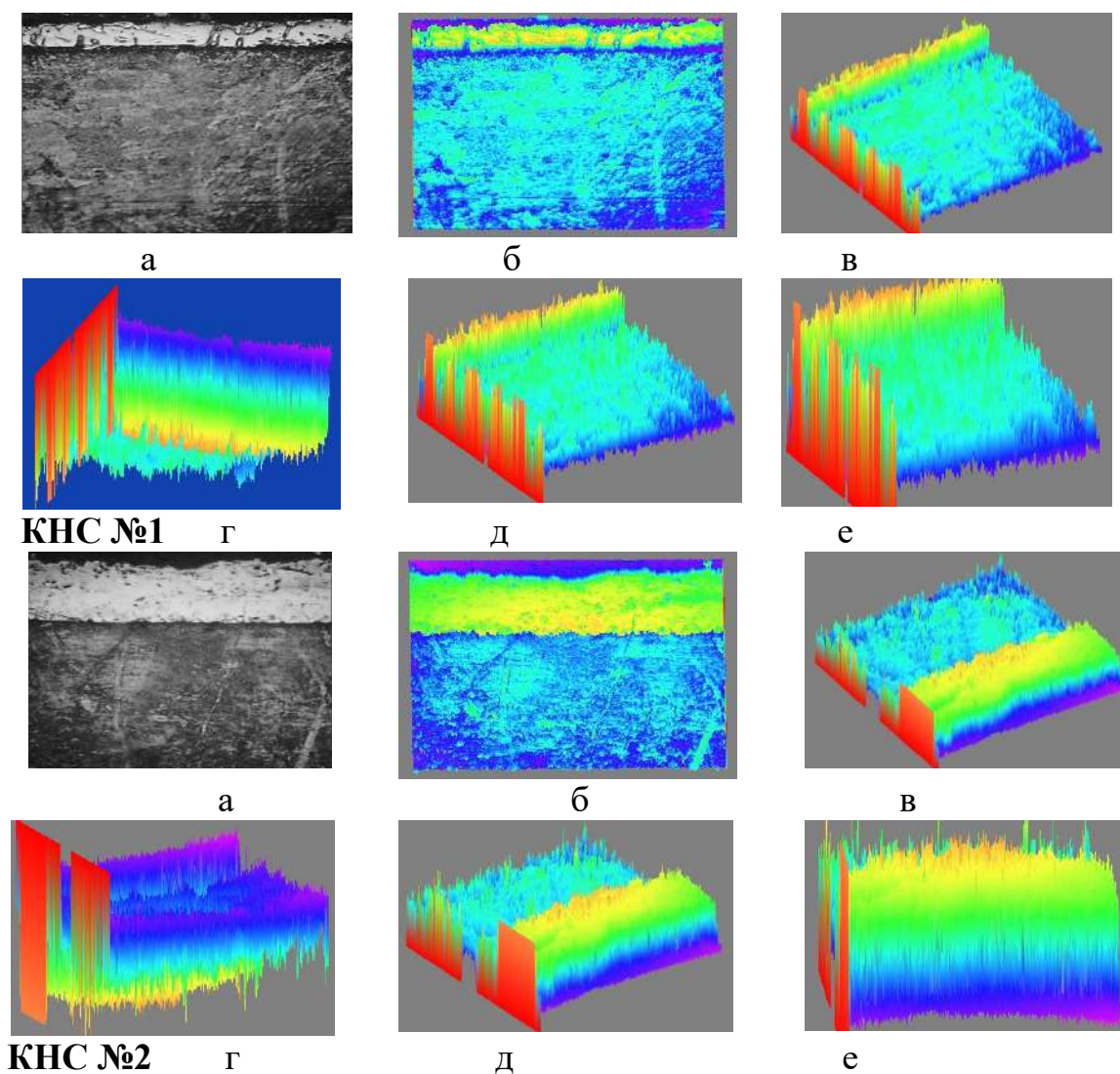


а – КНС №1

б – КНС №2

Рисунок 6.32 – Мікроструктура молібденового шару при 2D зображенні, розподіл хімічних елементів по товщині дифузійних шарів (сталь У8: $t_{\text{п}} = 1200$ °C, $\tau_{\text{в}} = 2$ год.)

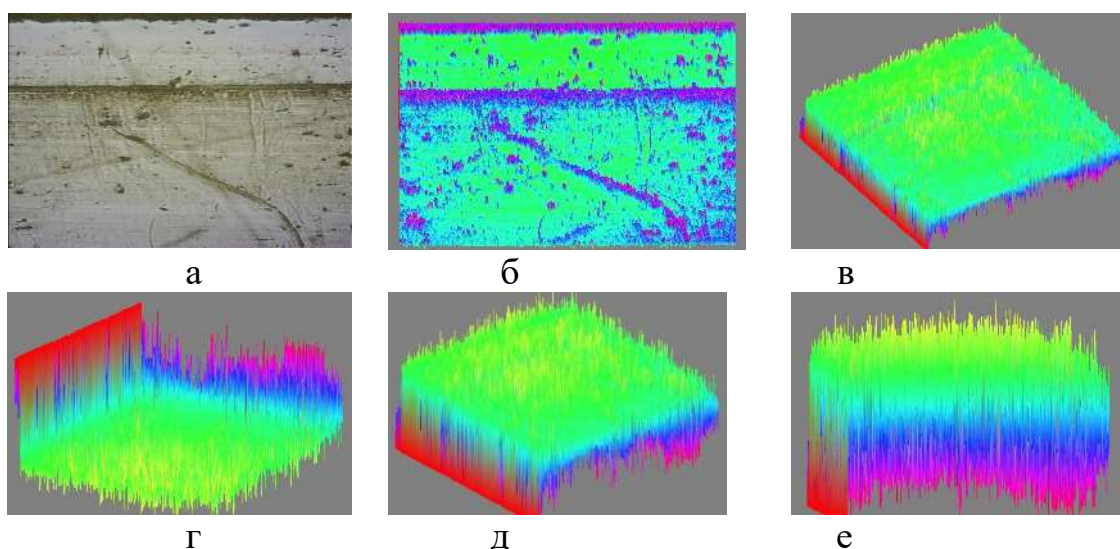
Дослідження мікроструктури молібденового дифузійного шару, отриманого в КНС з використанням 2D і 3D моделювання дозволяє спрогнозувати структуру та фазовий склад покриття (рис. 6.33–6.34) [265, 335, 336]. Первинна вірогідність (DS) при 3D моделюванні по пороговим значенням, за рахунок підсилення різниці фазового складу молібденового дифузійного шару (кореляція з 3D зображенням (рис. 6.33–6.34, г)) і структурної оцінки карбідних фаз при ідентифіковані мікроструктури (кореляція з 3D зображенням (рис. 6.33–6.34, д)), дозволило отримати розрахункову величину DS (рис. 6.35, крива 2) при заданій цільовій функції (рис. 6.35, крива 1), що отримана при термодинамічному моделюванні.



а – мікроструктура молібденового шару, $\times 150$, б – 2D мікроструктура, 3D: в – вокселізація пористості, г – фазового складу, д – карбідних фаз, е – вокселізація розподілу насичуючих елементів

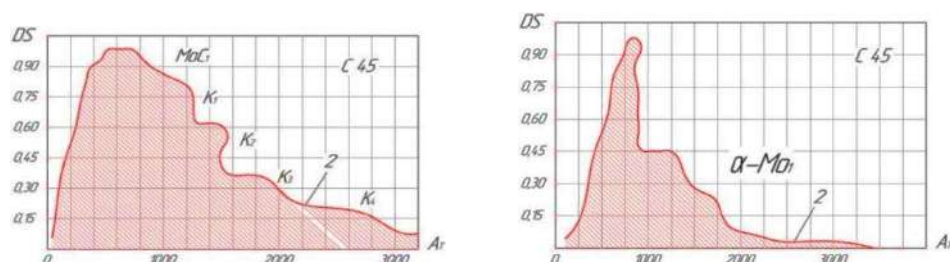
Рисунок 6.33 – Мікроструктури молібденового шару (сталь У8)

Розрахунки проводили для сталі 45. Доказано (рис. 6.35, а), що дифузійні молібденові шари, отримані в КНС №1 з вірогідністю 0,96...0,98 мають в своєму складі карбіди: Mo_2C , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , а також карбіди $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{C}$ і тв. розчину Мо, Al, Cr в α -залізі (рис. 6.35, б). В КНС №2 Mo_2C (рис. 6.35, в) і тв. розчин Мо, Al, Cr в α -залізі, з включеннями Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 (рис. 6.35, г).



а – мікроструктура молибденового шару, $\times 150$, б – 2D мікроструктура, 3D: в – вокселізація пористості, г – фазового складу, д – карбідних фаз, е – вокселізація розподілу насичуючих елементів

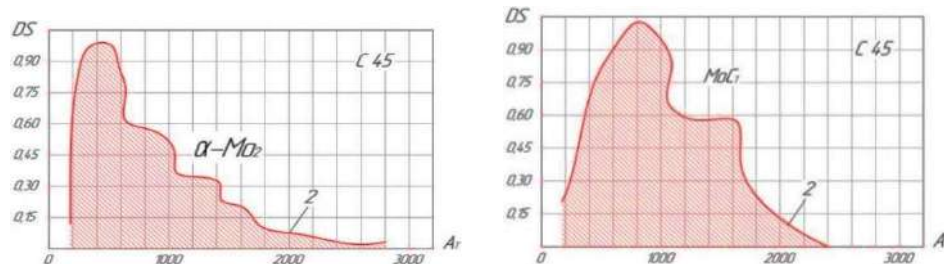
Рисунок 6.34 – Мікроструктури молибденового шару (технічне залізо)



Розмір структурного об'єкту, нм Розмір структурного об'єкту, нм

а

б



Розмір структурного об'єкту, нм Розмір структурного об'єкту, нм

в

г

а, б – КНС №1, в, г – КНС №2

Рисунок 6.35 – Первинна вірогідність (DS) отримання карбідних фаз молибдену (а і б) і тв. розчинів Mo, Al і Cr в α -Fe (в і г) при насиченні в КНС

Згідно з діаграмою стану системи Fe–Mo [326] молибден має наступні фізичні та термодинамічні константи: ОЦК ($a = 0,314$ нм), температуру

плавлення 2622 °С, кипіння 4840 °С, щільність 10,23 г/см³. Система Fe і Мо утворюють інтерметаліди FeMo, Fe₇Mo₆ і тверді розчини. Максимальна розчинність заліза в твердому молібдені при 1610 °С становить 25% (ат.).

Дослідження фазового складу отриманих молібденових дифузійних шарів (рис. 6.36) дозволило визначити, що при насиченні в КНС №1, де молібден знаходиться у чистому вигляді, на поверхні сталей 45 і У8 формується дифузійний шар карбіду молібдену Mo₂C (молібдену 93...95%), з включеннями Fe₇Mo₆, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, а також карбіду складного складу Fe₃Mo₃C і Fe₂Mo₂C (47...49% молібдену) рівномірно розташованим по товщині карбідної зони, далі йде зона тв. розчину Мо, Al, Cr в α-залізі з включеннями Fe₇Mo₆.

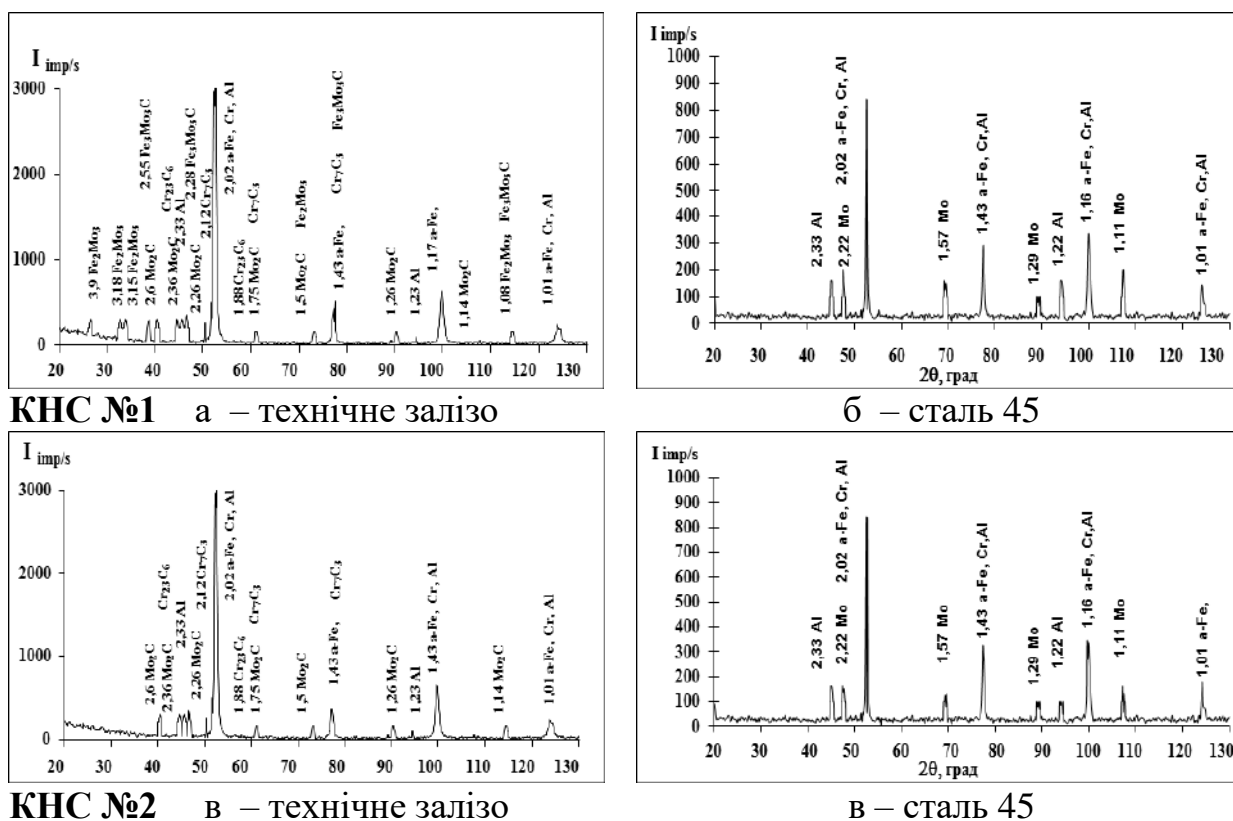


Рисунок 6.36 – Дифрактограма зразка з молібденовим дифузійним шаром, отриманим в КНС №1 і КНС №2 ($\tau_B = 2$ год., $t_{II} = 1000$ °С)

На сталі 20 і технічному залізі формується дифузійний шар, що складається з тв. розчину Мо, Al, Cr в α-залізі. При насиченні в КНС №2 на

поверхні сталі 45 і У8 формуються дифузійні шари, що мають у своєму складі фази Mo_2C і тв. розчину Mo , Al , Cr в α -залізі з включеннями Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 . На сталі 20 і технічному залізі формується тв. розчин Mo , Al , Cr в α -залізі. Вивчаючи зміни концентрації розподілу компонентів легованих молібденових покриттів, встановлено, що легуючі елементи (рис. 6.37–6.38) досить добре дифундують вглиб сталі 45 на глибину до 160 мкм. Молібден, алюміній, хром рівномірно розподіляються по товщині покриття.

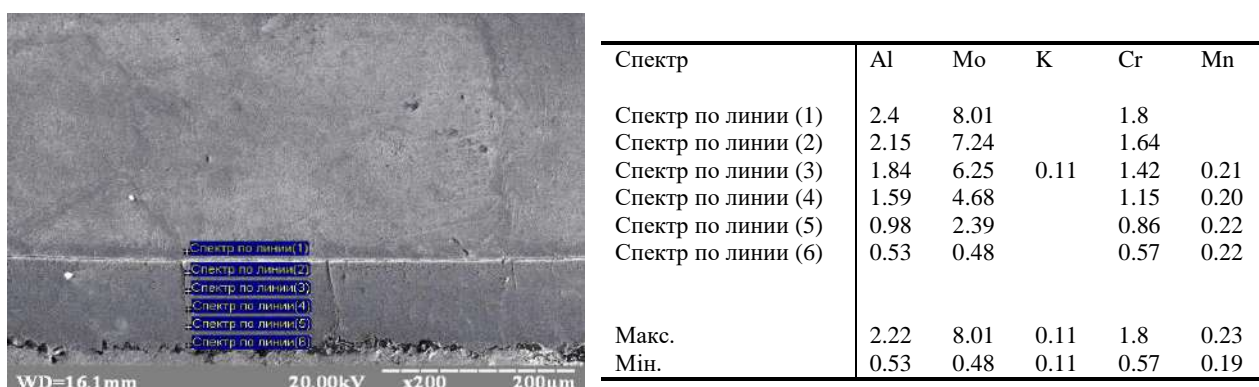


Рисунок 6.37 – Характер розподілу елементів по товщині молібденового покриття на сталі 45 в КНС №1 ($t_{\text{п}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2,5$ год.)

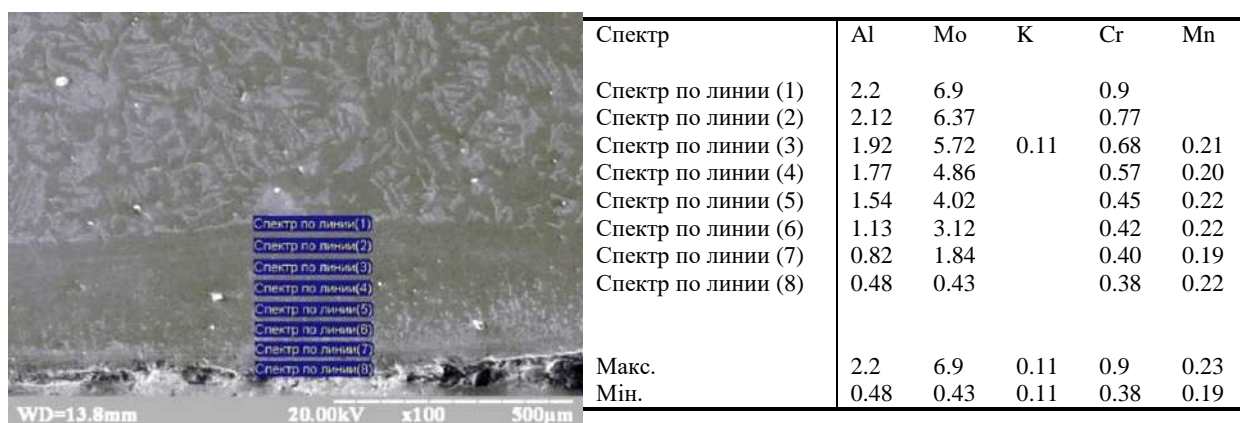


Рисунок 6.38 – Характер розподілу елементів по товщині молібденового покриття на сталі 45 в КНС №2 ($t_{\text{п}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2,5$ год.)

Легуючі елементи в дифузійних шарах сприяють отриманню багатодисперсної структури, що приводить до збільшення їх концентрації (табл. 6.4) у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах.

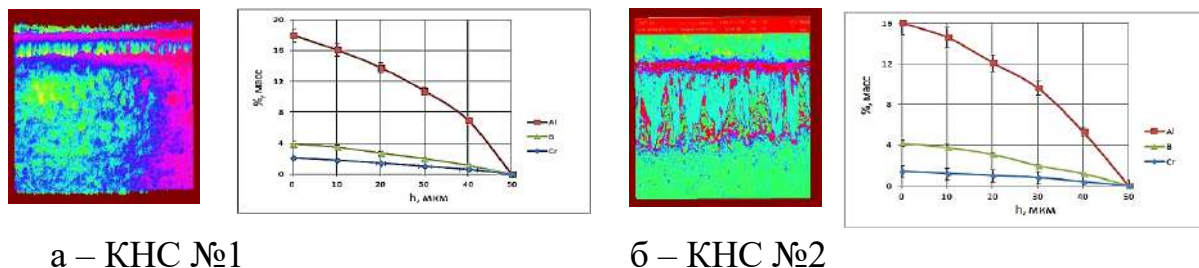
Так кількість молібдену на поверхні збільшується на 1...18%, хрому на 15...21%, алюмінію на 17%.

Таблиця 6.4 – Концентрації легуючих елементів (% мас.) на поверхні сталі 45 після молібденування з використанням різних КНС

Концентрація, % мас.	КНС №1	КНС №2	Ізотермічне середовище
Mo	8,1	7,1	6,8
Al	2,4	2,2	1,9
Cr	1,8	0,9	1,5

Дослідження структури борованих захисних дифузійних шарів

Мікроструктури борованих дифузійних шарів (рис. 6.39), отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ: 17% ECD + 12% B + 66% Al_2O_3 + 2% I_2 + 3% NH_4F ; 17% ECD + 20% B_2O_3 + 17% Al + 41% Al_2O_3 + 2% I_2 + 3% NH_4F на поверхні мають концентрацію: бору 3,9...4,1%, алюмінію 16,2...18,3%, хрому 2,7...2,2%.



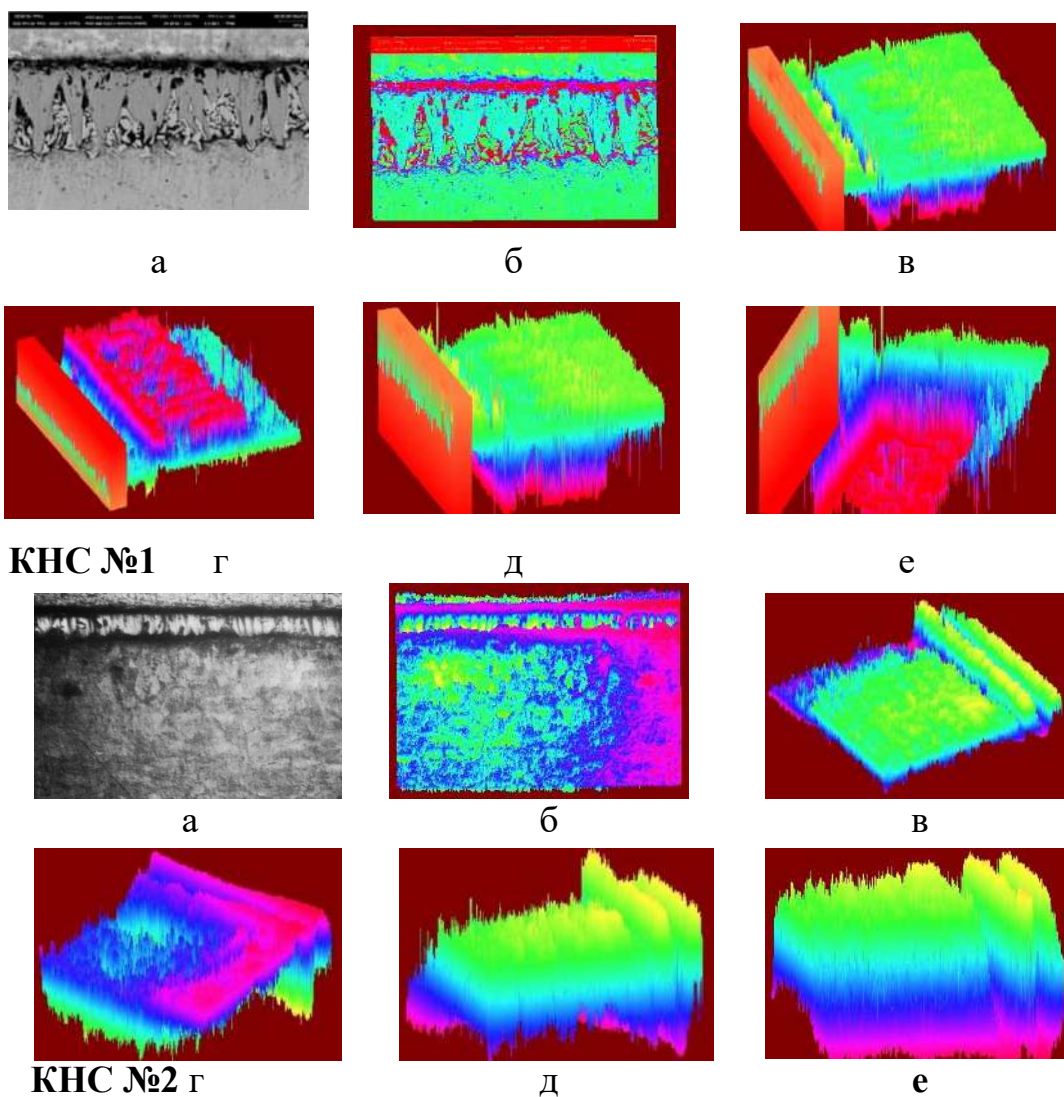
а – КНС №1

б – КНС №2

Рисунок 6.39 – Мікроструктура при 2D зображенні та розподіл хімічних елементів по товщині борованих дифузійних шарів на сталі 45:

$t = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2,5\text{ год}$.

Дослідження мікроструктури борованого дифузійного шару, отриманого в композиційних насичуючих середовищах з використанням 2D і 3D моделювання (рис. 6.40–6.41) дозволяє спрогнозувати структуру та фазовий склад покриття.

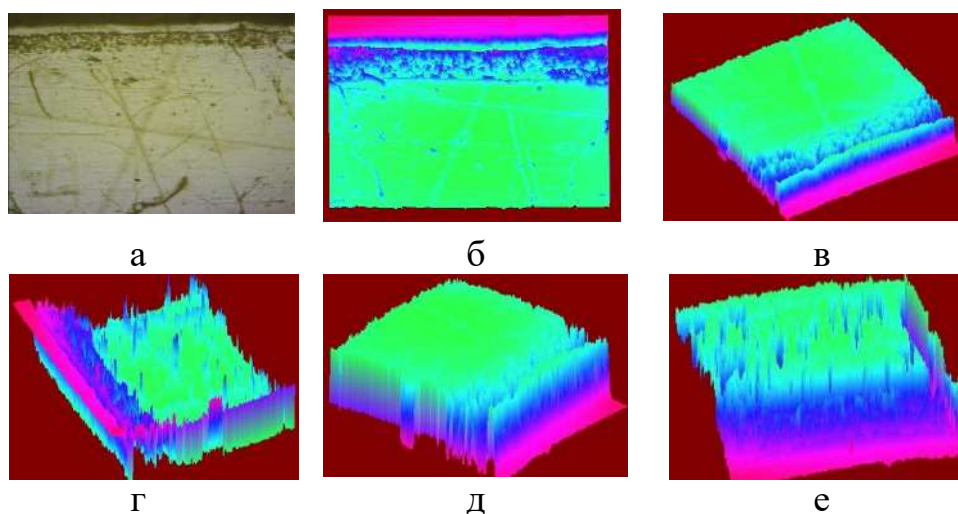


а – мікроструктура борованого шару, $\times 150$, б – 2D мікроструктура,
 3D: в – вокселізація пористості, г – фазового складу, д – карбідних фаз,
 е – вокселізація розподілу насичуючих елементів

Рисунок 6.40 – Мікроструктури борованого шару (сталь У8)

Первинна вірогідність (DS) при 3D моделюванні по пороговим значенням за рахунок підсилення різниці фазового складу борованого дифузійного шару (кореляція з 3D зображенням (рис. 6.41–6.42, г), і структурної оцінки карбідних фаз при ідентифіковані мікроструктури (кореляція з 3D зображенням (рис. 6.41–6.42, д), дозволило отримати

розрахункову величину DS (рис. 6.42, крива 2) при заданій цільовій функції (рис. 6.42, крива 1), що була отримана при термодинамічному моделюванні.



а – мікроструктура борованого шару, $\times 150$, б – 2D мікроструктура, 3D: в – вокселізація пористості, г – фазового складу, д – карбідних фаз, е – вокселізація розподілу насичуючих елементів

Рисунок 6.41 – Мікроструктури борованого шару (технічне залізо)

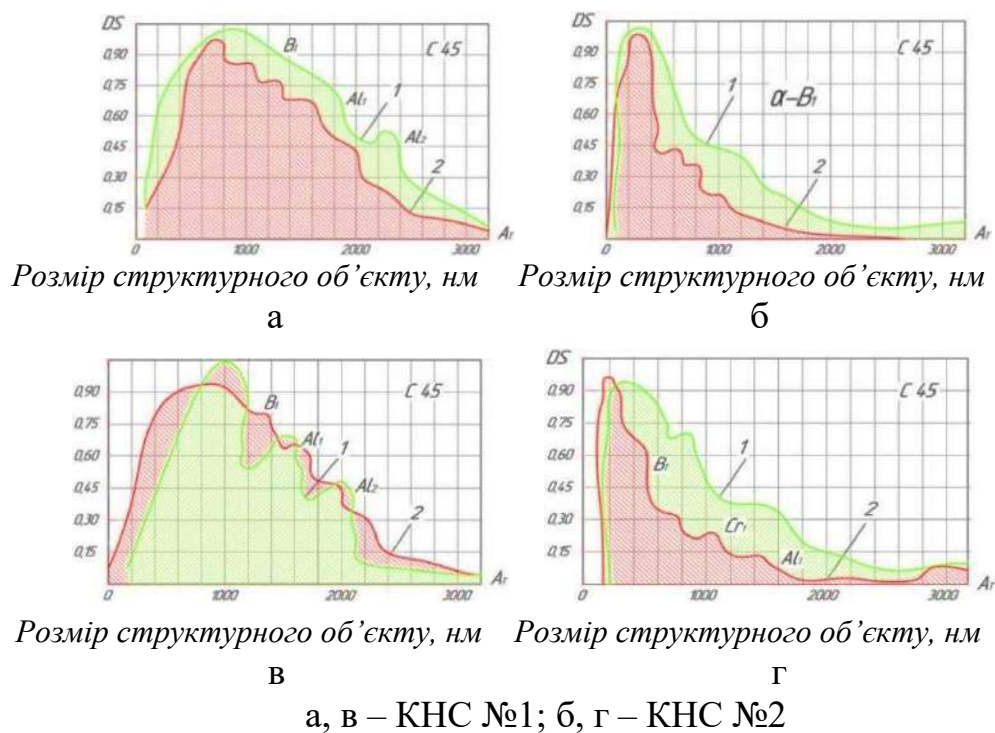


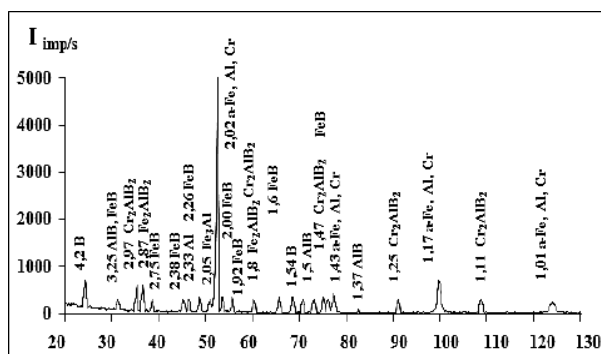
Рисунок 6.42 – Первинна вірогідність (DS) отримання боридних фаз бору (а і б) і тв. розчинів В, Al і Cr в α -Fe (в, г) при насиченні в КНС

Розрахунки проводили для сталі 45. Доказано (рис. 6.42, а), що дифузійні боровані шари з вірогідністю 0,95...0,98 мають в своєму складі фази при насиченні в КНС №1: $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{B}$ з вкрапленнями FeV , Fe_3Al , борокарбід цементитного типу $\text{Fe}_3(\text{CB})$ і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α -залізі (рис. 6.42, б). В КНС №2 присутні фази: $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{B}$, $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, Fe_3Al , (рис. 6.42, в) і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α -залізі (рис. 6.48, г).

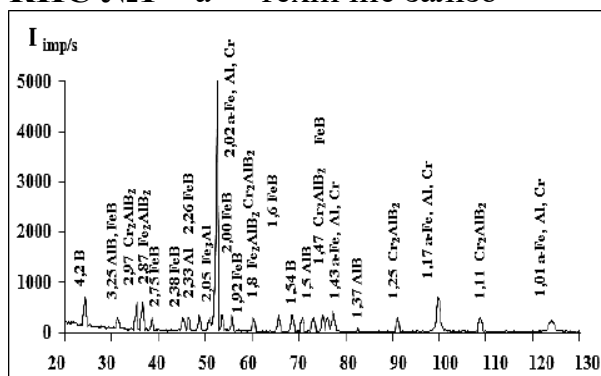
Згідно з діаграмою стану системи $\text{Fe}-\text{V}$ [326] в області сплавів, багатих залізом, в системі реалізується евтектичне перетворення при 1177°C $\text{ж} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{V}$ при -17% (ат.) V . При 1381°C протікає перетворення $\delta\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{ж}$. Проміжне з'єднання Fe_2V утворюється по перитектичній реакції $\text{ж} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{V}$ при 1407°C . Проміжна сполука FeV (моноборид заліза) плавиться конгруентно при 1590°C . При 1497°C і вмісті 64% (ат.) V кристалізується евтектика $\text{FeV} + \text{V}$. Кристалічна гратка Fe_2V – типу CuAl_2 з 12 атомами в елементарному осередку. Моноборид заліза FeV має ромбічну гратку з 8 атомами в елементарному осередку. У фазі Fe_2V розчиняється 11% (ат.) Al . У системі виявлено одне потрійне з'єднання φ (Fe_3AlV_3), яке плавиться інконгруентно. Кристалічна структура фази Fe_2V гексагональна з періодами $a = 0,5109$ нм, $c = 0,4249$ нм, $c/a = 0,8316$. При розчиненні в ній 11% (ат.) Al періоди зростають: $a = 0,5120$; $c = 0,4258$ нм, $c/a = 0,8316$. В ізотермічному розрізі системи $\text{Fe}-\text{V}-\text{Cr}$ при 1100°C у рівновазі з $\gamma\text{-Fe}$ знаходяться фази $\alpha\text{-Fe}$ і Fe_2V . У рівновазі з α -фазою знаходяться $\gamma\text{-Fe}$, Fe_2V , Cr_2V і Cr_4V . Фази Fe_2V і особливо Cr_2V утворюють широкі області твердих розчинів. Фази FeV , $\gamma\text{-CrV}$, $\varepsilon\text{-Cr}_2\text{V}$ мають ромбічні грати, а CrV – гексагональну.

Дослідження фазового складу [264] отриманих борованих дифузійних шарів (рис. 6.43) дозволило визначити, що на поверхні сталі 45 і У8 формуються дифузійні шари, що мають у своєму складі фази при насиченні в КНС №1: $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{B}$ з вкрапленням FeV , Fe_3Al і тв. розчин V , Cr , Al в α -залізі. На сталі 20 і технічному залізі формуються дифузійні шари, що мають фази: $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{B}$, Fe_2Al_5 , FeAl і тв. розчин V , Cr , Al в α -залізі. При насиченні в КНС №2 дифузійні шари на сталі 20 і технічному залізі включають фази:

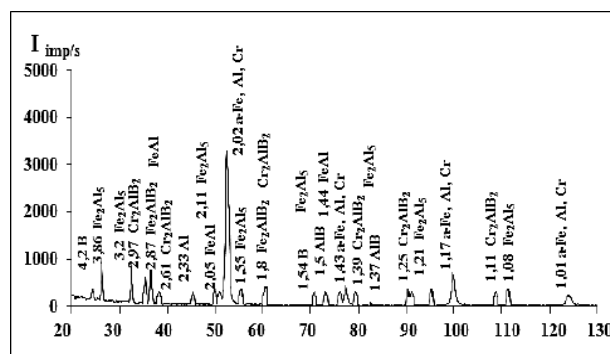
$(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{B}$ з вкрапленнями Fe_3Al , FeAl і тв. розчин В, Cr, Al в α -залізі. На сталі 45 і У8 - фази: $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{B}$, $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, Fe_3Al , (рис. 6.43) і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α -залізі.



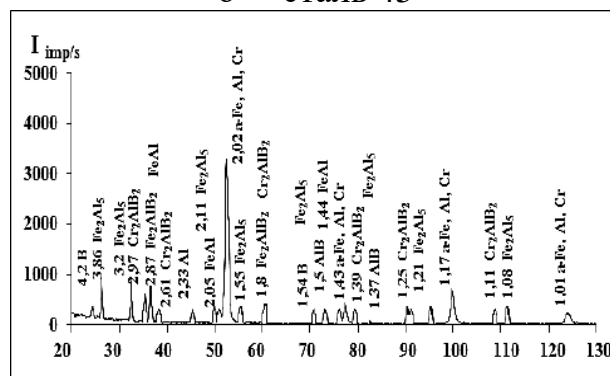
КНС №1 а – технічне залізо



КНС №2 в – технічне залізо



б – сталь 45

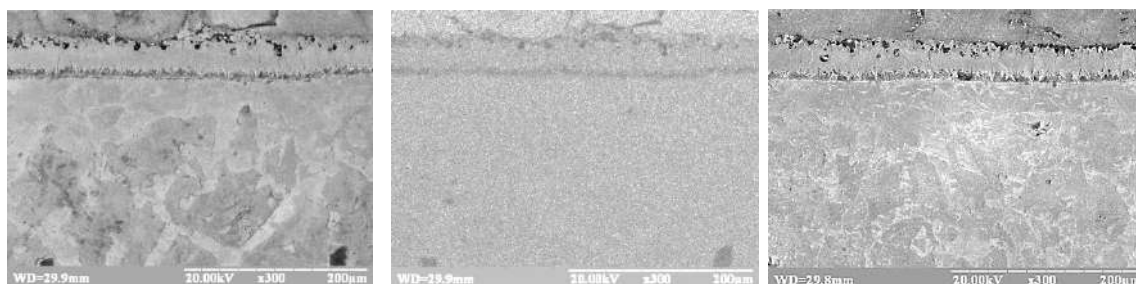


в – сталь 45

Рисунок 6.43 – Дифрактограма зразка з борованим дифузійним шаром, отриманим в КНС №1 і КНС №2 ($\tau_{\text{в}} = 2$ год., $t_{\text{п}} = 1000$ °С)

Встановлено, що середній розмір сферичних пор не перевищує 3 мкм. (рис. 6.44) це дозволяє стверджувати, що пори формуються на поверхні покриттів. У структурі дифузійного шару міститься мінімальна кількість пор, які розподіляються рівномірно по товщині. Доказано, що співвідношення інтенсивності дифракційних максимумів борованих фаз не співпадає з табличними (рис. 6.45–6.46). Це свідчить про утворення текстури в процесі зростання боридних фаз при нестационарних температурних умовах з використанням КНС. Досліджуючи зміни концентрації розподіл компонентів при отриманні борованих дифузійних шарів, встановлено, що легуючі елементи (рис. 6.45–6.46) досить добре дифундують вглиб сталі 45 на

глибину до 200 мкм. Бор, хром і алюміній рівномірно розподіляються по товщині покриття.



а

б

в

а – насичення в КНС №1, б – режим сопро в – насичення в КНС №2

Рисунок 6.44 – Мікроструктури борованих дифузійних шарів, отриманих при $t_{\text{п}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2\text{ год.}$, матеріал – сталь 45, $x\ 300$

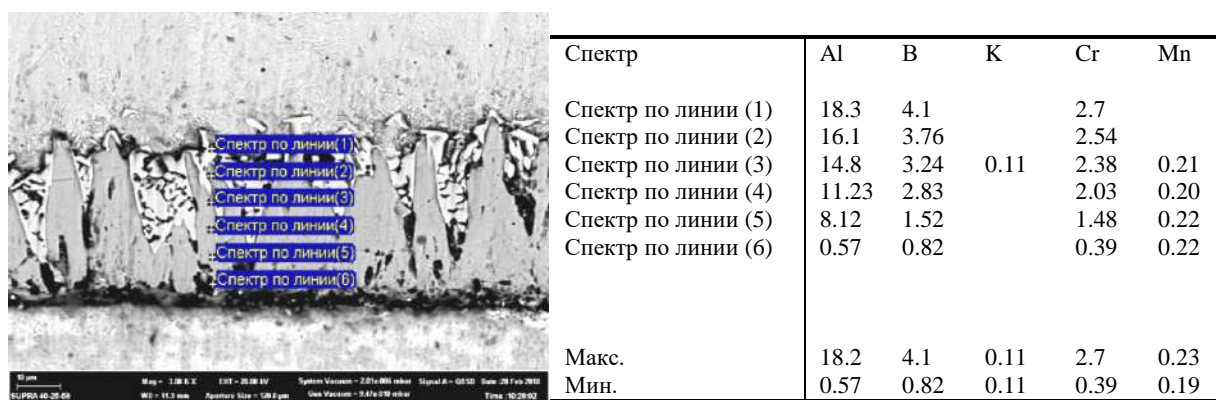


Рисунок 6.45 – Характер розподілу елементів по товщині борованого покриття на сталі 45 в КНС №1 ($t_{\text{п}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2,5\text{ год.}$)

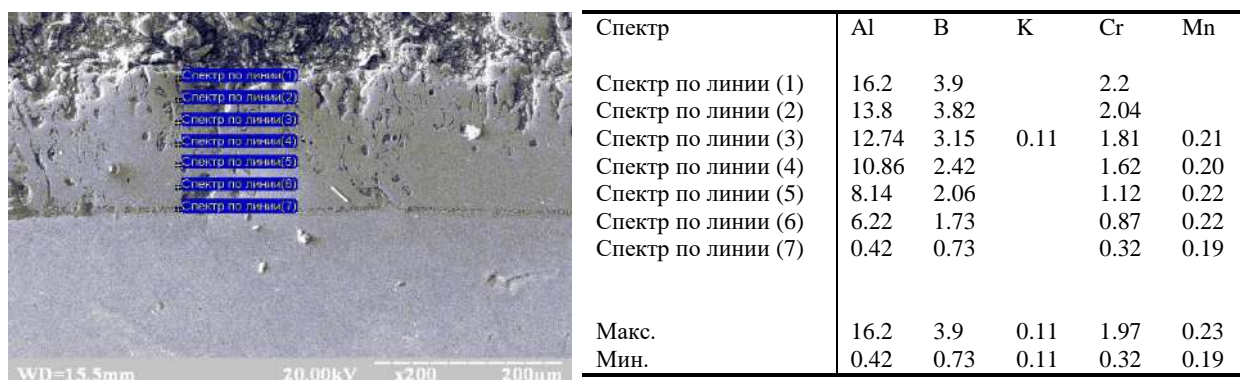


Рисунок 6.46 – Характер розподілу елементів по товщині борованого покриття на сталі 45 в КНС №2 ($t_{\text{п}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2,5\text{ год.}$)

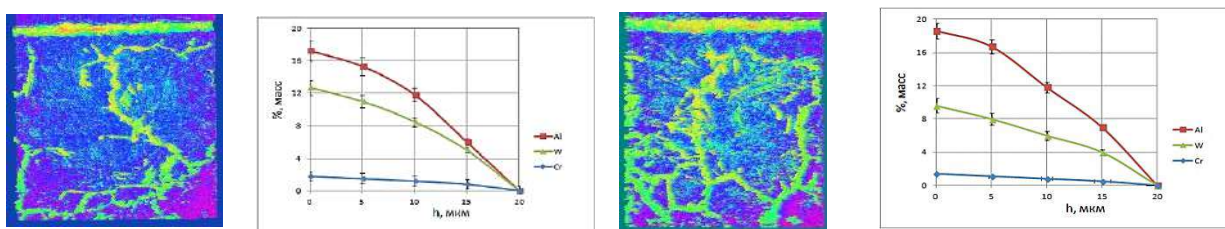
Легуючі елементи в дифузійних шарах сприяють отриманню багатодисперсної структури, що приводить до збільшення їх концентрації (табл. 6.5) у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах. Так кількість бору на поверхні збільшується на 5...10%, хрому на 11...14% алюмінію на 1...15%.

Таблиця 6.5 – Концентрації легуючих елементів (% мас.) на поверхні сталі 45 після борування з використанням різних насичуючих середовищ

Концентрація, % мас.	КНС №1	КНС №2	Ізотермічне середовище
B	4,1	4,0	3,8
Al	18,3	16,1	15,9
Cr	2,7	2,2	1,9

Дослідження структури вольфрамових захисних дифузійних шарів.

Мікроструктури вольфрамових дифузійних шарів (рис. 6.47), отриманих з використанням КНС мають на поверхні концентрацію: вольфраму 9,6...12,6%, алюмінію 17,8...18,7%, хрому 1,8...2,1%.



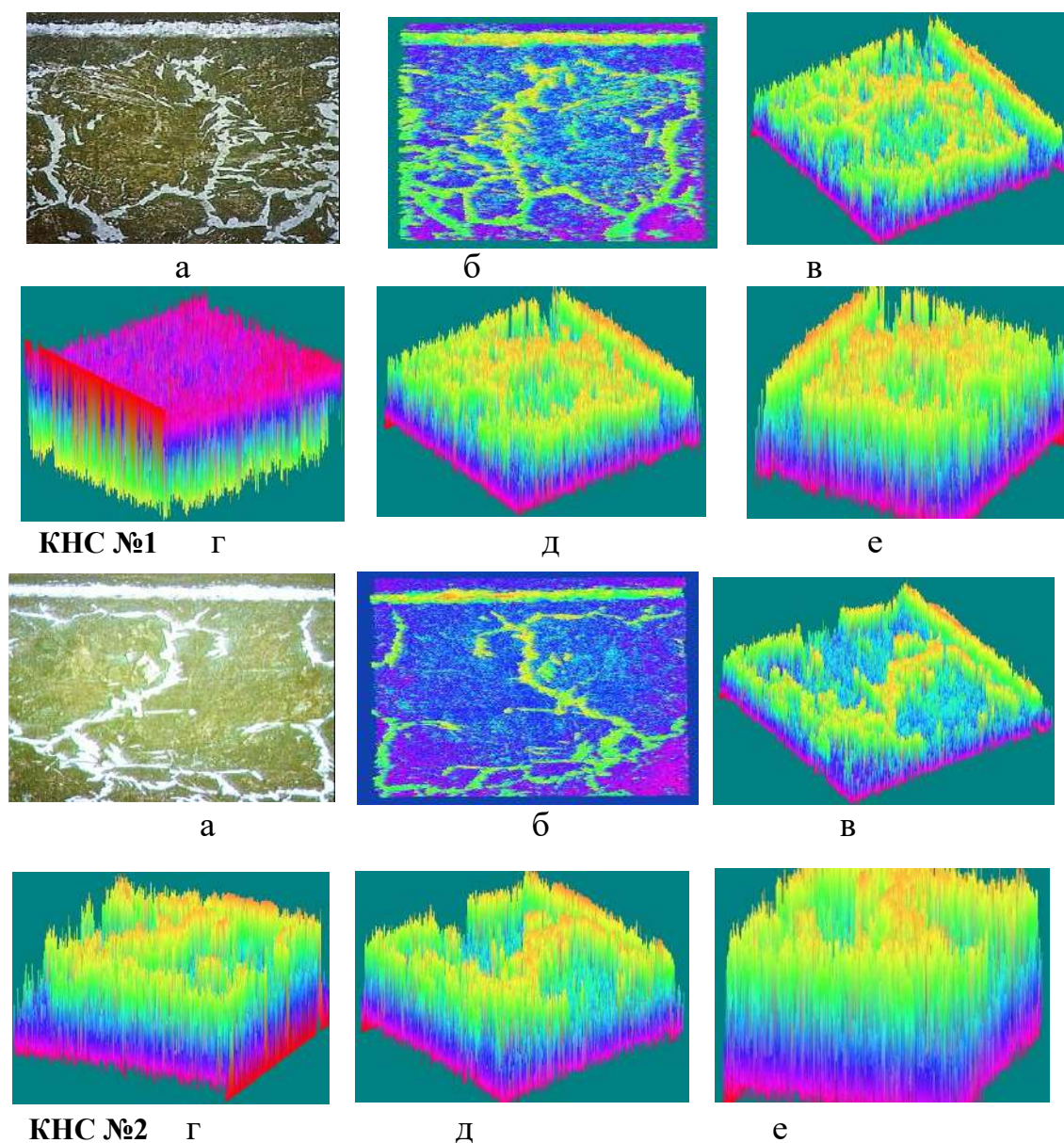
а – КНС №1

б – КНС №2

Рисунок 6.47 – Мікроструктура при 2D зображенні та розподіл хімічних елементів по товщині вольфрамових дифузійних шарів (сталі 45:

$t = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2,5 \text{ год.}$)

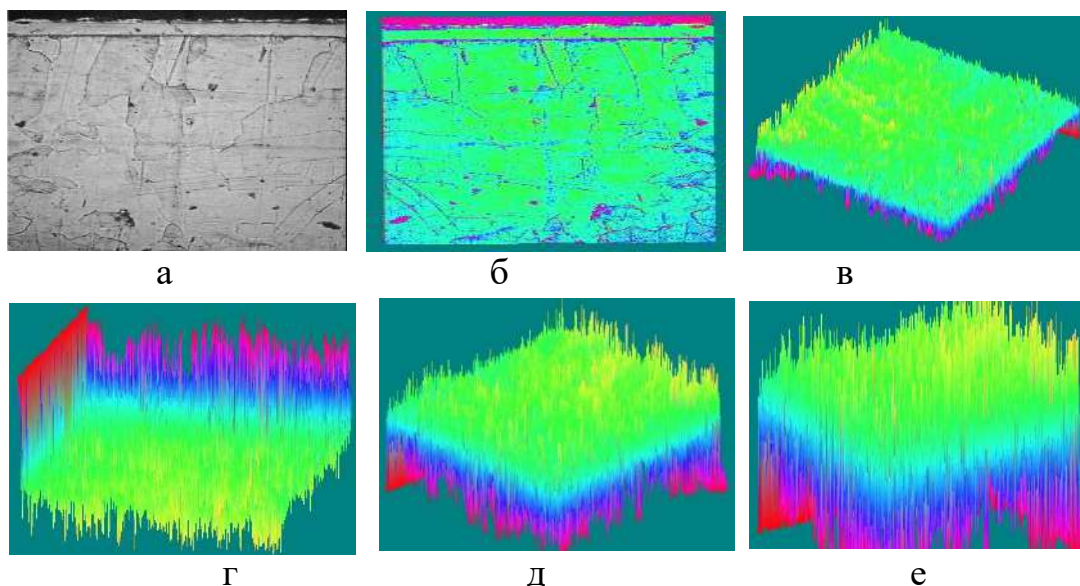
Дослідження мікроструктури вольфрамового дифузійного шару [337], отриманого в КНС з використанням 2D і 3D моделювання (6.48–6.49) дозволяє спрогнозувати структуру та фазовий склад покриття.



а – мікроструктура вольфрамового шару, $\times 150$, б – 2D мікроструктура, 3D: в – вокселізація пористості, г – фазового складу, д – карбідних фаз, е – вокселізація розподілу насичуючих елементів

Рисунок 6.48 – Мікроструктури вольфрамового шару (сталі У8)

Первинна вірогідність (DS) при 3D моделюванні по пороговим значенням, за рахунок підсилення різниці фазового складу вольфрамового дифузійного шару та структурної оцінки карбідних фаз при ідентифіковані мікроструктури (кореляція з 3D зображенням (рис. 6.48–6.49, д)), дозволило отримати розрахункову величину DS (рис. 6.50, крива 2) при заданій цільовій функції (рис. 6.50, крива 1) при термодинамічному моделюванні.



а – мікроструктура вольфрамового шару, $\times 150$, б – 2D мікроструктура, 3D: в – вокселізація пористості, г – фазового складу, д – карбідних фаз, е – вокселізація розподілу насичуючих елементів
Рисунок 6.49 – Мікроструктури вольфрамового шару (технічне залізі)

Розрахунки проводили для сталі 45. Доказано (рис. 6.50, а), що дифузійні вольфрамові шари, отримані в КНС №1 з вірогідністю 0,92...0,96

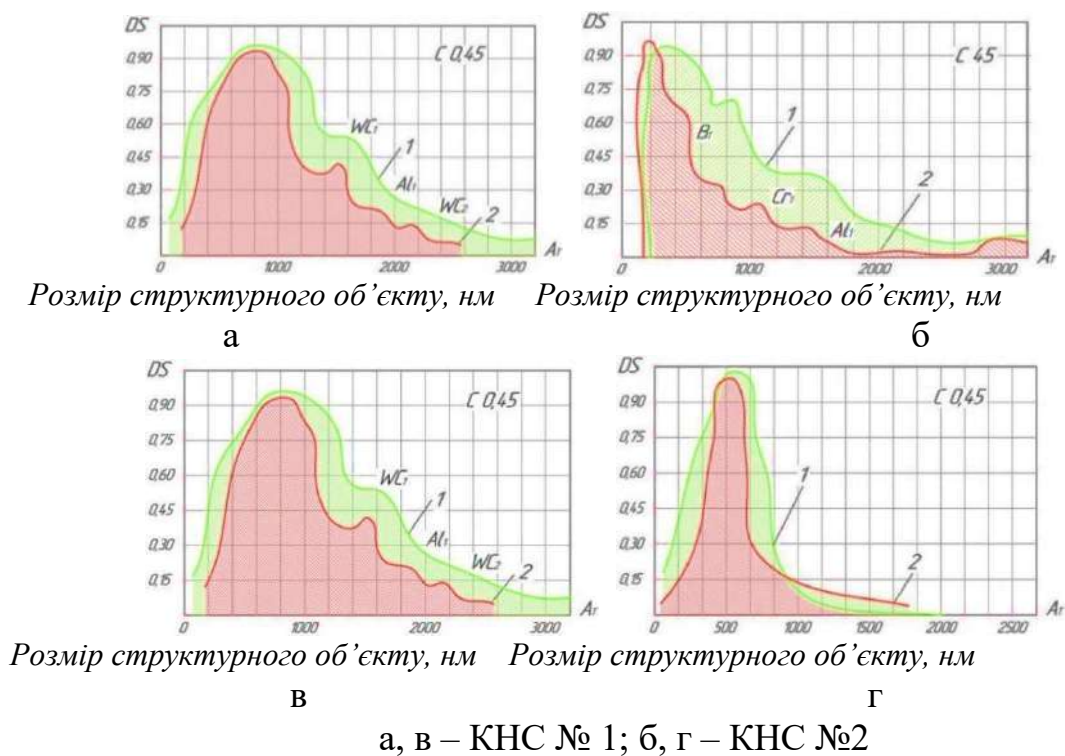
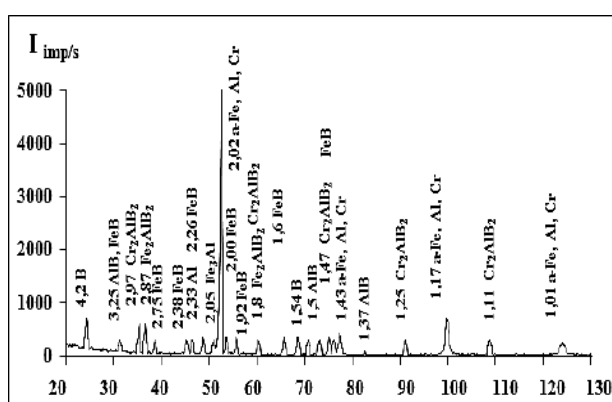


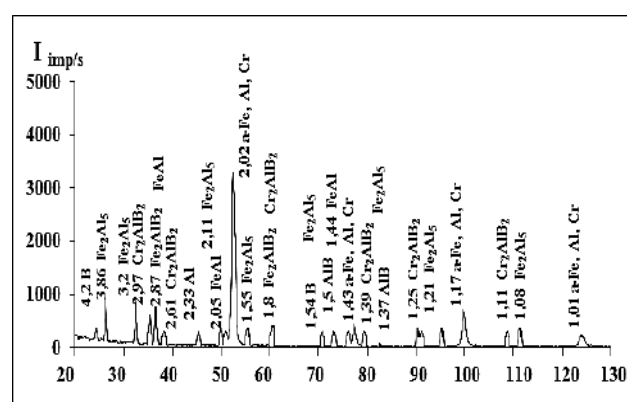
Рисунок 6.50 – Первинна вірогідність (DS) отримання вольфрамових фаз (а, в) і тв. розчинів W, Al і Cr в α -Fe (б, г) при насиченні в КНС

мають в своєму складі фази при насичені в КНС №1: подвійний карбід Fe_2W_2C , монокарбід WC з вкрапленням інтерметалідів Fe_7W_6 , Fe_3Al і тв. розчин вольфраму, хрому, алюмінію в α -залізі (рис. 6.50, б). В КНС №2 фази: подвійний карбід Fe_2W_2C , Fe_7W_6 , Fe_3Al (рис. 6.50, в) і тв. розчин вольфраму, хрому, алюмінію в α -залізі (рис. 6.50, г).

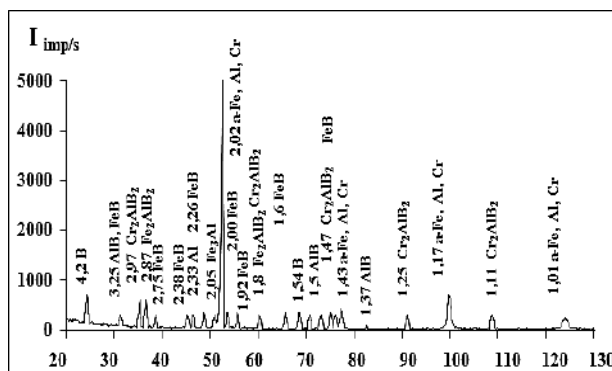
Дослідження фазового складу отриманих дифузійних шарів (рис. 6.51) дозволили встановити, що при насиченні в КНС №1 дифузійний шар на сталях 45 і У8 має фази: Fe_2W_2C з вкрапленням Fe_7W_6C , Fe_3Al , α -фаза в шарі відсутня.



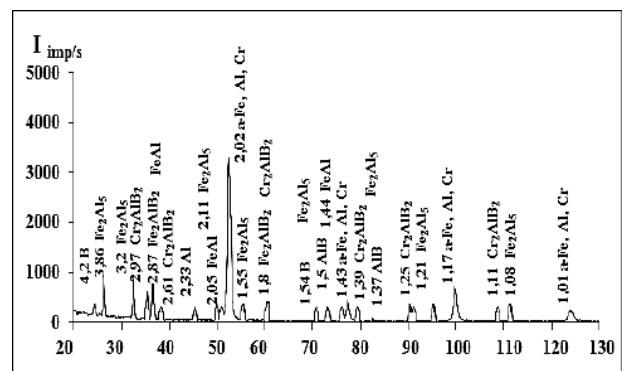
КНС №1 а – технічне залізо



б – сталь 45



КНС №2 в – технічне залізо



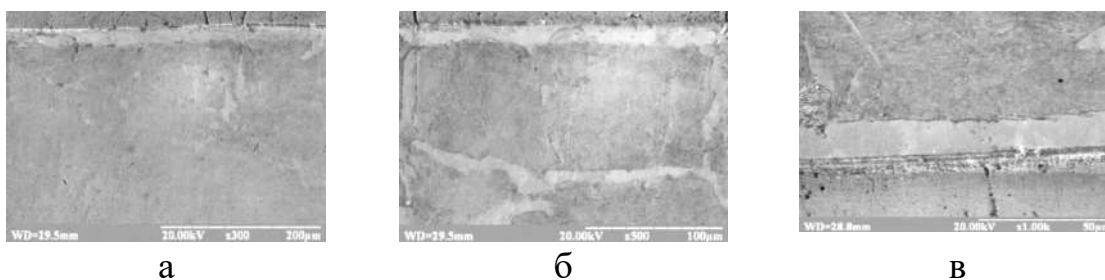
в – сталь 45

Рисунок 6.51 – Діфрактограма зразка з вольфрамовим дифузійним шаром, отриманим в КНС №1 ($\tau_b = 2$ год., $t_n = 1000$ °С)

Згідно з діаграмою стану системи $Fe-W$ [326] в сплавах при 1637 °С протікає перитектична реакція $Ж+W \leftrightarrow Fe_2W_3$ (фаза μ). При $+1548$ °С реалізується ще одна перитектична реакція $ж + Fe_2W_3 \leftrightarrow a$. Криві ліквідус і солідус двофазної області $p+a$ мають мінімум при 1529 °С і $4,4\%$ (ат.) W. При

зниженні температури до 1060 °С протікає перитектоїдна реакція з утворенням λ -фази: $\alpha + \mu \leftrightarrow \lambda$. Фаза λ має гексагональну елементарну комірку з $a = 0,4737$ нм, $c = 0,7720$ нм, $c/a = 1,630$ з структурою типу $MgZn_2$. Періоди гратки фази λ : $a = 0,4745$ нм; $c = 0,7722$ нм, $c/a = 1,625$. Фаза μ володіє гексагональним елементарним осередком з періодами $a = 0,4741$ нм, $c = 2,581$ нм, $c/a = 5,440$, елементарний осередок μ -фази ромбоєдричний з $a = 0,904$ нм і $\alpha = 30^\circ 3'$. В елементарній комірниці міститься 13 атомів, що відповідає ідеальному складу W_6Fe_7 . Область γ -петлі простягається до 1,25% (ат.), або 4,12% (мас) W при 1150 °С. Область $(\alpha+\gamma)$ простягається до 1,83% (ат.), або 6,03 (мас.) W.

На сталі 20 і технічному залізі – тв. розчин W, Cr, Al в α -Fe. У структурі дифузійного шару міститься мінімальна кількість пор 0,8...1,1% (рис. 6.52).



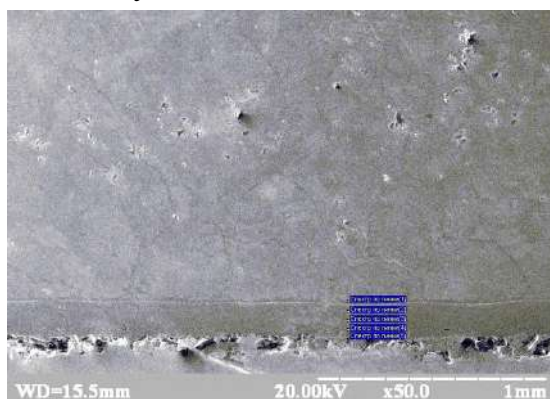
КНС №1: а – сталь У8; б – сталь 45; КНС №2: в – сталь 45

Рисунок 6.52 – Мікроструктури вольфрамових дифузійних шарів, отриманих при $t_{\text{п}} = 1200$ °С, $\tau_{\text{в}} = 2$ год.

При насиченні в КНС №2 дифузійний шар на сталях 45 і У8 має фази: Fe_7W_6C , Fe_3Al . На поверхні немає суцільного шару карбідів, α -фаза в шарі відсутня. На сталі 20 і технічному Fe – тв. р-н W, Cr, Al в α -Fe. Вивчаючи зміни концентрації розподілу компонентів легованих вольфрамових покриттів, встановлено, що легуючі елементи (рис. 6.53–6.54) досить добре дифундують вглиб сталі 45 на глибину до 130 мкм.

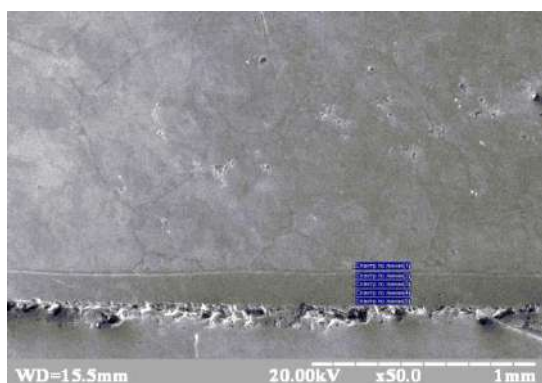
Відсутність суцільного карбідного шару вольфраму можна пояснити малою стійкістю хлоридів вольфраму. Вони дисоціюють при 620 °С. Тому

градієнт хімічного потенціалу насичуючого металу, при температурі процесу 1200 °С, буде незначним.



Спектр	Al	W	K	Cr	Mn
Спектр по линии (1)	18.7	12.6		2.1	
Спектр по линии (2)	13.71	10.74		1.83	
Спектр по линии (3)	11.87	8.57	0.11	1.42	0.21
Спектр по линии (4)	5.98	5.42		0.86	0.20
Спектр по линии (5)	0.53	0.46		0.37	0.22
Макс.	18.7	12.6	0.11	2.1	0.23
Мін.	0.53	0.46	0.11	0.37	0.19

Рисунок 6.53 – Характер розподілу елементів по товщині вольфрамового покриття на сталі 45 в КНС №1 ($t_{\text{п}} = 1000$ °С, $\tau_{\text{в}} = 2,5$ год.)



Спектр	Al	W	K	Cr	Mn
Спектр по линии (1)	17.8	9.6		1.8	
Спектр по линии (2)	16.42	7.86		1.63	
Спектр по линии (3)	11.94	5.82	0.11	1.14	0.21
Спектр по линии (4)	6.75	3.89		0.76	0.20
Спектр по линии (5)	0.48	0.41		0.32	0.22
Макс.	17.8	9.6	0.11	1.8	0.23
Мін.	0.48	0.41	0.11	0.32	0.19

Рисунок 6.54 – Характер розподілу елементів по товщині вольфрамового покриття на сталі 45 в КНС №2 ($t_{\text{п}} = 1000$ °С, $\tau_{\text{в}} = 2,5$ год.)

Алюміній, хром рівномірно розподіляються по товщині шару. Легуючі елементи в дифузійному шарі сприяють отриманню багатодисперсної структури, що приводить до збільшення їх концентрації, у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах. Так кількість хрому (табл. 6.6) на поверхні збільшується на 5...27%, алюмінію на 8...19%.

Таблиця 6.6 – Концентрації легуючих елементів (% мас.) на поверхні сталі 45 після вольфрамівання з використанням різних КНС

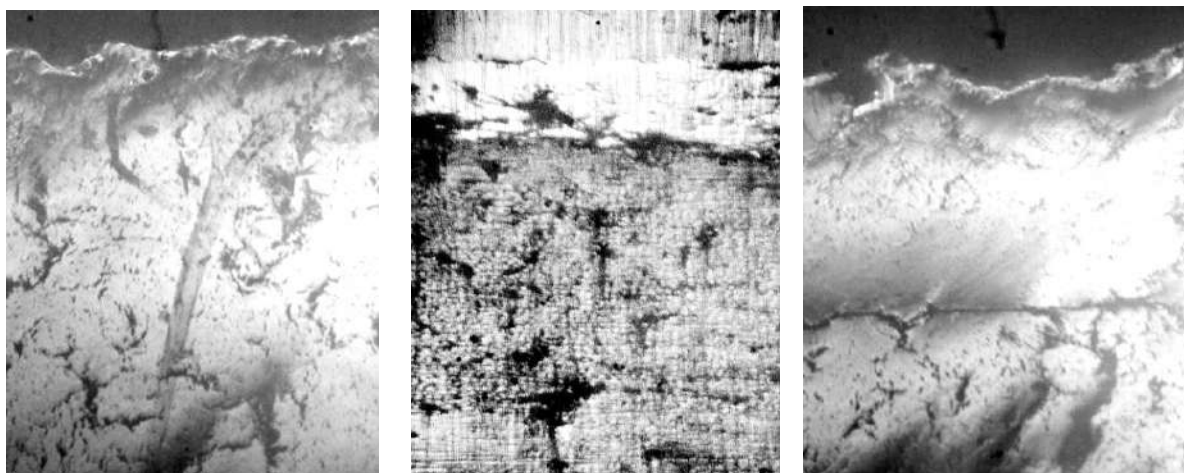
Концентрація % мас.	КНС №1	КНС №2	Ізотермічне середовище
W	12,6	9,6	8,9
Al	53,62	48,44	44,7
Cr	3,87	8,77	6,8

6.3 Дослідження структури захисних дифузійних покриттів на вуглецевих та мідних сплавах

Покриття, отриманні при нестационарних температурних умовах складаються із плівки продукту, що наносять (як результат газофазного осадження) і дифузійної (градієнтної) зони. Структура та фазовий склад захисних покриттів на ВВКМ містить жаростійкі та зносостійкі фази [254, 322, 327–329, 338, 339]. Вони характеризуються рівномірністю по товщині та високій міцності зчеплення з матеріалом. Металографічний, мікродюретричний та фазовий рентгенівський аналізи показали, що в процесі борування та силіціювання покриття містить у своєму складі крім основної фази (B_4C або Si) нижчі боридні або силіцидні фази (Cr_2B , Cr і ін.). При нанесенні захисного покриття, легованого титаном, покриття складається з двох фаз: зовнішньої частково пористої, що представляє собою $TiSi_2$, і внутрішньої більш щільної та тонкої фази $TiSi$. Під силіцидним покриттям незалежно від температури та часу витримки зберігається карбідна фаза TiC , що утворилася в процесі одержання покриття. В процесі нанесення силіциду титану на графіт в останньому частково розчиняється вуглець, про що свідчить підвищена мікротвердість ($H_\mu = 3500 \dots 4800$ МПа) і утворення на межі з основою TiC товщиною 5...7 мкм. При підвищенні температури та часу ізотермічної витримки відбувається зростання фази $TiSi_2$ за рахунок внутрішньої фази TiB . Покриття, що утворилось на поверхні, практично безпористе і відрізняється гарним зчепленням з основою завдяки наявності перехідного шару – вузької смужки тв. розчину вуглецю, про що свідчило постійне зростання мікротвердості покриття при наближенні до межі з карбідом. Нанесення силіциду молібдену на графіт досліджували в температурному інтервалі 1223...1373 К і часі витримки від 30 до 120 хвилин. Встановлено, що у всьому температурно-часовому інтервалі утворюється дісиліцид молібдену ($MoSi_2$). При одержанні покриття з бориду цирконію виявлена деяка взаємодія між цирконієм і карбідом бору, при

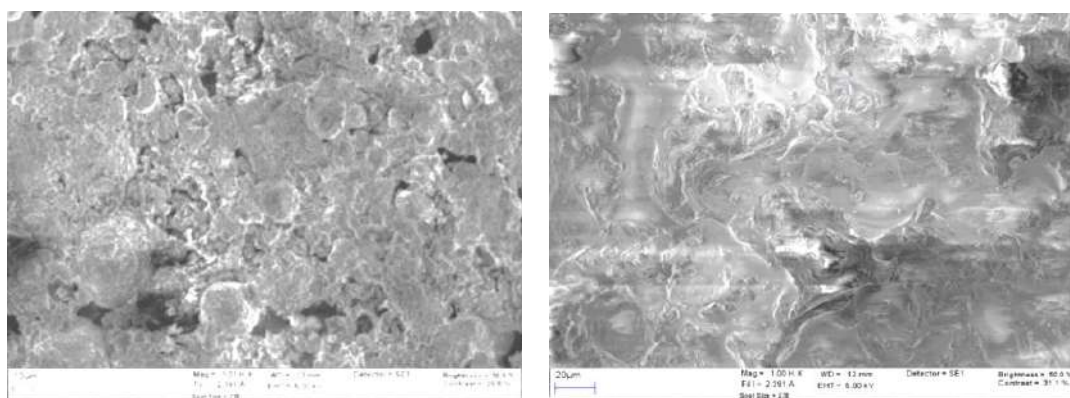
цьому утворюється нова фаза, за даними дослідження мікротвердості та рентгеноструктурного аналізу, є твердим розчином ізоморфної фази Zr–Zr. Товщина покриття становила 10...15 мкм, що практично повністю унеможливило дифузію вуглецю в металеву фазу на наступних стадіях процесу. У поверхневому шарі спостерігалось утворення дрібнодисперсних стовпчастих кристалів дибориду цирконію. Далі утворювався диборид цирконію з характерною для нього гексагональною формою зерна, при цьому в температурному інтервалі 950...1373 К і витримці 30...120 хвилин кількість дрібнодисперсної фази зберігалась. Починаючи з температури 1373 К зменшувалась кількість стовпчастих кристалів, а за їх рахунок збільшувалась кількість диборидної фази з гексагональною формою зерна, тобто спостерігався процес рекристалізації, в результаті якої зменшується кількість дрібнодисперсної фази. Дослідження показали, що фазовий склад покриття у всьому температурно-часовому інтервалі борування зберігається, змінюється тільки його структура, що говорить про можливість керування структурою покриттів шляхом підбору відповідного режиму дифузійної обробки. З погляду експлуатаційних властивостей перевагу варто віддати дрібнозернистій стовпчастій структурі, оскільки в ній утворюються бар'єри, що перешкоджають руху дислокацій та поширенню термічних тріщин. У всіх випадках захисні покриття на вуглеграфітових матеріалах залежать не тільки від складу захисного покриття, але й від структурних характеристик вихідних вуглевмісних матеріалів.

Більш ефективні захисні покриття формуються на вуглеграфітових матеріалах [254], які у вихідному стані мають порівняно невисоку відкриту пористість та містять невелику кількість сполук легколетючих компонентів (рис. 6.55–6.56).



a – графіт марки АРВ *б* – графіт марки ЕГ *в* – дисиліцид

Рисунок 6.55 – Мікроструктура покриттів із силіциду молібдену на графіті, *a* – $t = 1223 \text{ K}$ і $\tau_{\text{в}}$ - 30 хв.; *б* – $t = 1273 \text{ K}$ і $\tau_{\text{в}}$ - 60 хв.; *в* – $t = 1373 \text{ K}$ і $\tau_{\text{в}}$ - 90 хв $\times 200$



a – при 1223 К;

б – 1373 К; $\tau = 90$ хв.

Рисунок 6.56 – Поверхня захисного покриття, легованого молібденом, хромом і алюмінієм

Мікроструктури (рис. 6.57) покриттів при насиченні міді кремнієм окремо або спільно з іншими елементами вказує на нерівність потоків атомів міді та легуючих компонентів, дифундуючих в протилежних напрямках, що свідчить про вакансійний механізм дифузії [340]. Утворення захисного шару [227, 315, 317, 319, 336, 340–345] здійснюється зустрічною дифузією елементів через ґрати фаз, тобто нарощування дифузійної зони відбувається одночасно з обох сторін.

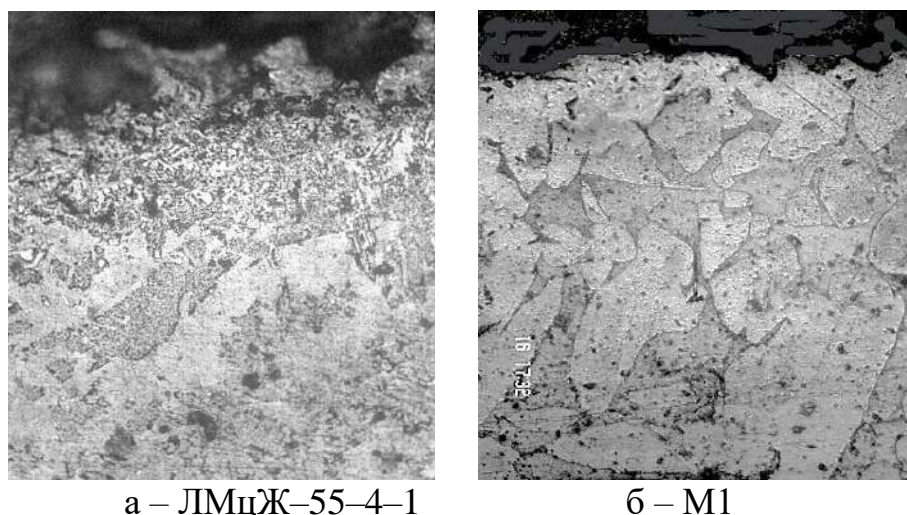


Рисунок 6.57 – Мікроструктури багатокomпонентних покриттів, отриманих на сплавах міді, $x 100$

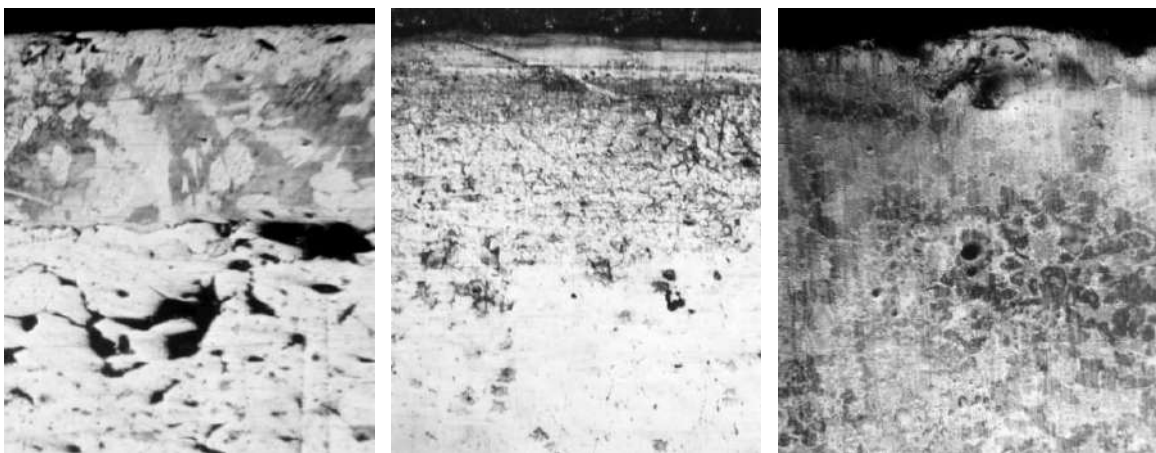
Роль дифузійного шару не обмежується тільки функціями захисту [340] поверхні міді, але має помітний вплив і на її об'ємні властивості, підвищуючи опір металу стисканню [347]. Найбільший ефект підвищення міцності спостерігається при спільному поверхневому легуванні зразків алюмінієм і кремнієм, алюмінієм і молибденом, молибденом і кремнієм. Дійсна межа міцності при стисканні збільшується на 40% після алюмосиліціювання у порівнянні з необробленою міддю. При обробці зразків міді та сплавів на її основі спостерігається формування покриттів різної товщини (табл. 6.7) в залежно від тривалості обробки.

Таблиця 6.7 – Залежність товщини шару на міді та її сплавах від тривалості обробки при температурі 860 °С, мкм

Матеріал	Товщина шару		
	Тривалість обробки, год.		
	0,5	1,0	1,5
М1	10	22	50
ЛМцЖ-55-4-1	16	32	58
БрАЖ-9-4-1	19	40	65

В результаті дифузійного поверхневого насичення [341, 342] були отримані алюмотитаносиліційованні покриття на мідних сплавах (рис. 6.58).

При цьому максимальна товщина покриттів складала 30...70 мкм. Зі збільшенням вмісту алюмінію в шихті товщина алюмотитаносиліційованих шарів збільшується [6].

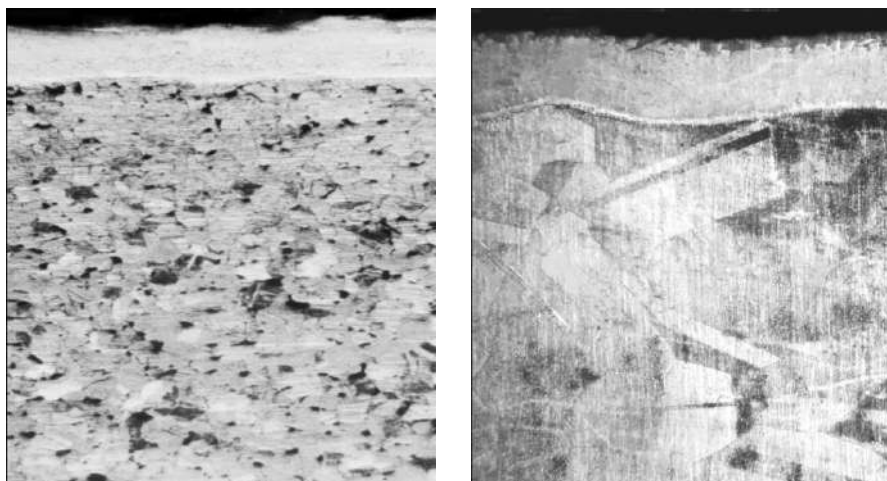


а – БрАМц-9-2; б – БрАЖМц-10-3-1,5; в – ЛМцЖ-55-4-1

Рисунок 6.58 – Мікроструктури титанових покриттів, х 100

Зовнішня зона алюмотитаносиліційованого шару є евтектоїдом ($\alpha + \gamma_2$) і виділеннями інтерметалідної фази. Середня зона є доевтектоїдною сумішшю $\alpha + (\alpha + \gamma_2)$. Внутрішня зона алюмотитаносиліційованого шару складається з α -тв. розчину алюмінію в міді. Тим самим на поверхні алюмотитаносиліційованих бронз і латуні формуються шари Cu_2Al , леговані титаном і кремнієм, з мікротвердістю ≈ 6500 МПа. В алюмініді міді спостерігаються включення силіциду Ti_5Si_3 з мікротвердістю ≈ 10000 МПа. Також утворення захисного шару здійснюється зустрічною дифузією елементів через ґрати фаз, що утворюються, тобто зростання дифузійної зони відбувається одночасно з обох сторін.

Мікроструктури хромованих покриттів (рис. 6.59), легованих кремнієм і алюмінієм [347] після насичення при температурі 900 °С складаються з тв. розчинів алюмінію та кремнію в міді. При підвищенні температури процесу до 1000 °С відбувається деяке оплавлення дифузійного шару в результаті того, що концентрація кремнію зростає до величини відповідної лінії солідус на діаграмі стану системи Cu – Si.



а

б

а – ЛАМцЖ66-6-3-2; б – БрХ08 [347].

Рисунок 6.59 – Мікроструктури багатокомпонентних хромованих покриттів, легованих кремнієм і алюмінієм ($t_{\text{п}} = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 60 \text{ хв.}$), $x 100$

На мікроструктурі, в міжвісних просторах дендриту α -тв. розчину видно виділення евтектоїду ($\alpha + \gamma(\text{Cu}_5\text{Si})$). Хром зустрічається у вигляді дрібних темних включень на α -фазі. Мікротвердість α -тв. розчину міняється від 1165 МПа на межі з міддю до 2800 МПа у поверхні зразків, мікротвердість механічної суміші складає 4790...5450 МПа. Захисний шар має фази: Cr_3Al і α -фазу (Al_3Si). Металографічний аналіз зразків показав, що зі збільшення кількості алюмінію в реакційній суміші глибина дифузійного шару за однакових умов насичення збільшується. Це дає змогу припускати, що алюміній інтенсифікує процес дифузії. При хромоалюмосиліціюванні утворюється золотисто-жовтий дифузійний шар, що має чітко виражену лінію дифузійного фронту. Значення дифузійного шару не обмежується тільки функціями захисту поверхні міді, але має помітний вплив і на її об'ємні властивості, підвищуючи опір металу стисканню. Найбільший ефект підвищення міцності спостерігається при спільному поверхневому легуванні зразків алюмінієм і кремнієм, алюмінієм і молібденом, молібденом і кремнієм. Дійсна межа міцності при стисканні збільшується на 40% після алюмосиліціювання у порівнянні з необробленою міддю.

6.4 Прогнозування експлуатаційних властивостей конструкційних матеріалів з використанням вокселізації 3D мікроструктур

Застосування методів оптико-математичного аналізу оцінки мікроструктури. Воксельні 3D моделі являють собою кубічні просторові сітки, в яких об'єкти представляються безліччю маленьких кубиків (вокселей) [348]. У комп'ютері вокселі зберігаються у вигляді тривимірної матриці. Існує безліч різних форматів, в яких зберігаються воксельні моделі, але найбільш поширеним мабуть є vox формат. Крім застосування в комп'ютерній графіці в якості незвичайного графічного стилю (так званий pixel and voxel art), воксельного уявлення тривимірних даних часто зустрічається в медицині і промислового виробництві. В промисловості моделювання взаємодії ЧПУ верстата з твердим матеріалом зручно представляти за допомогою булевих операцій над двома множинами, адже справді, на відміну від полігональних моделей, у воксельних моделях внутрішній простір не заповнено порожнечою, а значить зрушуючи або знищуючи окремі вокселі моделі, можна моделювати процеси руйнування або деформації твердого тіла. У найпростішому варіанті реалізації, воксельна модель представляє із себе тривимірний масив, заповнений нулями і одиницями (1 – в даній точці просторової сітки є воксель, 0 – немає вокселя). Для вокселізації наявної у нас моделі використовували вбудований вокселезатор з trimes. Воксельний підхід є на сьогоднішній день найбільш поширеним через простоту його опису, також через корпускулярність дана форма найбільш пристосована для фізичних симуляцій, що руйнуються. Для переходу від полігональної моделі до хмари точок, іноді можна відкинути всі грані в описанні просторового графа двома множинами: G – безліч граней і V – безліч вершин. Однак цей найпростіший в реалізації спосіб не є оптимальним, і в більшості завдань потрібно застосовувати інші методи. Можливо семпліровалісь додаткові точки на гранях полігональної моделі. Для переходу від полігональної моделі до воксельного подання існують

спеціальні алгоритми вокселізації (рис. 6.60), які сьогодні вбудовані в більшість програм для роботи з 3D. На теперішній час при представленні мікроструктур 2D-зображеннями або 3D-сітками вокселів найбільш універсальним є метод трьохмірних дескрипторів Цернике [349]. Моменти в контексті аналізу форми визначаються як проекції (квадратично інтегрованої) об'єктної функції $f \in L^2$ на набір функцій $\Psi = \{\psi_i\}$, $i \in N$ в області Ω [350]. Повні набори ортонормованих функцій утворюють основу функціонального простору в області Ω .

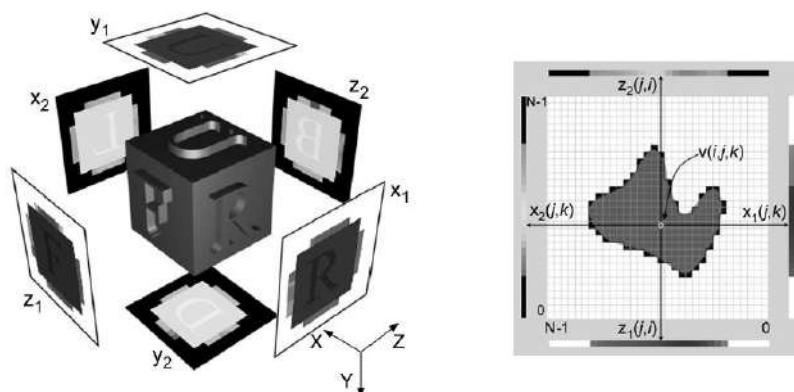


Рисунок 6.60 – Алгоритм вокселізації для полігонної моделі складеної з шести карт глибини об'єкту, що використовуються для перевірки приналежності вокселя просторової сітки до кінцевої моделі [348]

Загальні формули в полярних і сферичних координатах для генерації моментів μ , які мають зазначеними вище властивостями, такі:

$$\mu_{ln} = \langle f, R_{nl} S_l \rangle_{B^2} = \int_0^1 \int_0^{2\pi} f(r, \varphi) R_{nl}(r) S_l(\varphi) r d\varphi dr \quad (6.6)$$

$$\mu_{ln}^m = \langle f, R_{nl}^m S_l^m \rangle_{B^3} = \int_0^1 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(r, \varphi, \vartheta) \overline{R_{nl}^m(r) S_l^m(\varphi, \vartheta)} \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi dr \quad (6.7)$$

Вибір кутової функції, що підходить здається вирішальним, тому ми спочатку резюмуємо деякі спостереження, які були зроблені в разі 2D, а потім переходимо до 3D для двовимірного і тривимірного випадку відповідно [350].

У 2D моменти Цернике підходящої кутовою функцією виявилось:

$$S_l(\varphi) = e^{il\varphi} \quad (6.8)$$

яка по суті є відомою базисної функцією Фур'є. Показано, що для таких функцій може бути застосовано наступне співвідношення:

$$\left| \langle f(\varphi + \varphi_0), e^{il\varphi} \rangle_{S^1} \right| = \left| \langle f(\varphi), e^{il\varphi} \rangle_{S^1} \right| \quad (6.9)$$

Це означає, що проектуючи функцію f , задану на окружності, на базис вищевказаних функцій і обчислюючи норми цих проекцій, ми отримуємо дескриптори f , які інваріантні щодо дії двовимірних обертань. Радіальний многочлен R_{nl} для двовимірних функцій Цернике $Z_{nl}(r, \varphi) = R_{nl}(r)e^{il\varphi}$ визначається так, щоб результуючий базис Z_{nl} був ортонормованим. Використовуючи отримане вище загальне правило побудови, ми тепер виводимо тривимірні моменти Цернике [350]. Сферичні гармоніки утворюють основу Фур'є на сфері так само, як знайомі синуси та косинуси на лінії або кола. Сферичні гармоніки Y_l^m визначаються по формулі:

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = N_l^m P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (6.10)$$

де N_l^m - нормовочний коефіцієнт

$$N_l^m = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \quad (6.11)$$

а P_l^m позначає асоційовані функції Лежандра. Властивості інваріантності. Вектор сферичних гармонік

$$\mathbf{Y}_l = (Y_l^l, Y_l^{l-1}, Y_l^{l-2}, \dots, Y_l^{-l})^t \quad (6.12)$$

даного l утворює базис для $(2l + 1)$ - мірного підпростору, інваріантного щодо операцій групи повного обертання. Це можна сформулювати як

$$\mathbf{Y}_l(\vartheta + \vartheta_0, \varphi + \varphi_0) = \mathbf{o}_l(\vartheta_0, \varphi_0) \mathbf{Y}_l(\vartheta, \varphi) \quad (6.13)$$

Обчислення геометричних моментів має центральне значення по відношенню до загальної обчислювальної ефективності та чисельної роботи з

2D зображеннями або 3D сітками вокселів. Таким чином, типовий підхід до обчислення геометричних моментів об'єкту, представленого двомірним або тривимірним зображенням наступний: зафіксуємо систему координат з початком в куті сітки та осями, вирівняними з осями сітки. Потім обираємо всі мономи порядку до P в точках сітки. Вичислити геометричні моменти шляхом підсумовування по усій сітці вокселів [350]. У 3D це можна сформулювати таким чином:

$$M_{rst} = \sum_{i=0}^{L-1} \sum_{j=0}^{M-1} \sum_{k=0}^{N-1} i^r j^s k^t f(i, j, k) \quad (6.14)$$

де $L, M, N \in \mathbb{N}$ - розмір сітки у відповідних вимірах.

Обчислюємо геометричні моменти в термінах мономів, інтегрованих по вокселям. Оскільки для високих порядків 3D-дескриптори Цернике, здається відкидають значення вокселів, близьких до початку координат, ми нормалізуємо об'єкт перед обчисленням моментів, таким чином отримуючи значно кращу числову точність.

Функція f обирається в точках вибірки $\{x_i\}$ $0 \leq i \leq N - 1$. Ми розглядаємо f , як що має постійні значення f_i в межах інтервалів $[x_i, x_{i+1})$:

$$\begin{aligned} M_p &= \int f(\alpha) \alpha^p d\alpha \\ &= \sum_{i=0}^{N-1} f_i \int_{x_i}^{x_{i+1}} \alpha^p d\alpha \\ &= \sum_{i=0}^{N-1} f_i \frac{x_{i+1}^{p+1} - x_i^{p+1}}{p+1} \end{aligned} \quad (6.15)$$

Обчислення геометричних моментів можна сформулювати в матричній формі:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} M_0 \\ M_1 \\ \vdots \\ M_P \end{bmatrix}}_{\mathbf{M}} = \underbrace{\begin{bmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}}_{\mathbf{P+1}} \underbrace{\begin{bmatrix} x_0 & x_1 & \cdots & x_N \\ x_0^2 & x_1^2 & \cdots & x_N^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_0^P & x_1^P & \cdots & x_N^P \end{bmatrix}}_{\mathbf{X}} \quad (6.16.)$$

Відзначимо, що X - це матриця Ван-дер-Монд з розмірністю $(P + 1) (N + 1)$, матриця D має розмірність $(N + 1) N$. Під час обчислення ми спочатку проводимо множення DF , внаслідок чого отримуємо вектор F'_0 різниць:

$$F'_0 = DF = \begin{bmatrix} f'_{0,0} \\ \vdots \\ f'_{0,N-1} \\ f'_{0,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f_0 \\ f_0 - f_1 \\ \vdots \\ f_{N-2} - f_{N-1} \\ f_{N-1} \end{bmatrix} \quad (6.17)$$

Потім ми генеруємо вектори F'_j шляхом послідовного покомпонентного множення на вектор відліків: $S = [x_0, x_1, \dots, x_N]^T$

$$F'_{n+1} = \begin{bmatrix} f'_{n+1,0} \\ \vdots \\ f'_{n+1,N-1} \\ f'_{n+1,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_0 f'_{n,0} \\ \vdots \\ x_{N-1} f'_{n,N-1} \\ x_N f'_{n,N} \end{bmatrix} \quad (6.18)$$

Таким чином, одновимірні геометричні моменти M_p можуть бути вчислені шляхом складання компонентів F'_p і множення на коефіцієнт:

$$M_p = \frac{1}{p+1} \sum_{l=0}^N f'_{p,l} \quad (6.19)$$

Тривимірні геометричні моменти M_{pqr} на сітці N_3 можна записати як:

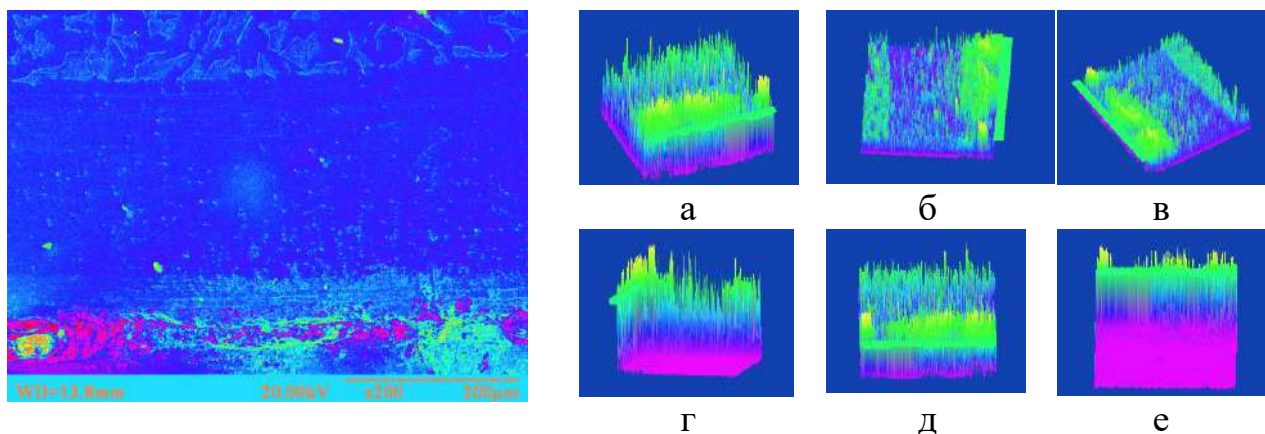
$$M_{pqr} = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{x_{i+1}^{p+1} - x_i^{p+1}}{p+1} \cdot \sum_{j=0}^{N-1} \frac{y_{j+1}^{q+1} - y_j^{q+1}}{q+1} \cdot \sum_{k=0}^{N-1} \frac{z_{k+1}^{r+1} - z_k^{r+1}}{r+1} f_{ijk} \quad (6.20)$$

В формулі у нас є тензорне множення, яке вже припускає, що тривимірний випадок може бути поділений на одновимірні випадки і, таким чином, може бути обчислений так, як і вказано вище [349].

Оцінка пористості на основі поєднань мікроструктурного аналізу приведених значень воксельних і абсолютного кольорі. Особливість процесів структуроутворення дифузійних покриттів з використанням КНС [256, 261, 262, 264–266, 299–302, 322, 334, 336, 338–340, 346, 351] свідчить, що можна сформувати захисні покриття з наперед заданими властивостями. Для цього

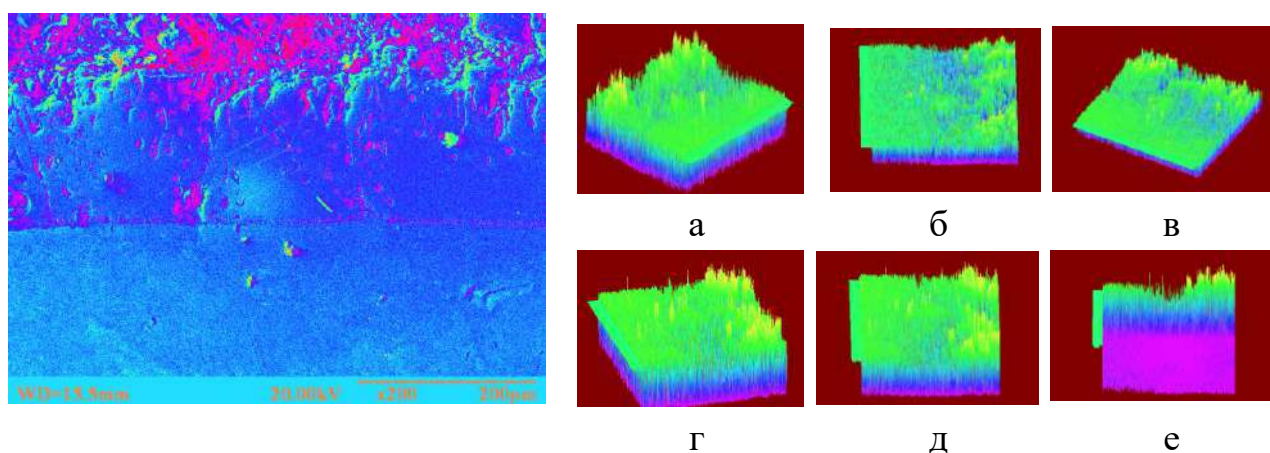
визначали гетерогенності воксельних кольорів захисного шару при 2D зображенні, що дозволило вподальшому розробляти необхідну структуру та провести прогнозування експлуатаційних характеристик захисних покриттів. Методика дослідження пористості покриттів визначена металографічним методом на шліфах за допомогою растрового електронного мікроскопа, а потім вдосконалена при розрахунках абсолютного значення приведених воксельних кольорів. (Для цього досліджуване зображення, відповідно до методики, розбивали на карти площини: а – X1, б – X2, в – Y1, г – Y2, д – Z1, е – Z2 і для кожної обчислювали абсолютне значення зображення в приведених воксельних кольорах. Між картами розраховували коефіцієнти множинної та парних кореляцій, які розбивали на 32 інтервали в приведених воксельних кольорах. Як показник гетерогенності воксельних кольорів захисного шару, досліджували приведені значення всіх коефіцієнтів з урахуванням пористості при 2D зображенні (рис. 6.61. – А2, 6.62 – В2), растрової електронної мікроскопії.

Для оцінки коректності застосування даної методики була проведена оцінка воксельної пористості (табл. 6.9) при розбивці її на кубічні просторові сітки, в яких об'єкти представляються безліччю маленьких кубиків розміром 10×10 нм. Для розрахунків використовувався 3D пакет Blender Foundation зі спеціальним алгоритмом voxel creation and design та SMath Studio Desktop, SMath Studio Desktop for Mono, MATLAB 10. Комп'ютерне моделювання засновано на методі скінчених елементів та статистичних методах, що включають як дослідження растрових зображень мікроструктур, визначення мікротвердості, пористості, фазового складу, типу карбідів та характеру розподілу насичуючих елементів. З таблиці 6.9 видно, що показники, які описують структури в воксельному зображенні більш точні. Найменша пористість при розрахунках характерна при вольфрамунанні, ванадіюванні та алітуванні.



A2

Рисунок 6.61 – Вокселізації для полігонної моделі алітованого покриття A2 (КНС№ 2) по глибині об'єкту для карт площин: а – X1, б – X2, в – Y1, г – Y2, д – Z1, е – Z2. (A 2–2D зображення в приведених воксельних кольорах).



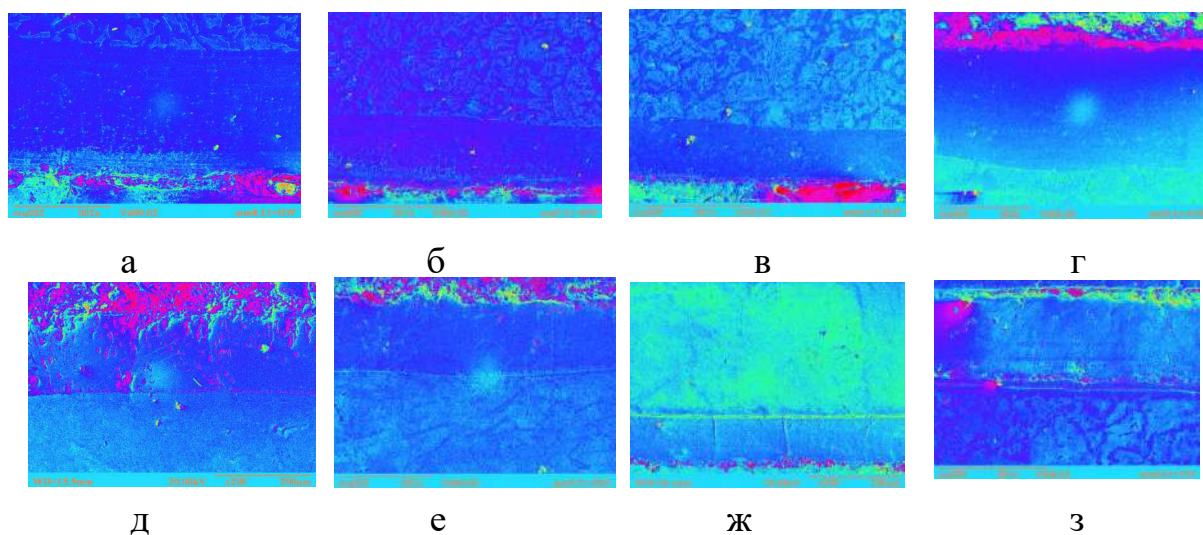
B2

Рисунок 6.62 – Вокселізації для полігонної моделі борованого покриття B2 (КНС № 2) по глибині об'єкту для карт площин: а – X1, б – X2, в – Y1, г – Y2, д – Z1, е – Z2. (B 2–2D зображення в приведених воксельних кольорах)

Дослідження показників гетерогенності воксельних кольорів захисного шару при 2D зображенні (рис. 6.63) дозволило в подальшому перейти до прогнозування експлуатаційних характеристик захисних покриттів. Найбільша зносостійкість (табл. 6.10) при розрахунках для машини тертя СМТ–1 характерна при ванадіюванні, титануванні та боруванні. Найбільша корозійна стійкість захисних покриттів на сталі 20 в умовах коксохімічного виробництва (табл. 6.11) з використанням приведених воксельних кольорів.

Таблиця 6.9 – Визначення пористості захисних покриттів при розрахунку абсолютного значення приведених вокселізаційних кольорів

Покриття	Абсолютні значення ПВК						Пористість вокселізаційна	Пористість металографічна
	X1	X2	Y1	Y2	Z1	Z2		
Al ₁	653	183	244	603	756	144	24836	1,2
Al ₂	772	212	321	632	812	162	26117	1,7
V ₁	517	124	192	541	623	118	22154	0,9
V ₂	589	147	217	598	684	137	25726	1,4
Ti ₁	721	216	282	742	791	182	28348	1,9
Ti ₂	754	245	324	786	842	214	30652	2,2
Mo ₁	683	192	256	682	706	165	25847	1,5
Mo ₂	707	197	268	723	753	152	27215	1,8
B ₁	822	299	381	814	862	271	36491	3,1
B ₂	884	318	428	852	907	324	39138	3,8
W ₁	486	115	172	493	582	119	21675	0,8
W ₂	622	168	204	554	791	123	23621	1,1



а – Al₁, б – Al₂, в – V₁, г – V₂, д – Ti₁, е – Ti₂, ж – Mo₁, з – Mo₂, і – B₁, к – W₁, л – W₂

Рисунок 6.63 – Гетерогенності воксельних кольорів при 2D зображенні

Таблиця 6.10 – Зносостійкість захисних покриттів на сталі 45 з використанням оцінки 3D структур

Покриття	Оцінка 3D структур				Зносостійкість			
	Пористість	Фазовий склад	Карбід	Характер розподілу елементів	СМТ-1		МТ-5	
					КНС №1	КНС №2	КНС №1	КНС №2
Al ₁	25418	73143	83932	68971	100491	177298	20421	147478
Al ₂	29426	71207	81163	66182	100708	172461	18971	150390
V ₁	21472	84294	94288	79912	35326	218408	56186	117454
V ₂	23816	82157	92139	75176	40542	213381	50175	120296
Ti ₁	29744	79219	89298	74934	60649	195418	40431	129651
Ti ₂	31427	77140	87175	72173	70729	191692	37492	132698
Mo ₁	26318	70255	80254	65438	120753	170272	15518	158673
Mo ₂	28329	68249	78101	63267	130622	165805	14736	160244
B ₁	34446	76975	86276	71342	90489	187761	32811	138614
B ₂	37315	74133	84105	69451	95904	182247	30814	140521
W ₁	19782	67919	77980	62629	160502	140336	70452	106264
W ₂	24719	65175	75141	60584	220196	120561	65647	110755

3D структура характерна при алітуванні, титануванні та ванадіюванні. Розрахунки захисної дії досліджуваних покриттів (табл. 6.13) становлять при дослідженні зносостійкості 92...96% (СМТ-1) і 91...97% (МТ-5). При випробуванні на корозійну стійкість у 20% водному розчині HCl 89...94%, у 20% водному розчині H₂SO₄ 87...95%, у 20% водному розчині HNO₃ 90...94%, у середовищі миш'яково-содового сіркоочищення 82...85%, середовищі смолоперегінної дистиляційної колони 81...84% в грануляторі пеку Легран 69...74%, у матковому розчині сульфатного відділення 81...84%. Оцінка показників, які описують мікроструктури (табл. 6.9) в воксельному зображенні більш точніша. Це доводить коректність застосування даної

методики при дослідженні зображень на растровому електронному мікроскопі.

Таблиця 6.11 – Корозійна стійкість захисних покриттів на сталі 20 в умовах коксохімічного виробництва з використанням приведених воксельних кольорів 3D структур

Покриття	Оцінка 3D структур				Корозійна стійкість			
	Пористість	Фазовий склад	Карбід	Характер розподілу елементів	Миш'якове-содове сіркоочищення	Смолоперегінн ої дист іляційної колони	Гранулятору Леграна	Магкового розчину сульфатного відділення
A ₁	26439	81507	71144	91514	<u>0,2685</u> 280452	<u>0,0138</u> 98496	<u>0,0124</u> 115668	<u>41106</u> 50531
A ₂	30732	79647	69169	89236	<u>0,2694</u> 275124	<u>0,0141</u> 94769	<u>0,0138</u> 110240	<u>4,7110</u> 47647
V ₁	22232	69704	59249	79842	<u>0,2787</u> 260108	<u>0,0228</u> 82462	<u>0,0147</u> 95945	<u>8·10⁻⁶</u> 37218
V ₂	24341	66185	56807	76715	<u>0,2797</u> 255141	<u>0,0239</u> 78918	<u>0,0158</u> 90181	<u>8,4·10⁻⁶</u> 33443
Ti ₁	30434	74261	64157	84624	<u>0,0736</u> 270409	<u>0,0149</u> 90345	<u>0,0104</u> 105451	<u>5·10⁻⁶</u> 44756
Ti ₂	32413	70740	60596	80386	<u>0,2736</u> 265809	<u>0,0162</u> 86781	<u>0,0118</u> 100926	<u>5·10⁻⁶</u> 41183
Mo ₁	27637	61455	51150	71227	<u>0,2856</u> 250361	<u>0,0356</u> 74429	<u>0,0263</u> 85283	<u>10·10⁻⁶</u> 29216
Mo ₂	29011	56494	46118	66384	<u>0,2887</u> 245239	<u>0,0374</u> 70883	<u>0,0276</u> 80168	<u>10,7·10⁻⁶</u> 25511

Тривимірна реконструкція мікроструктури матеріалу шляхом підсумовування двомірних даних 2D зображення мікроструктури, вокселізація 3D мікроструктури при оцінці пористості, встановлення порогових значень підсилення різниці фазового складу дифузійного шару, 3D структура оцінки карбідних фаз при ідентифіковані мікроструктури, 3D зображення характеру розподілу насичуючих елементів дозволила прогнозувати експлуатаційні властивості конструкційних матеріалів з захисними покриттями.

Таблиця 6.12 Корозійна стійкість захисних покриттів на сталі 20 в умовах 20% водних розчинах кислот з використанням приведених воксельних кольорів оцінки 3D структур

Покриття	Оцінка 3D структур				Корозійна стійкість		
	Пористість	Фазовий склад	Карбіди	Характер розподілу елементів	20% H ₂ SO ₄	20% HNO ₃	20% HCl
Al ₁	27836	82314	72118	92564	147597	261579	207182
Al ₂	31117	80442	70561	90832	143472	257170	202974
V ₁	23154	70082	60219	80344	141851	245125	187745
V ₂	25726	67794	57375	77807	139618	240361	182401
Ti ₁	31348	75595	65435	85346	137130	253456	197241
Ti ₂	33652	71372	61474	81217	135322	249172	192355
Mo ₁	28847	62115	52832	72750	131808	235904	177471
Mo ₂	30215	57369	47163	67332	127436	231306	172814
B ₁	36491	47722	37382	57539	115211	222643	157638
B ₂	39138	42944	32434	52918	111298	219610	152505
W ₁	21675	52532	42575	62430	123361	228764	167428
W ₂	26621	48357	38501	58960	119410	224393	162781

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 6

1. Досліджено вплив кількості газотранспортного агенту при отриманні захисних покриттів. Так вплив вмісту ГТА на товщину захисного покриття складає: 2% I₂ + 4% NH₄Cl при алітуванні та молібденуванні; 3% NH₄Cl + 2% NH₄I при ванадіюванні; 3% AlF₃ + 2% NH₄I при титануванні 2% I₂ + 3% NH₄F при боруванні; 2% I₂ + 4% AlF₃ при вольфрамуванні. Встановлено, що введення його в кількості більше 6% приводить до зменшення товщини покриття на 25...35%, за рахунок стравлювання дифузійного шару на п'ятій стадії при охолодженні контейнера. ГТА входить до складу покриття, що негативно впливає на корозійну стійкість захисного шару. Дифузійні шари мають пористу поверхню та характеризуються нерівномірністю. При введенні менше 1...3% ГТА товщина покриття зменшується на 35...40%.

2. Отриманні рівняння, що характеризують залежність товщини дифузійних шарів від технологічних характеристик процесу. Кінетичні залежності впливу часу витримки та температури процесу на товщину захисного покриття в КНС №1 і КНС №2 доказали, що часова залежність близька до параболічної, а температурна до експоненціальної, що свідчить про механізм отримання покриттів завдяки дифузії елементів в поверхню конструкційних матеріалів.

3. Для прогнозування структуроутворення при дослідженні мікроструктури дифузійних шарів на конструкційних матеріалах з різним вмістом вуглецю (0,07...0,8% C) побудовано кольорові моделі із застосуванням 2D зображення мікроструктури, вокселізації 3D мікроструктури при оцінці пористості, встановлення порогових значень фазового складу дифузійного шару, 3D структура оцінки карбідних фаз при ідентифікованні мікроструктури та 3D зображення характеру розподілу насичуючих елементів, які забезпечують високу точність збігу металографічного зображення оригінальної структури.

4. Розрахунки захисної дії дослідних покриттів становлять при дослідженні зносостійкості 92...96% (СМТ-1) і 91...97% (МТ-5). При випробуванні на корозійну стійкість: у 20% водному розчині HCl - 89...94%, у 20% водному розчині H₂SO₄ - 87...95%, у 20% водному розчині HNO₃ - 90...94%, у середовищі миш'яково-содового сіркоочищення 82...85%, середовищі смолоперегінної дистиляційної колони - 81...84%, в грануляторі пеку Легран 69...74%, у матковому розчині сульфатного відділення 81...84%. Оцінка показників, які описують мікроструктури в воксельному зображенні більш точніша. Це доводить коректність застосування даної методики при дослідженні зображень, отриманих на растровому електронному мікроскопі.

5. Проведено моделювання металографічних структур, яке засновано на первинній вірогідності (DS) при 3D моделюванні структурної оцінки карбідних фаз за допомогою генерованих потоків зображення. Величина DS становить 0,9 ... 0,98.

Таблиця 6.13 Прогнозування експлуатаційних властивостей конструкційних матеріалів з захисними покриттями на сталі 45 з використанням приведених воксельних кольорів оцінки 3D структур

Покриття	Зносостійкість		Корозійна стійкість						
	СМТ-1	МТ-5	Миш'якове- содове сіркоочи- щення	Смолопере- гінної дист иляційної колони	Гранулятору Леграна	Маткового розчину сульфатного відділення	20% H ₂ SO ₄	20% HNO ₃	20% HCl
Al ₁	80–83	82–85	82–85	80–84	70–74	82–84	93–95	87–90	92–94
Al ₂	77–79	87–90	80–82	81–83	65–69	80–84	87–90	85–88	89–91
V ₁	94–96	53–56	65–70	66–69	60–64	69–74	80–83	75–77	44–46
V ₂	92–93	57–60	60–64	62–64	55–59	63–68	79–82	68–70	40–43
Ti ₁	96–89	65–67	75–80	74–76	79–82	77–80	85–87	92–94	87–90
Ti ₂	82–85	68–70	72–74	70–72	75–78	75–77	83–85	90–92	85–88
Mo ₁	65–70	91–94	60–63	58–61	52–54	59–62	75–80	44–46	50–52
Mo ₂	62–64	95–97	55–59	54–57	49–51	55–58	72–76	40–42	49–50
B ₁	81–85	72–75	38–41	39–42	34–36	34–37	32–30	35–37	37–39
B ₂	79–82	77–80	32–36	36–38	30–32	28–31	25–20	32–34	32–35
W ₁	46–50	39–41	48–54	50–53	42–46	47–52	40–45	80–82	72–84
W ₂	41–45	43–46	42–46	47–49	38–40	42–46	38–42	78–80	79–82

6. На основі розроблених комплексних підходів прогнозування структуроутворення та властивостей встановлено фазовий склад алітованих покриттів. Так в КНС №1 дифузійний шар на технічному залізі має наступні фази: Fe_2Al_5 , Fe_3Al , тв. розчин хрому, алюмінію в Fe, на сталі 45 і У8 фази: $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ + тв. розчин алюмінію і хрому в α -залізі, Fe_2Al_5 , Fe_3Al . При насиченні в КНС №2, дифузійний шар на технічному залізі включає фази: FeAl , Fe_3Al , FeCr , тв. розчин хрому, алюмінію в α -Fe. На сталі 45: $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ + тв. розчин алюмінію і хрому в α -залізі, Fe_3Al .

7. Доказано, що при ванадіюванні з використанням КНС №1 дифузійний шар має карбіди ванадію V_2C , VC , що легуються алюмінієм і хромом. На поверхні знаходиться V_2C . Дифузійні шари, отримані з використанням КНС №2 на сталі 45 і У8 складаються з фази V_2C . За ним йде зона, що має фазу VC та фази $(\text{Fe,Cr,V,Al})_{23}\text{C}_6$, карбід хрому $(\text{Fe,Cr,V,Al})_7\text{C}_3$.

8. При титануванні в КНС №1 на поверхні сталей 45 і У8 формується дифузійний шар карбіду титану TiC , з включенням карбіду складного складу $(\text{Fe,Cr,Ti,Al})_{23}\text{C}_6$ рівномірно розподіленим по товщині карбідної зони та тв. розчину Ti, Al і Cr в α -залізі. На сталі 20 і технічному залізі формуються дифузійні шари з фазами Fe_2Al_5 з включеннями TiAl , Cr_2Ti , FeAl , Fe_3Al і тв. розчин Ti, Al і Cr в α -залізі. При насиченні в КНС №2 дифузійний шар на сталі 20 і технічному залізі має фази: FeAl , Fe_3Al з включеннями TiAl і тв. розчин Ti, Al і Cr в α -залізі. На сталі 45 і У8: TiC , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 . В поверхневій зоні: TiC , далі по шару $(\text{Fe,Cr,Al})_{23}\text{C}_6$, Cr_7C_3 .

9. Доказано, що при молібденуванні на поверхні сталей 45 і У8 формується дифузійний шар карбіду молібдену Mo_2C з включеннями Fe_7Mo_6 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , а також карбіди складного складу: $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{C}$, далі зона тв. розчину Mo, Al, Cr в α -залізі з включеннями Fe_7Mo_6 . На сталі 20 і технічному залізі формується дифузійний шар, що складається з тв. розчину Mo, Al, Cr в α -залізі. При насиченні в КНС №2 на поверхні сталі 45 і У8 формуються дифузійні шари, що мають у своєму складі фази Mo_2C і тв.

розчину Mo, Al, Cr в α -залізі з включеннями Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$. На сталі 20 і технічному залізі формується тв. розчин Mo, Al, Cr в α -залізі.

10. Дослідження фазового складу борованих шарів дозволило визначити, що в КНС №1 на сталі 45 і У8 формуються фази: $(Fe, Cr, Al)_2B$ з вкрапленням FeB, Fe_3Al і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α -залізі. На сталі 20 і технічному залізі формуються дифузійні шари, що мають фази: $(Fe, Cr, Al)_2B$, Fe_2Al_5 , FeAl і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α -залізі. При насиченні в КНС №2 дифузійні шари на сталі 20 і технічному залізі формуються дифузійні шари, що мають фази: $(Fe, Cr, Al)_2B$ з вкрапленнями Fe_3Al , FeAl і тв. розчин B, Cr, Al в α -залізі. На сталі 45 і У8 фази: $(Fe, Cr, Al)_2B$, $(Fe, Cr)_7C_3$, Fe_3Al і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α -залізі.

10. Доказано, що при вольфрамунанні при в КНС №1 дифузійний шар на сталях 45 та У8 має фази: Fe_2W_2C з вкрапленням Fe_7W_6C , Fe_3Al , α -фаза в шарі відсутня. На сталі 20 і технічному залізі – тв. розчин W, Cr, Al в α -Fe. При насиченні в КНС №2 дифузійний шар на сталях 45 і У8 має фази: Fe_7W_6C , Fe_3Al . На поверхні немає суцільного шару карбідів. На сталі 20 і технічному залізі – тв. р-н W, Cr, Al в α -Fe.

РОЗДІЛ 7.

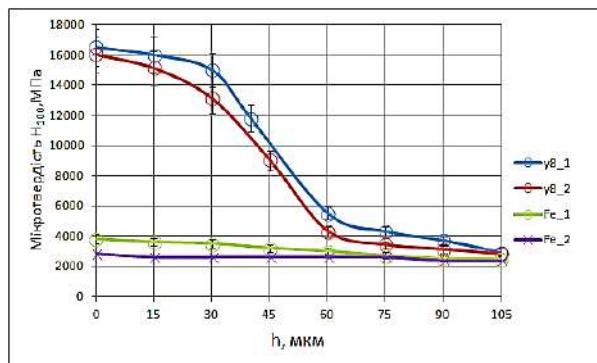
ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІСЛЯ ЗМІЦНЕННЯ В КОМПОЗИЦІЙНИХ НАСИЧУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩАХ

7.1. Мікротвердість дифузійних захисних покриттів

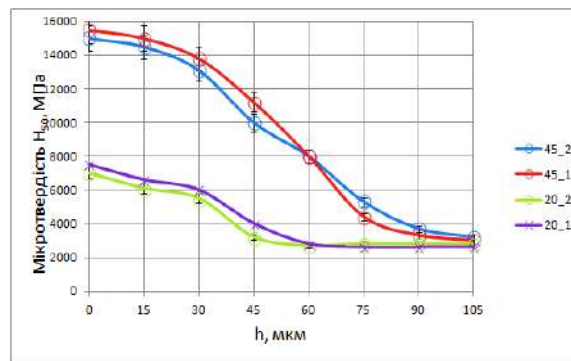
Для підвищення зносостійкості необхідно враховувати їх вартість після зміцнення [357, 358]. Вихід слід шукати в створенні нових матеріалів або композитів, що відповідають вимогам роботи виробів на їх основі. На підвищення зносостійкості виробів впливають головним чином збільшення мікротвердості поверхневого шару. Наприклад, карбід титану володіє найбільш високою температурою плавлення, а також твердістю з усіх широко застосовуваних для легування тугоплавких карбідів металів [359].

Важливим моментом при збільшенні мікротвердості та зносостійкості є можливість не тільки підвищити довговічність і надійність роботи деталей машин, а й застосування у виробництві екологічно чистих та енергозберігаючих, а також економічних технологій. Вирішення цих завдань представляє великий науковий і практичний інтерес. Виходячи з цього в роботі використовується перспективний метод отримання покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ. Найбільша мікротвердість є на поверхні покриттів, яка плавно знижується до поверхні матеріалу і дорівнює твердості матеріалу, який обробляється (рис. 7.1). Такий розподіл мікротвердості приводить до мінімізації продавлювання поверхні в умовах експлуатації. Розподіл мікротвердості по товщині алітованих дифузійних шарів (рис. 7.1) при насиченні в КНС №1: на технічному залізі $H_{100} = 3900$ МПа, на сталі 20 $H_{100} = 7500$ МПа (має наступні фази: Fe_2Al_5 , Fe_3Al , тв. розчин Cr, Al в Fe). На сталі 45: $H_{100} = 15500$ МПа, на сталі У8: $H_{100} = 16700$ МПа (має фази: $(Cr,Fe)_{23}C_6$, $(Cr,Fe)_7C_3$ + тв. розчин Al і Cr в α -Fe,

Fe_2Al_5 , Fe_3Al). В КНС №2: на технічному залізі $H_{100} = 3000$ МПа, на сталі 20 $H_{100} = 7000$ МПа (включає фази: Fe_2Al_5 , Fe_3Al , тв. розчин Cr, Al в Fe), на сталі 45 $H_{100} = 15000$ МПа і У8 $H_{100} = 16000$ МПа (фази: $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ + тв. розчин алюмінію і хрому в $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3Al).



а – технічне залізо і сталь У8



б – сталь 20 і 45

Рисунок 7.1 – Розподіл мікротвердості по товщині алітованих дифузійних шарів: 1 – КНС №1, 2 – КНС №2

Мікротвердість при насиченні в КНС №1 дещо вища, що можна пояснити більшою концентрацією хрому в дифузійному шарі. Так на поверхні вона досягає, (% мас.): 52,4 алюмінію, 2,8 хрому проти 46,7 алюмінію, 18,4 хрому при насиченні в КНС №2. Вперше встановлено та експериментально підтверджено залежності мікротвердості по товщині отриманих алітованих покриттів від складу КНС, які описуються поліномом п'ятого порядку. Так при насиченні в КНС №1:

$$y = -3\text{E-}05x^5 + 0,0065x^4 - 0,4719x^3 + 8,9631x^2 - 61,083x + 16447 \quad (\text{У8}) \quad (7.1)$$

$$y = -2\text{E-}07x^5 + 8\text{E-}05x^4 - 0,01x^3 + 0,3701x^2 - 15,473x + 3796,7 \quad (\text{техн. Fe}) \quad (7.2)$$

$$y = 1\text{E-}06x^5 - 0,0004x^4 + 0,0658x^3 - 5,5703x^2 + 45,604x + 14981 \quad (\text{сталь 45}) \quad (7.3)$$

$$y = -3\text{E-}06x^5 + 0,0004x^4 + 0,01x^3 - 2,5221x^2 - 6,5843x + 6954,3 \quad (\text{сталь 20}) \quad (7.4)$$

При насиченні в КНС № 2:

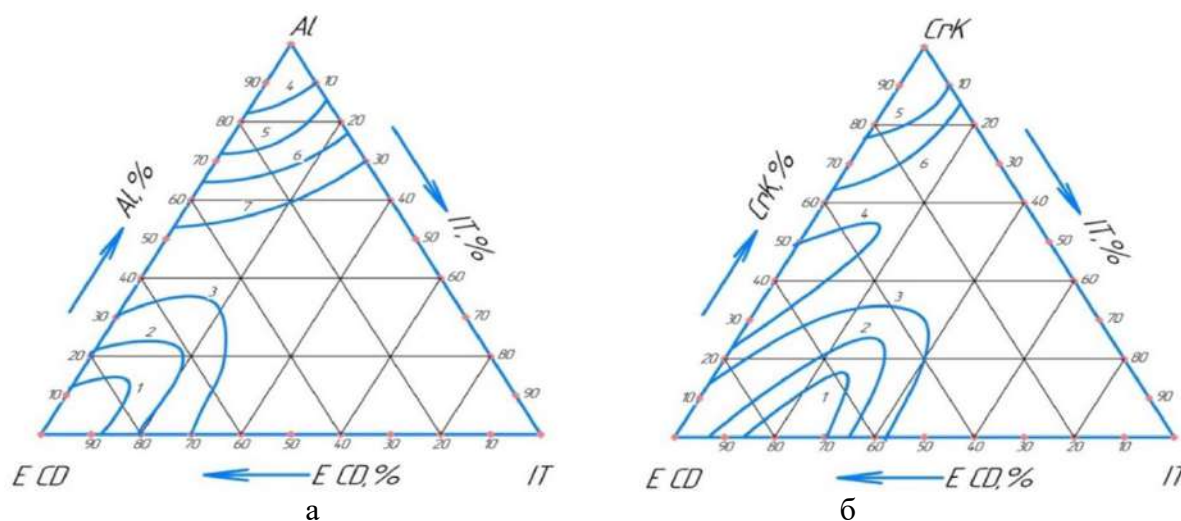
$$y = -2\text{E-}05x^5 + 0,0051x^4 - 0,3509x^3 + 5,5262x^2 - 70,066x + 15972 \quad (\text{У8}) \quad (7.5)$$

$$y = 8\text{E-}07x^5 - 0,0002x^4 + 0,0067x^3 + 0,1981x^2 - 15,977x + 2796,5 \quad (\text{техн. Fe}) \quad (7.6)$$

$$y = -1\text{E-}05x^5 + 0,0031x^4 - 0,2692x^3 + 6,7591x^2 - 89,403x + 15515 \quad (\text{сталь 45}) \quad (7.7)$$

$$y = -8\text{E-}06x^5 + 0,0018x^4 - 0,1205x^3 + 2,3065x^2 - 60,667x + 7469,8 \quad (\text{сталь 20}) \quad (7.8)$$

Геометрична інтерпретація в трикутнику, що складається з основних елементів при насиченні, встановлює залежність мікротвердості алітованих дифузійних шарів на сталі 45 від складу композиційного насичуючого середовища. Так в КНС №1 (рис. 7.2, а) вона дозволяє виділити дві області складу насичуючих сумішей, в яких значення мікротвердості становлять, МПа: 15500...10000 і 9000...7000. Вони задаються наступними співвідношеннями основних насичуючих компонентів: в першій області, % мас.: 70...90 ECD і 10...30 алюмінію, в другій області: 10...42 ECD і 55...82 алюмінію. У КНС №2 (рис. 7.2, б) маємо три області, в яких значення мікротвердості становлять, МПа: 15000...13000, 12000 і 7000...8000, які задаються наступними співвідношеннями основних насичуючих компонентів; в першій області, % мас.: 58...93 ECD, 10...36 хрому, у другій: 32...80 ECD, 24...50 хрому, у третій: 10...35 ECD, 64...77 хрому.



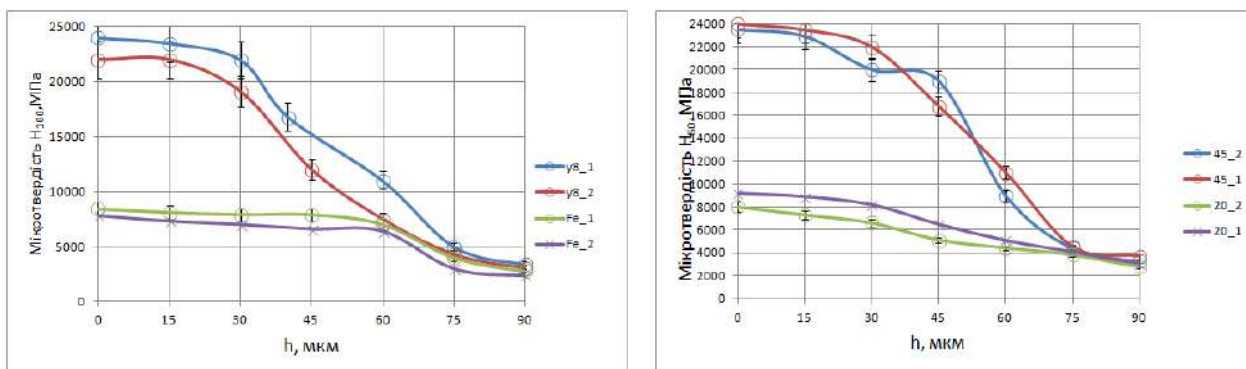
а – КНС №1: 1–15500, 2–14000, 3–13000, 4–7000, 5–8000, 6–8500, 7–9000,

б – КНС №2: 1–15000, 2–14000, 3–13000, 4–12000, 5–7000, 6–8000

Рисунок 7.2 – Мікротвердість (МПа) алітованих дифузійних шарів на сталі 45 від складу композиційного насичуючого середовища

Розподіл мікротвердості по товщині ванадієвих дифузійних шарів при насиченні в КНС №1 і КНС №2 (рис. 7.3): на технічному залізі $H_{100} = 8500$ МПа, на сталі 20 $H_{100} = 9000$ МПа (тв. розчин ванадію, алюмінію і хрому в α -залізі). На сталі 45: $H_{100} = 23500$ МПа, на сталі У8: $H_{100} = 24000$ МПа (карбіди

ванадію V_2C , VC , що легуються алюмінієм, хромом. На поверхні знаходиться V_2C). В КНС №2 мікротвердість на технічному залізі $H_{100} = 8000$ МПа, на сталі 20 $H_{100} = 8500$ МПа (карбідів немає і практично увесь дифузійний шар це зона тв. розчину ванадію, алюмінію і хрому в α -залізі), на сталі 45 $H_{100} = 22500$ МПа і У8 $H_{100} = 23000$ МПа (складаються з фази V_2C . За ним йде зона, що має фазу: VC і $(Fe,Cr,V,Al)_{23}C_6$. Далі фази $(Fe,Cr,V,Al)_{23}C_6$, карбід хрому $(Fe,Cr,V,Al)_7C_3$).



а – технічне залізо і сталь У8

б – сталь 20 і 45

Рисунок 7.3 – Розподіл мікротвердості по товщині ванадієвих дифузійних шарів: 1– КНС №1, 2 – КНС №2

Після карбідної зони йде зона тв. розчину ванадію, алюмінію і хрому в α -залізі. Мікротвердість при насиченні в КНС №1 дещо вища, що можна пояснити більшою концентрацією алюмінію та хрому в дифузійному шарі. Так на поверхні вона досягає, % мас.: 72,3 ванадію, 11,3 алюмінію, 5,6 хрому проти 61,7 ванадію, 7,4 алюмінію, 15,4 хрому при насиченні в КНС № 2. Вперше встановлено та експериментально підтверджено, що залежності мікротвердості по товщині отриманих ванадієвих покриттів від складу КНС, які описуються поліномом п'ятого порядку. Так при насиченні в КНС № 1:

$$y = -1E-05x^5 + 0,0029x^4 - 0,1928x^3 - 0,7891x^2 + 31,249x + 23967 \quad (\text{У8}) \quad (7.9)$$

$$y = 3E-07x^5 + 0,0005x^4 - 0,1102x^3 + 5,7337x^2 - 96,705x + 8436,1 \quad (\text{техн. Fe}) \quad (7.10)$$

$$y = -5E-05x^5 + 0,0124x^4 - 1,116x^3 + 35,322x^2 - 417,61x + 23635 \quad (\text{сталь 45}) \quad (7.11)$$

$$y = -1E-06x^5 + 0,0002x^4 + 0,0043x^3 - 2,2038x^2 + 18,859x + 9181,7 \quad (\text{сталь 20}) \quad (7.12)$$

При насиченні в КНС № 2:

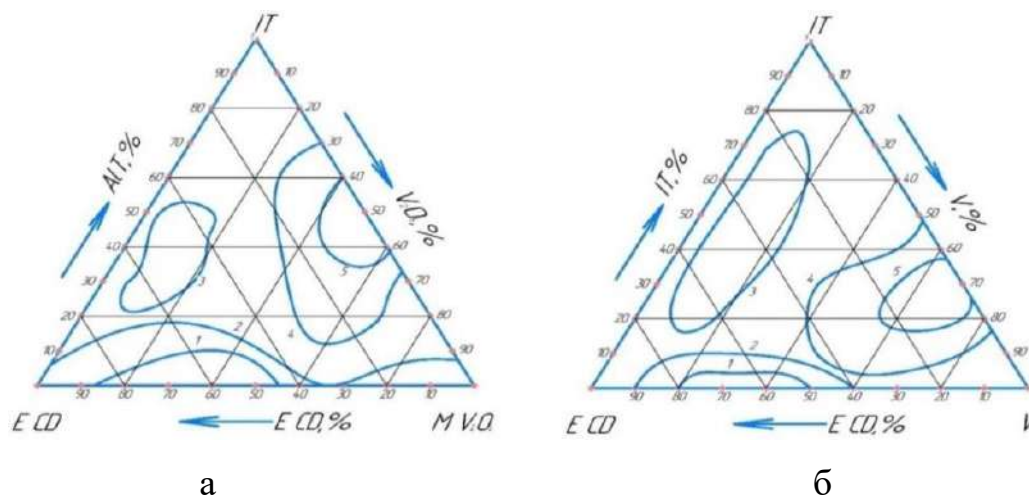
$$y = -8E-06x^5 + 0,0011x^4 + 0,0584x^3 - 13,507x^2 + 211,2x + 21941 \quad (У8) \quad (7.13)$$

$$y = 2E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0759x^3 + 4,6246x^2 - 98,96x + 7836,4 \quad (\text{техн. Fe}) \quad (7.14)$$

$$y = -3E-05x^5 + 0,0084x^4 - 0,7163x^3 + 18,83x^2 - 188,26x + 24022 \quad (\text{сталь 45}) \quad (7.15)$$

$$y = 4E-06x^5 - 0,001x^4 + 0,1025x^3 - 4,4571x^2 + 11,329x + 7973,4 \quad (\text{сталь 20}) \quad (7.16)$$

Геометрична інтерпретація в трикутнику, що складається з основних елементів при насиченні ванадієм, встановлює залежність мікротвердості ванадієвих дифузійних шарів на сталі 45 від складу композиційного насичуючого середовища. Так в КНС № 1 (рис. 7.4, б) вона дозволяє виділити дві області складу насичуючих сумішей, в яких значення мікротвердості становлять, МПа: 15000...16000, 18000 і 22000...23500, які задаються наступними співвідношеннями основних насичуючих компонентів; в першій області, % мас.: 40...90 ECD, 15...60 ванадію, у другій: 10...70 ECD, 5...25 ванадію і у третій: 5...45 ECD, 50...83 ванадію.



а – КНС №2: 1–14000, 2–15000, 3–16000, 4–20000, 5–22000,

б – КНС №1: 1–15000, 2–16000, 3–18000, 4–23500, 5–22000

Рисунок 7.4 – Мікротвердість (МПа) ванадієвих дифузійних шарів на сталі 45 від складу композиційного насичуючого середовища

У КНС №2 (рис. 7.4, а) маємо три області, в яких значення мікротвердості становлять, МПа: 14000...15000, 16000 і 20000...22000, які задаються наступними співвідношеннями основних насичуючих компонентів; в першій області, % мас.: 35...95 ECD, 35...90 п'яти окису ванадію, у

другій: 35...70 ECD, 5...20 п'яти окису ванадію і у третій: 5...30 ECD, 30...67 п'яти окису ванадію. Розподіл мікротвердості по товщині титанових дифузійних шарів при насиченні в КНС №1 (рис. 7.5): на технічному залізі $H_{100} = 8000$ МПа, на сталі 20 $H_{100} = 9000$ МПа (має наступні фази: Fe_2Al_5 з включеннями $TiAl$, Cr_2Ti . Далі йдуть фази: $FeAl$, Fe_3Al і тв. розчин титану, алюмінію і хрому в α -залізі.

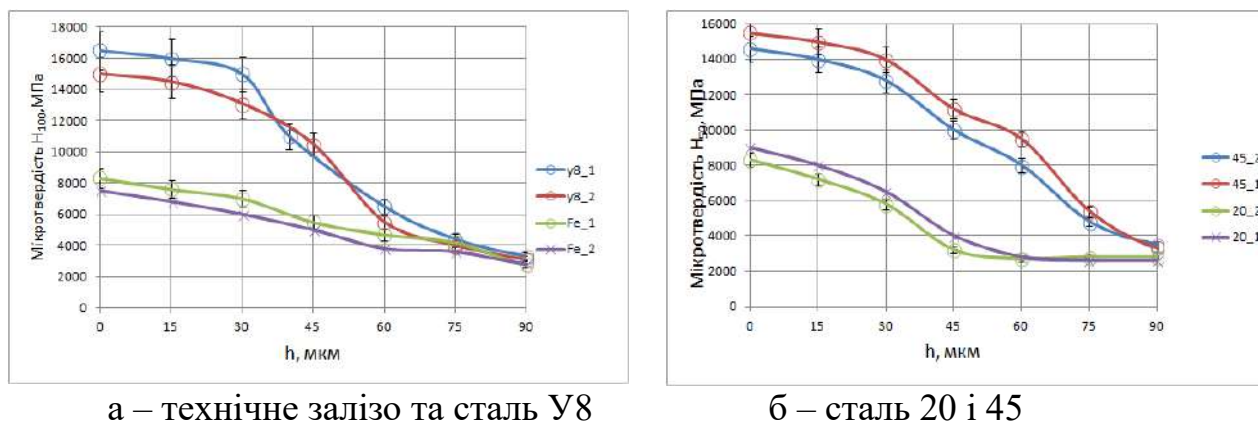


Рисунок 7.5 – Розподіл мікротвердості по товщині титанових дифузійних шарів: 1– КНС №1, 2 – КНС №2

На сталі 45: $H_{100} = 15500$ МПа, сталі У8: $H_{100} = 16200$ МПа (формується дифузійний шар карбиду титану з включеннями карбиду складного складу $(Fe, Cr, Ti, Al)_{23}C_6$, рівномірно розподіленим по товщині карбідної зони. В КНС №2 мікротвердість на технічному залізі: $H_{100} = 8000$ МПа і сталі 20 $H_{100} = 8100$ МПа (дифузійні шари мають фази: Fe_2Al_5 з включеннями $TiAl$. Далі йдуть фази $FeAl$, Fe_3Al і тв. розчин титану, алюмінію і хрому в α -залізі), на сталі 45: $H_{100} = 15000$ МПа і У8 $H_{100} = 15500$ МПа (має фази: TiC , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, причому у поверхневій її частині знаходиться TiC і далі по шару $(Fe, Cr, Al)_{23}C_6$, Cr_7C_3). Товщина карбідної зони складає 30...35 мкм, а також зони тв. розчину титану, алюмінію і хрому в α -залізі. Мікротвердість при насиченні в КНС №1 дещо вища, що можна пояснити більшою концентрацією алюмінію і хрому в дифузійному шарі. Так на поверхні вона досягає, % мас.: 27,3 титану, 18,6 алюмінію, 2,1 хрому проти 20,2 титану, 18,2 алюмінію, 2,8 хрому при насиченні в КНС № 2. Вперше встановлено та

експериментально підтверджено, що залежності мікротвердості по товщині отриманих титанових покриттів від КНС, які описуються поліномом п'ятого порядку. Так при насиченні в КНС №1:

$$y = -1E-05x^5 + 0,0025x^4 - 0,132x^3 - 2,1731x^2 + 48,852x + 16437 \quad (У8) \quad (7.17)$$

$$y = 4E-06x^5 - 0,0012x^4 + 0,1129x^3 - 4,7712x^2 + 16,688x + 8266,6 \text{ (техн. Fe)} \quad (7.18)$$

$$y = 4E-06x^5 - 0,0007x^4 + 0,0501x^3 - 3,3135x^2 + 12,507x + 15492 \text{ (сталь 45)} \quad (7.19)$$

$$y = -2E-06x^5 + 0,0001x^4 + 0,0493x^3 - 4,7052x^2 + 3,6857x + 8972,9 \text{ (сталь 20)} \quad (7.20)$$

При насиченні в КНС №2:

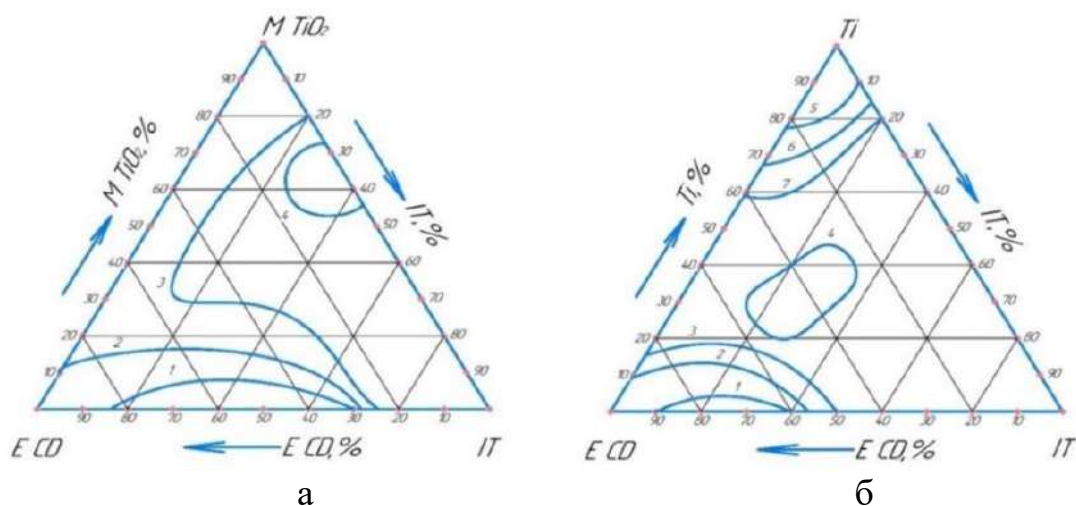
$$y = -2E-05x^5 + 0,0056x^4 - 0,4531x^3 + 11,203x^2 - 119,76x + 15001 \text{ (У8)} \quad (7.21)$$

$$y = -1E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0018x^3 - 0,7609x^2 - 31,152x + 7487,9 \text{ (техн Fe)} \quad (7.22)$$

$$y = -2E-06x^5 + 0,0006x^4 - 0,0423x^3 - 0,89x^2 - 15,428x + 14594 \text{ (сталь 45)} \quad (7.23)$$

$$y = 2E-06x^5 - 0,0009x^4 + 0,1452x^3 - 7,8087x^2 + 30,953x + 8260 \text{ (сталь 20)} \quad (7.24)$$

Геометрична інтерпретація в трикутнику, що складається з основних елементів при насиченні титаном, встановлює залежність мікротвердості титанових дифузійних шарів на сталі 45 від складу композиційного насичуючого середовища. Так в КНС № 1 (рис. 7.6, б) вона дозволяє виділити три



а – КНС №2: 1–14000, 2–15000, 3–16000, 4–15000;

б – КНС №1: 1–13000, 2–14000, 3–14500, 4–15000, 5–16500, 6–16000,
7–15000

Рисунок 7.6 – Мікротвердість (МПа) титанових дифузійних шарів на сталі 45 від складу композиційного насичуючого середовища

області складу насичуючих сумішей, в яких значення мікротвердості становлять, МПа: 13000...114500, 15000 і 15000...16500, які задаються наступними співвідношеннями основних насичуючих компонентів; в першій області, % мас.: 5...16 % титану, 50...90 ECD, у другій: 25...55 ECD, 20...46% титану і у третій: 10...40 ECD, 60...90 титану. В КНС №2 (рис. 7.6, а), маємо три області, в яких значення мікротвердості становлять, МПа: 14000...15000, 16000 і 15000, які задаються наступними співвідношеннями основних насичуючих компонентів; в першій області, % мас.: 5...10 TiO_2 , 28...85 ECD, у другій: 45...80 TiO_2 , 5...25 ECD, у третій: 5...16 ECD, 55...73 TiO_2 . Розподіл мікротвердості по товщині молибденових дифузійних шарів при насиченні в КНС №1 (рис. 7.7) становить: на технічному залізі $H_{100} = 7800$ МПа і сталі 20: $H_{100} = 80000$ МПа (тв. розчин молибдену, алюмінію, хрому в α -залізі).

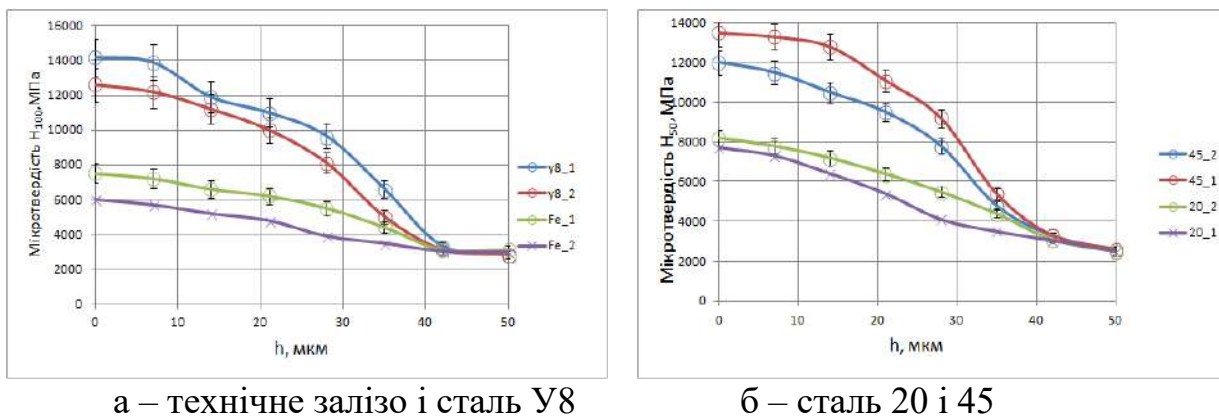


Рисунок 7.7 – Розподіл мікротвердості по товщині молибденових дифузійних шарів від складу композиційного насичуючого середовища

На сталі 45: $H_{100} = 12500$ МПа, на сталі У8: $H_{100} = 13000$ МПа (формується дифузійний шар карбиду молибдену Mo_2C з включеннями Fe_7Mo_6 , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, а також карбиду складного складу Fe_3Mo_3C і Fe_2Mo_2C , рівномірно розподілений по товщині карбідної зони, далі йде зона тв. розчину молибдену, алюмінію, хрому в α -залізі з включеннями Fe_7Mo_6 . В КНС №2 мікротвердість становить на технічному залізі: $H_{100} = 6000$ МПа і сталі 20 $H_{100} = 7500$ МПа (формується тв. розчин молибдену, алюмінію, хрому

в α -залізі), на сталі 45: $H_{100} = 12000$ МПа і У8 $H_{100} = 13000$ МПа (фази: Mo_2C і тв. розчину молібдену, алюмінію, хрому в α -залізі, з включеннями Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$. Мікротвердість при насиченні в КНС №1 дещо вища, що можна пояснити більшою концентрацією алюмінію та хрому в дифузійному шарі. Так на поверхні, % мас.: 8,2 молібдену, 2,4 алюмінію, 1,6 хрому, проти 6,7 молібдену, 1,7 алюмінію, 0,8 хрому при насиченні в КНС № 2. Вперше встановлено та експериментально підтверджено залежності мікротвердості по товщині отриманих молібденових покриттів від складу КНС, які описуються поліномом п'ятого порядку. Так при насиченні в КНС № 1:

$$y = 0,0009x^5 - 0,1068x^4 + 4,1592x^3 - 68,121x^2 + 244,24x + 14224 \text{ (У8)} \quad (7.25)$$

$$y = 0,0003x^5 - 0,0286x^4 + 1,0184x^3 - 15,299x^2 + 20,679x + 7503 \text{ (техн. Fe)} \quad (7.26)$$

$$y = -4E-05x^5 + 0,0145x^4 - 0,9171x^3 + 12,014x^2 - 78,656x + 13510 \text{ (сталь 45)} \quad (7.27)$$

$$y = -0,0001x^5 + 0,0126x^4 - 0,3235x^3 - 1,1509x^2 - 39,687x + 7701,9 \text{ (сталь 20)} \quad (7.28)$$

При насиченні в КНС № 2:

$$y = 9E-05x^5 - 0,0024x^4 - 0,1844x^3 + 1,8288x^2 - 77,093x + 12621 \text{ (У8)} \quad (7.29)$$

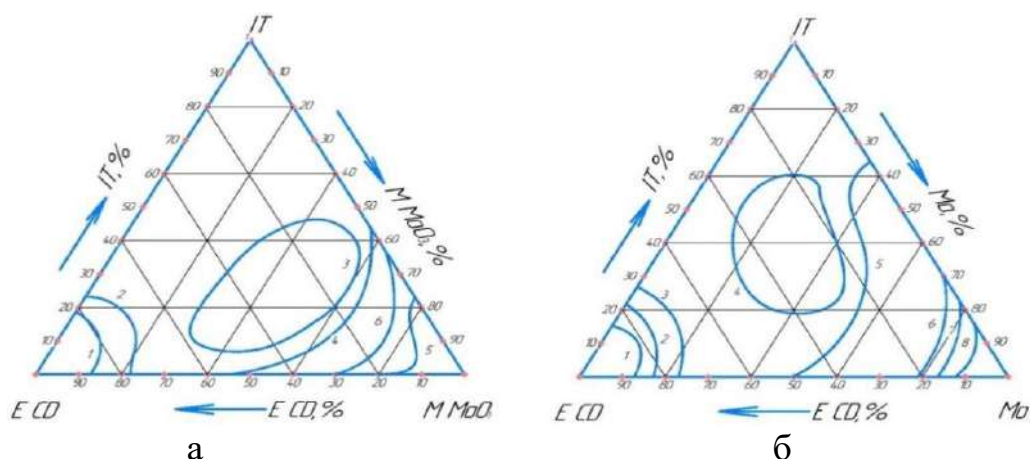
$$y = -5E-05x^5 + 0,0062x^4 - 0,2462x^3 + 2,4003x^2 - 53,172x + 6003 \text{ (техн. Fe)} \quad (7.30)$$

$$y = -3E-05x^5 + 0,0108x^4 - 0,719x^3 + 11,741x^2 - 145,89x + 12029 \text{ (сталь 45)} \quad (7.31)$$

$$y = 0,0001x^5 - 0,0142x^4 + 0,5314x^3 - 9,8753x^2 - 5,9004x + 8195,8 \text{ (сталь 20)} \quad (7.32)$$

Геометрична інтерпретація в трикутнику, що складається з основних елементів при насиченні молібденом, встановлює залежність мікротвердості молібденових дифузійних шарів на сталі 45 від складу композиційного насичуючого середовища. Так в КНС № 1 (рис. 7.8, б) вона дозволяє виділити три області складу насичуючих сумішей, в яких значення мікротвердості становлять, МПа: 10000...12000, 12000 і у третій 9000...11000, які задаються наступними співвідношеннями основних насичуючих компонентів; в першій області, % мас.: 78...88 ECD, 5...25 молібдену, у другій: 15...48 ECD, 16...46 молібдену і у третій: 10...50 ECD, 35...85 молібдену. В КНС №2 (рис. 7.8, а) маємо три області, в яких значення мікротвердості становлять, МПа: 10000...11000, 12000 і 9000...11000. Вони задаються наступними співвідношеннями основних насичуючих компонентів: в першій області, %

мас.: 78...87 ECD, 5...22 MoO₃, у другій: 5...59 ECD, 28...60 MoO₃ і у третій: 25...55 ECD, 50...55 MoO₃.

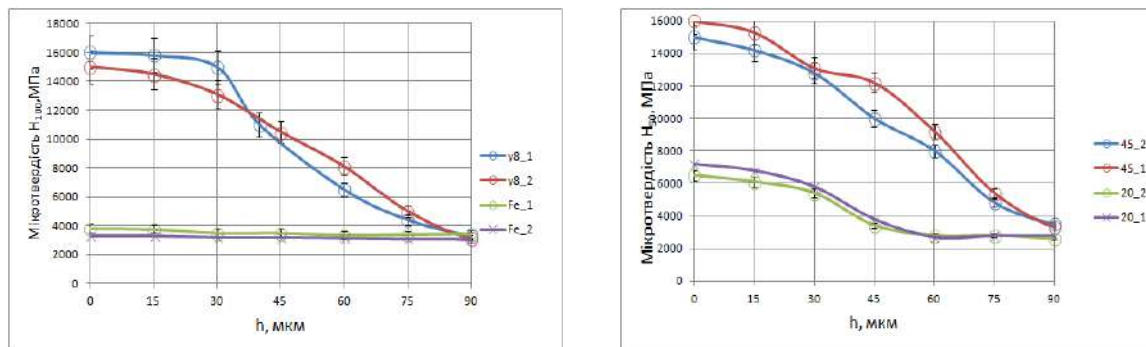


а – КНС №2: 1–10000, 2 –11000, 3 –12000, 4 –11000, 5 – 9000, 6 –10000,
 б – КНС №1: 1–10000, 2 –11000, 3 –12000, 4 –13500, 5 –13000, 6 –12000,
 7 –11000, 8 –10000

Рисунок 7.8 – Мікротвердість (МПа) молибденових дифузійних шарів на сталі 45 від складу композиційного насичуючого середовища

Розподіл мікротвердості [355, 360] по товщині борованих дифузійних шарів при насиченні в КНС №1 (рис. 7.9) становить на технічному залізі: $H_{100} = 4000$ МПа і сталі 20 $H_{100} = 7500$ МПа (має наступні фази: $(Fe, Cr, Al)_2B$, Fe_2Al_5 , $FeAl$ і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α -залізі). На сталі 45: $H_{100} = 16000$ МПа і сталі У8: $H_{100} = 16000$ МПа (включає наступні фази: $(Fe, Cr, Al)_2B$ з вкрапленнями FeB , Fe_3Al і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α -залізі). В КНС №2 мікротвердість на технічному залізі: $H_{100} = 3800$ МПа і сталі 20 $H_{100} = 7000$ МПа (має наступні фази: $(Fe, Cr, Al)_2B$ з вкрапленням Fe_3Al , $FeAl$ і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α -залізі), на сталі 45 $H_{100} = 15000$ МПа і У8 $H_{100} = 15000$ МПа (має наступні фази: $(Fe, Cr, Al)_2B$, $(Fe, Cr)_7C_3$, Fe_3Al і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α -залізі). Мікротвердість при насиченні в КНС №1 дещо вища, що можна пояснити більшою концентрацією бору, хрому та алюмінію в дифузійному шарі. Так на поверхні вона досягає, % мас.: 16,2 бору, 4,8 алюмінію, 1,1 хрому проти 18,0 титану, 3,9 алюмінію, 1,6 хрому, при насиченні в КНС №2. Вперше встановлено та експериментально

підтверджено залежності мікротвердості по товщині отриманих борованих покриттів від складу КНС, які описуються поліномом п'ятого порядку.



а – технічне залізі та сталі; У8;

б – сталі 20 і сталі 45:

Рисунок 7.9 – Розподіл мікротвердості по товщині борованих дифузійних шарів від складу композиційного насичуючого середовища

Так при насиченні в КНС № 1:

$$y = -1E-05x^5 + 0,0026x^4 - 0,1378x^3 - 2,3747x^2 + 73,602x + 15935 \text{ (У8)} \quad (7.33)$$

$$y = 4E-07x^5 - 0,0001x^4 + 0,0151x^3 - 0,6901x^2 + 1,9588x + 3804,7 \text{ (техн. Fe)} \quad (7.34)$$

$$y = 4E-06x^5 - 0,0005x^4 + 0,0049x^3 - 0,2189x^2 - 67,253x + 16059 \text{ (сталь 45)} \quad (7.35)$$

$$y = -3E-06x^5 + 0,0003x^4 + 0,0331x^3 - 4,3189x^2 + 40,439x + 7173,6 \text{ (сталь 20)} \quad (7.36)$$

При насиченні в КНС № 2:

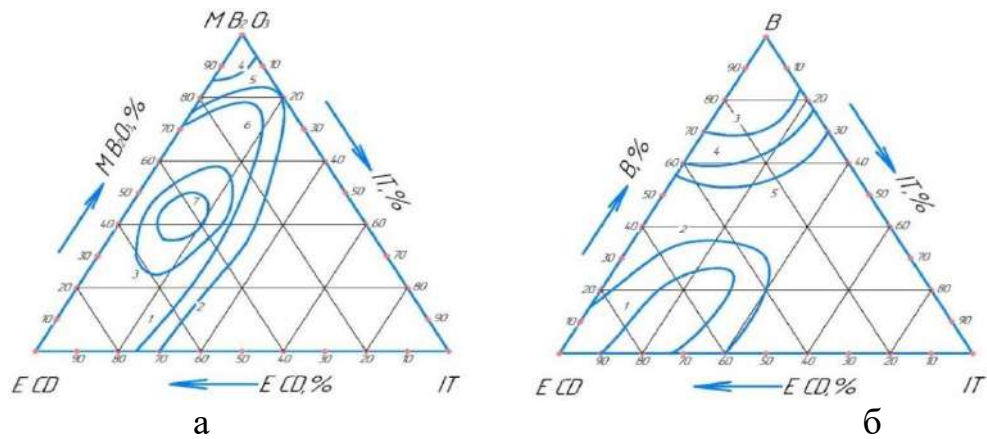
$$y = 1E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,023x^3 - 3,2034x^2 + 12,493x + 14996 \text{ (У8)} \quad (7.37)$$

$$y = -1E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0114x^3 + 0,2292x^2 - 3,0618x + 3304 \text{ (техн. Fe)} \quad (7.38)$$

$$y = -1E-06x^5 + 0,0004x^4 - 0,0262x^3 - 1,2205x^2 - 27,869x + 14997 \text{ (сталь 45)} \quad (7.39)$$

$$y = 2E-16x^5 - 0,0003x^4 + 0,0791x^3 - 5,4082x^2 + 52,551x + 6464,4 \text{ (сталь 20)} \quad (7.40)$$

Геометрична інтерпретація в трикутнику, що складається з основних елементів при насиченні бором, встановлює залежність мікротвердості борованих дифузійних шарів на сталі 45 від складу КНС. Так в КНС №1 (рис. 7.10, б) вона дозволяє виділити дві області складу КНС, в яких значення мікротвердості становлять, МПа: 15000...16500 і 14000..16000, які задаються наступними співвідношеннями основних насичуючих компонентів; в першій області, % мас.: 35...90 ECD, 15...35 бор, у другій: 5...43 ECD, 1...747 бор. В КНС №2 (рис. 7.10, а) маємо три області, в яких значення мікротвердості становлять 13000...4000 МПа, 15000...15500 МПа і 16000 МПа.

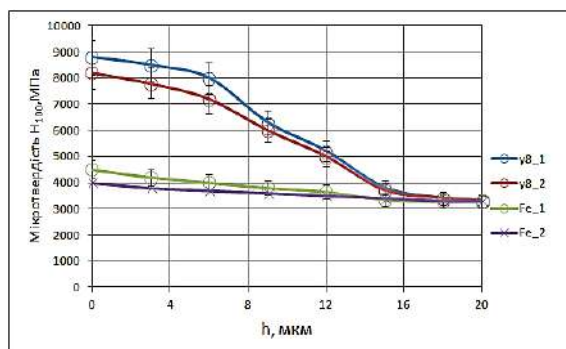


а – КНС №2: 1–14000, 2–13000, 3–15000, 4–15500, 5–16000,

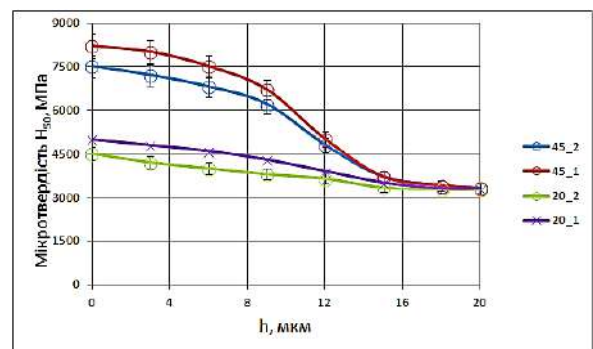
б – КНС №1: 1–15000, 2–16500, 3–14000, 4–15000, 5–16000

Рисунок 7.10 – Мікротвердість (МПа) борованих дифузійних шарів на сталі 45 від складу композиційної насичуючого середовища

Вони задаються наступними співвідношеннями основних насичуючих компонентів; в першій області, % мас.: 70...80 ECD, 5...75 оксид бору, другій: 25...62 ECD, 25...57 оксид бору і третій: 5...15 ECD, 85...95 оксид бору. Розподіл мікротвердості по товщині вольфрамових дифузійних шарів при насиченні в КНС №1 (рис. 7.11) становить: на технічному залізі: $H_{100} = 4500$ МПа і сталі 20 $H_{100} = 4900$ МПа (має наступні фази: тв. розчин вольфраму, хрому, алюмінію в α -залізі). На сталі 45: $H_{100} = 8500$ МПа і сталі У8: $H_{100} = 8900$ МПа (включає фази: Fe_2W_2C , вкраплення Fe_7W_6C , Fe_3Al).



а – технічне залізо і сталь У8;



б – сталь 20 і 45

Рисунок 7.11 – Розподіл мікротвердості по товщині вольфрамових дифузійних шарів: 1 – КНС №1, 2 – КНС №2

При насиченні в КНС №2 мікротвердість становить на технічному залізі: $H_{100} = 4000$ МПа і сталі 20 $H_{100} = 4500$ МПа (має фази: тв. розчин вольфраму, хрому, алюмінію в α -залізі), на сталі 45: $H_{100} = 7500$ МПа і У8 $H_{100} = 8100$ МПа (фази: Fe_7W_6C , Fe_3Al . На поверхні немає суцільного шару карбідів). Мікротвердість при насиченні в КНС №1 дещо вища, що можна пояснити більшою концентрацією вольфраму, алюмінію та хрому в дифузійному шарі. Так на поверхні вона досягає, % мас.: 17,2 вольфраму, 12,1 алюмінію, 1,8 хрому проти 18,6 вольфраму, 9,6 алюмінію, 1,4 хрому при насиченні в КНС №2. Вперше встановлено та експериментально підтверджено залежності мікротвердості по товщині отриманих вольфрамових покриттів від складу КНС, які описуються поліномом п'ятого порядку.

Так при насиченні в КНС № 1:

$$y = -0,0125x^5 + 0,6287x^4 - 9,0536x^3 + 19,14x^2 - 67,177x + 8789,5 \text{ (У8)} \quad (7.41)$$

$$y = -0,0004x^5 + 0,0507x^4 - 1,5153x^3 + 17,091x^2 - 141,46x + 4501,5 \text{ (техн. Fe)} \quad (7.42)$$

$$y = -0,0206x^5 + 1,1414x^4 - 20,849x^3 + 133,22x^2 - 365,75x + 7511,6 \text{ (сталь 45)} \quad (7.43)$$

$$y = -0,0008x^6 + 0,047x^5 - 1,0415x^4 + 10,124x^3 - 38,903x^2 - 47,444x + 4499,1 \text{ (20)} \quad (7.44)$$

При насиченні в КНС № 2:

$$y = -0,0089x^5 + 0,4873x^4 - 7,9228x^3 + 30,901x^2 - 166,42x + 8200,8 \text{ (У8)} \quad (7.45)$$

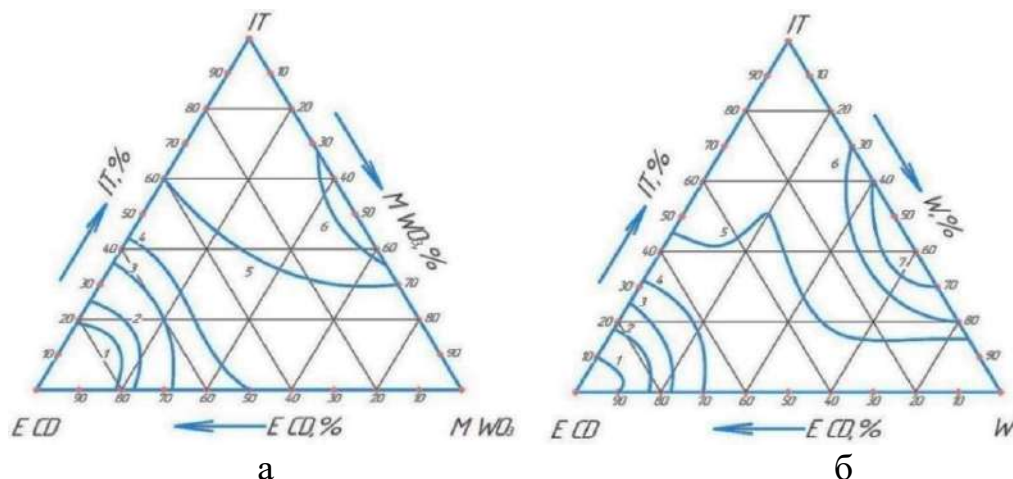
$$y = 0,0001x^5 + 0,0105x^4 - 0,6053x^3 + 9,4161x^2 - 88,212x + 3999,2 \text{ (техн Fe)} \quad (7.46)$$

$$y = -0,0245x^5 + 1,3276x^4 - 23,419x^3 + 137,54x^2 - 331,16x + 8213,6 \text{ (сталь 45)} \quad (7.47)$$

$$y = -0,0022x^5 + 0,1452x^4 - 2,9504x^3 + 19,095x^2 - 102,65x + 5000,8 \text{ (сталь 20)} \quad (7.48)$$

Геометрична інтерпретація в трикутнику, що складається з основних елементів при насиченні вольфрамом, встановлює залежність мікротвердості вольфрамових дифузійних шарів на сталі 45 від складу композиційного насичуючого середовища. Так в КНС №1 (рис. 7.12, б) вона дозволяє виділити три області складу КНС, в яких значення мікротвердості становлять, МПа: 6000...7500, 7800 і 8000...8200, які задаються наступними співвідношеннями основних насичуючих компонентів; в першій області, % мас.: 70...90 ECD, 5...30 вольфраму, в другій: 20...45 ECD, 20...83 вольфраму, і у третій: 5...15 ECD, 30...80 вольфраму. У КНС №2 (рис. 7.12,

а) маємо три області, в яких значення мікротвердості становлять, МПа: 6000...7500, 7700 і 7000. Вони задаються наступними співвідношеннями основних насичуючих компонентів: в першій області, % мас.: 50...81 ECD, 5...50 WO₃, другій: 10...40 ECD, 30...70 WO₃, у третій: 5...10 ECD, 33...62 WO₃.



а – КНС №2: 1–6000, 2–6500, 3–7000, 4–7500, 5–7700, 6–7000,

б – КНС №1: 1–6000, 2–6500, 3–7000, 4–7500, 5–7800, 6–8000, 7 –8200

Рисунок 7.12 – Мікротвердість (МПа) вольфрамових дифузійних шарів на сталі 45 від складу композиційної насичуючого середовища

Результати порівняльного дослідження мікротвердості (табл. 7.1) показують, що насичення в КНС приводить до збільшення мікротвердості в 1,17...1,32 рази ніж у покриттів, отриманих в ізотермічних умовах (ІС), що можна пояснити більшими значеннями концентрації насичуючих елементів у покриттях.

Таблиця 7.1 – Мікротвердість (МПа) захисних покриттів

Покриття	Матеріал	Насичуюче середовище			КНС №1-ІС	КНС №2-ІС
		КНС №1	КНС №2	ІС		
Al	Техн. Fe	3900	3000	3000	900	-
	Сталь 20	7500	7000	6000	1500	1000
	Сталь 45	15500	15000	14000	1500	1000
	У8	16700	16000	15000	1700	1000

Продовження табл.7.1

V	Техн. Fe	8500	8000	7000	1500	1000
	Сталь 20	9000	8500	8000	500	500
	Сталь 45	23500	22500	22000	500	500
	У8	24000	23000	22500	500	500
Ti	Техн. Fe	8000	8000	7000	1000	1000
	Сталь 20	9000	8100	8000	900	100
	Сталь 45	15500	15000	14000	500	1000
	У8	16200	15500	15000	700	500
Mo	Техн. Fe	7800	6500	6000	1800	500
	Сталь 20	8000	7500	7000	1000	500
	Сталь 45	12500	12000	11000	1500	1000
	У8	13500	13000	12000	1500	1000
B	Техн. Fe	4000	3800	3000	1000	800
	Сталь 20	7500	7000	6500	1000	500
	Сталь 45	15500	15000	14000	1500	1000
	У8	16500	16000	15500	1000	500
W	Техн. Fe	4500	4000	4000	500	500
	Сталь 20	4900	4500	4500	400	400
	Сталь 45	8500	7500	7000	1500	500
	У8	8900	8100	8000	900	100

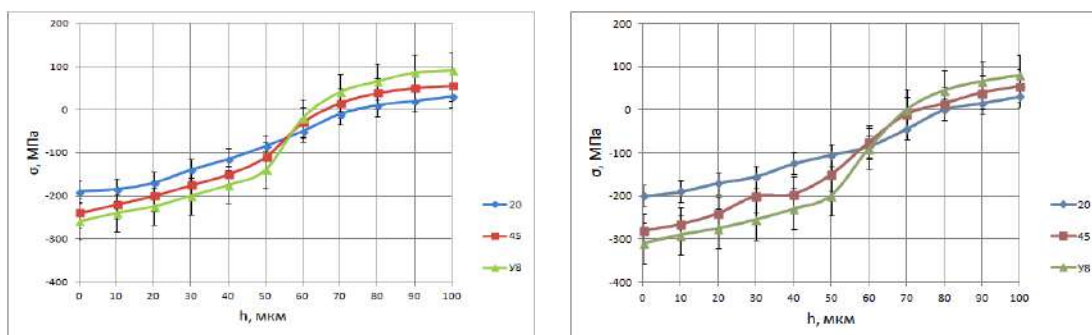
Вивчення характеру зміни мікротвердості по товщині дифузійних покриттів показав, що він має поступову зміну. Градієнтна структура дифузійних шарів, де є шари з малою твердістю, які слугують амортизатором при динамічному навантаженні, що не приводить до руйнування захисного покриття.

7.2. Залишкові напруження та адгезійна міцність покриттів

Залишкові напруження формуються під час отримання захисних дифузійних шарів в КНС. На п'ятій стадії насичення в КНС (розділ 5), при охолодженні, в результаті пружної взаємодії отриманого покриття та

конструкційного матеріалу, які мають різні розміри й коефіцієнти термічного розширення формуються залишкові напруження стискання.

Розтягуючи залишкові напруження в поверхневих шарах особливо шкідливі для металовиробів, які працюють при знакозмінному навантаженні [361], так як такі напруження сприяють втомному руйнуванню (втомна тріщина, як правило, зароджується на поверхні виробу). Шкідлива дія залишкових напружень позначається і в підвищенні загальної хімічної активності металу. Вплив залишкових напружень на здатність несучої конструкцій при статичному та циклічному навантаженні загальновідома [362, 363]. Слід зазначити, що при статичному навантаженні технологічного обладнання, в умовах нормальних температур, залишкові напруження несуттєво впливають на зниження міцності матеріалів. Однак в умовах циклічного навантаження, особливо при навантаженні з малим рівнем напружень, в умовах експлуатації обладнання морського флоту, їх вплив однозначно проявляється в істотному зниженні межі витривалості матеріалу та підвищенні швидкості розвитку втомної тріщини. Розтягуючи залишкові напруження є однією з основних причин корозійного розтріскування, внаслідок чого спостерігається крихке руйнування металу при одночасній дії корозійно-активного середовища та механічних напружень [364]. Захисні дифузійні шари, які отримуються з використанням КНС, приводять до зміни фазового та хімічного складу поверхні конструкційного матеріалу, що викликає залишкові напруження. Під час охолодження контейнера в результаті пружної взаємодії дифузійного покриття і конструкційного матеріалу, за рахунок термічного впливу, маємо термічне розширення. Результати досліджень розподілу залишкових напружень [328] по товщині алітованих дифузійних шарів, отриманих в КНС №1 і КНС №2 (рис. 7.13) на сталях 20, 45 і У8 на поверхні мають стискаючий характер. На поверхні сталей 20, 45 і У8 в КНС №1 вони досягають значення 190, 240, 260 МПа і описуються поліномом четвертого порядку:



а – КНС № 1

б – КНС №2

Рисунок 7.13 – Розподіл залишкових напружень по товщині алітованого покриття: $t_{\text{пр.}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{вирт.}} = 2\text{ год.}$

$$\text{Сталь 20} \quad y = -9\text{E-}07x^4 - 0,0003x^3 + 0,0617x^2 - 0,0221x - 190,17$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = -1\text{E-}05x^4 + 0,0012x^3 - 0,0044x^2 + 1,327x - 237,13$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = -2\text{E-}05x^4 + 0,0024x^3 - 0,0448x^2 + 1,3788x - 256,01$$

На поверхні сталей 20, 45 і У8 в КНС №2 при алітуванні вони досягають значення 200, 280, 320 МПа і описуються поліномом четвертого порядку:

$$\text{Сталь 20} \quad y = -6\text{E-}06x^4 + 0,0011x^3 - 0,0381x^2 + 1,9771x - 202,27$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = -1\text{E-}05x^4 + 0,0018x^3 - 0,0447x^2 + 2,2148x - 280,42$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = -3\text{E-}05x^4 + 0,0041x^3 - 0,1428x^2 + 2,8749x - 308,28$$

Доказано, що залишкові напруження стискання в межах покриття на сталі, пов'язані з градієнтом об'ємних змін на межі між захисним покриттям з включеннями фаз: $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ і підшаром – тв. розчин алюмінію і хрому в $\alpha\text{-Fe}$.

Результати досліджень розподілу залишкових напружень по товщині ванадієвих дифузійних шарів, отриманих в КНС №1 і КНС №2 (рис. 7.14) на сталях 20, 45 і У8 на поверхні мають стискаючий характер. На поверхні сталей 20, 45 і У8 в КНС №1 вони досягають значення 250, 310, 400 МПа і описуються поліномом четвертого порядку:

$$\text{Сталь 20} \quad y = -2\text{E-}05x^4 + 0,0031x^3 - 0,0666x^2 + 1,6221x - 259,04$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = -8\text{E-}05x^4 + 0,0117x^3 - 0,4466x^2 + 6,0943x - 314,35$$

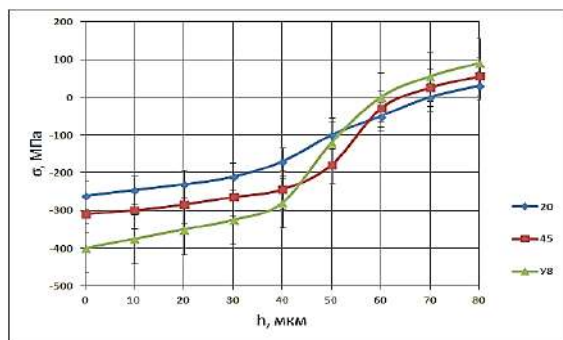
$$\text{Сталь У8} \quad y = -8\text{E-}05x^4 + 0,011x^3 - 0,341x^2 + 5,0197x - 399,18$$

На поверхні сталей 20, 45 і У8 в КНС №2 при ванадіюванні вони досягають значення 260, 360, 420 МПа і описуються поліномом четвертого порядку:

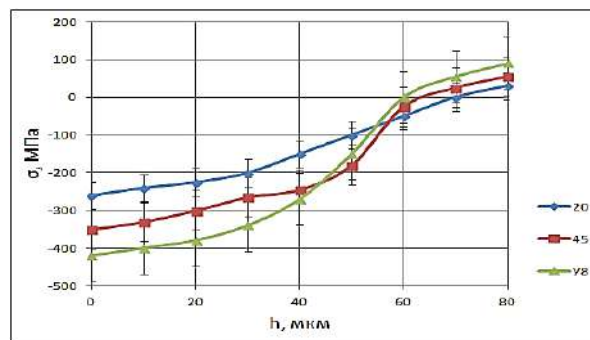
$$\text{Сталь 20} \quad y = -7\text{E-}05x^4 + 0,011x^3 - 0,4275x^2 + 7,2808x - 355,21$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = -2\text{E-}05x^4 + 0,0019x^3 - 0,0248x^2 + 1,5879x - 258,73$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = -7\text{E-}05x^4 + 0,0092x^3 - 0,2439x^2 + 3,5649x - 419,46$$



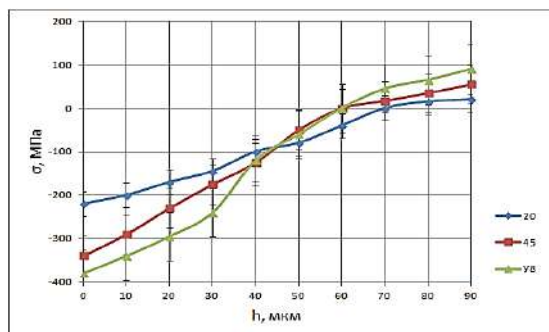
а – КНС № 1



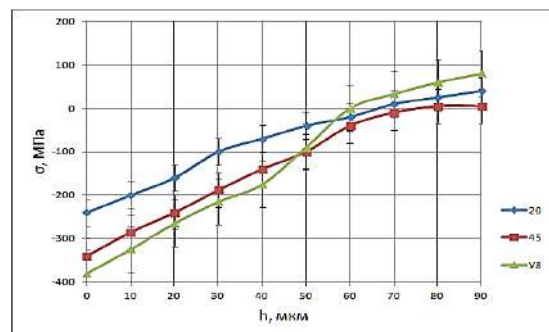
б – КНС №2

Рисунок 7.14 – Розподіл залишкових напружень по товщині ванадієвого покриття: $t_{\text{пр.}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{випр.}} = 2 \text{ год.}$

Доказано, що залишкові напруження стиску в межах покриття на сталі, пов'язані з градієнтом об'ємних змін на межі між захисним покриттям мають у своєму складі два карбіди V_2C , VC , і підшаром – тв. розчин V , Al і Cr в $\alpha\text{-Fe}$. Результати досліджень розподілу залишкових напружень по товщині титанових дифузійних шарів, отриманих в КНС №1 і КНС №2 (рис. 7.15) на сталях 20, 45 і У8 на поверхні мають стискаючий характер.



а – КНС № 1



б – КНС №2

Рисунок 7.15 – Розподіл залишкових напружень по товщині титанового покриття ($t_{\text{пр.}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{випр.}} = 2 \text{ год.}$)

На поверхні сталей 20,45 і У8 в КНС №1 вони досягають значення 220, 340, 380 МПа і описуються поліномом четвертого порядку:

$$\text{Сталь 20} \quad y = 4\text{E-}06x^4 - 0,0015x^3 + 0,1218x^2 + 0,8621x - 259,23$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = -2\text{E-}06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0553x^2 + 2,2093x - 312,36$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = 2\text{E-}05x^4 - 0,0044x^3 + 0,3159x^2 - 0,6999x - 374,46$$

На поверхні сталей 20, 45 і У8 в КНС №2 вони досягають значення 250, 350, 390 МПа і описуються поліномом четвертого порядку:

$$\text{Сталь 20} \quad y = -5\text{E-}06x^4 + 0,0003x^3 + 0,0057x^2 + 3,6331x - 278,85$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = -9\text{E-}06x^4 + 0,0011x^3 - 0,0469x^2 + 5,6362x - 339,41$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = -2\text{E-}05x^4 + 0,0039x^3 - 0,2034x^2 + 10,026x - 415,72$$

Доказано, що залишкові напруження стиску в межах покриття на сталі, пов'язані з градієнтом об'ємних змін, на межі між захисним покриттям мають у своєму складі карбід TiC з включеннями карбиду $(\text{Fe,Cr,Ti,Al})_{23}\text{C}_6$, а також Fe_2Al_5 , FeAl , Fe_3Al – тв. розчин титану, алюмінію і хрому в α -залізі. В КНС №2 карбіди: TiC , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , а також FeAl , Fe_3Al і підшаром – тв. розчин Ti , Al і Cr в α -залізі.

Результати досліджень розподілу залишкових напружень по товщині молибденових дифузійних шарів, отриманих в КНС №1 і КНС №2 (рис. 7.16) на сталях 20, 45 і У8 на поверхні мають стискаючий характер.

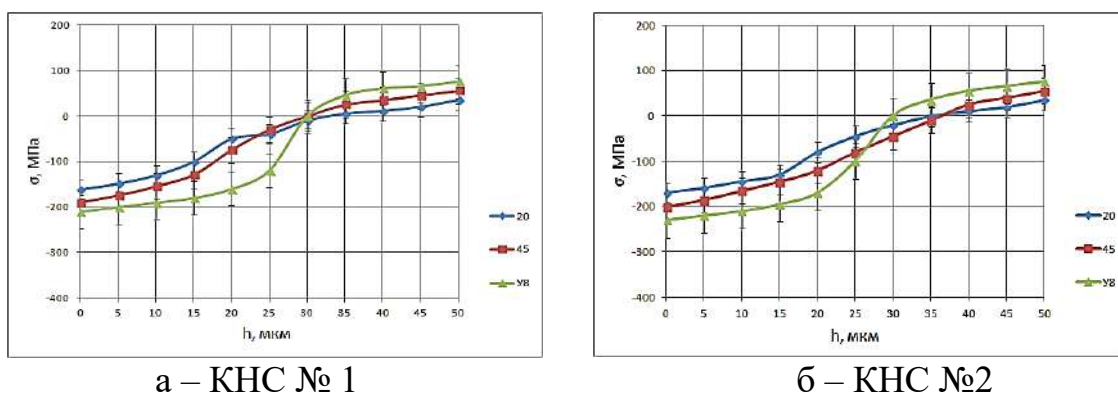


Рисунок 7.16 – Розподіл залишкових напружень по товщині молибденового покриття ($t_{\text{пр.}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{випр.}} = 2 \text{ год.}$)

На поверхні сталей 20, 45 і У8 в КНС №1 при молібденуванні вони досягають значення 170, 190, 210 МПа і описуються поліномом четвертого порядку:

$$\text{Сталь 20} \quad y = 0,0002x^4 - 0,0181x^3 + 0,6022x^2 - 1,218x - 158,81$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = 0,0001x^4 - 0,019x^3 + 0,7308x^2 - 2,6525x - 186,12$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = -0,0002x^4 + 0,0115x^3 + 0,0805x^2 - 1,4959x - 203,53$$

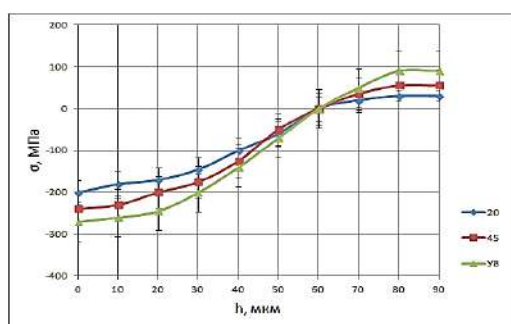
На поверхні сталей 20, 45 і У8 в КНС №2 вони досягають значення 180, 200, 220 МПа і описуються поліномом четвертого порядку:

$$\text{Сталь 20} \quad y = 0,0001x^4 - 0,0171x^3 + 0,6558x^2 - 3,1479x - 166,33$$

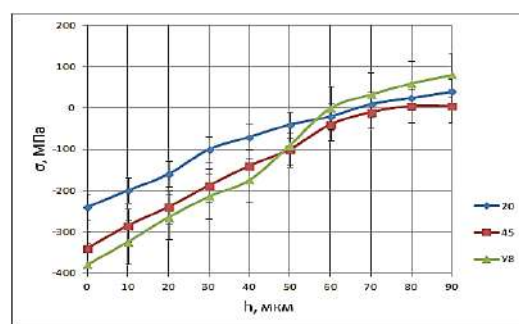
$$\text{Сталь 45} \quad y = -7\text{E-}05x^4 + 0,0036x^3 + 0,0404x^2 + 2,4858x - 199,3$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = -9\text{E-}05x^4 - 0,0006x^3 + 0,4477x^2 - 4,1713x - 222,06$$

Доказано, що залишкові напруження стискання, на межі між захисним покриттям мають в своєму складі карбіди: Mo_2C , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , а також карбід складного складу $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{C}$ і підшаром – тв. розчин Mo , Al , Cr в α -залізі. В КНС №2 карбід Mo_2C і підшаром – тв. розчин Mo , Al , Cr в α -залізі, з включеннями Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 . Результати досліджень розподілу залишкових напружень по товщині борованих дифузійних шарів, отриманих в КНС №1 і КНС №2 (рис. 7.17) на сталях 20, 45 і У8 на поверхні мають стискаючий характер.



а – КНС №1



б – КНС №2

Рисунок 7.17 – Розподіл залишкових напружень по товщині борованого покриття ($t_{\text{пр.}}=1000\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{випр.}}=2\text{ год.}$)

На поверхні сталей 20, 45 і У8 в КНС №1 при боруванні вони досягають значення 200, 240, 280 МПа і описуються поліномом четвертого порядку:

$$\text{Сталь 20} \quad y = -2\text{E-}06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0837x^2 + 0,7141x - 220,07$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = 1\text{E-}05x^4 - 0,0037x^3 + 0,3013x^2 - 2,3126x - 312,53$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = -1\text{E-}05x^4 + 0,0005x^3 + 0,0817x^2 + 1,2008x - 350,93$$

На поверхні сталей 20,45 і У8 в КНС №2 вони досягають значення 250, 340, 390 МПа і описуються поліномом четвертого порядку

$$\text{Сталь 20} \quad y = -7\text{E-}06x^4 + 0,0009x^3 - 0,03x^2 + 3,5159x - 238,39$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = -7\text{E-}07x^4 - 0,0004x^3 + 0,0501x^2 + 3,3462x - 341,08$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = -2\text{E-}05x^4 + 0,002x^3 + 0,0019x^2 + 2,5796x - 376,73$$

Доказано, що залишкові напруження стискування в межах покриття на сталі, пов'язані з градієнтом об'ємних змін, на межі між захисним покриттям при боруванні в КНС №1 мають в своєму складі фази: $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{B}$ з вкрапленнями FeB , Fe_3Al , борокарбід цементитного типу $\text{Fe}_3(\text{Cr,B})$, під шаром – тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α -залізі. В КНС №2 присутні фази: $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{B}$, $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, Fe_3Al і підшаром – тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α -залізі. Результати досліджень розподілу залишкових напружень по товщині вольфрамових дифузійних шарів, отриманих в КНС (рис. 7.18) на сталях 20, 45 і У8 на поверхні мають стискаючий характер.

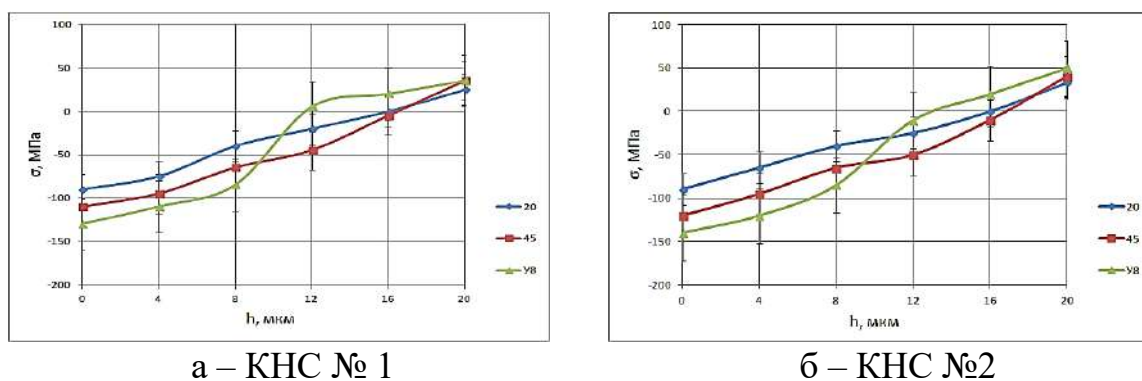


Рисунок 7.18 – Розподіл залишкових напружень по товщині вольфрамового покриття ($t_{\text{пр.}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{випр.}} = 2 \text{ год.}$)

На поверхні сталей 20,45 і У8 в КНС №1 вони досягають значення 80, 110, 130 МПа і описуються поліномом четвертого порядку:

$$\text{Сталь 20} \quad y = 0,0004x^4 - 0,0141x^3 + 0,319x^2 + 3,2986x - 110,42$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = 0,0033x^4 - 0,1345x^3 + 1,7187x^2 - 0,8234x - 90,238$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = 0,0012x^4 - 0,1132x^3 + 2,4588x^2 - 5,5721x - 128,35$$

На поверхні сталей 20,45 і У8 в КНС №2 вони досягають значення 90, 120, 140 МПа і описуються поліномом четвертого порядку:

$$\text{Сталь 20} \quad y = 0,0007x^4 - 0,0116x^3 - 0,0694x^2 + 6,9808x - 90,206$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = 0,0004x^4 + 0,0047x^3 - 0,2452x^2 + 7,8142x - 120,46$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = 0,0016x^4 - 0,1128x^3 + 2,2656x^2 - 3,7897x - 139,05$$

Доказано, що залишкові напруження стискання в межах покриття на сталі пов'язані з градієнтом об'ємних змін, на межі з захисним покриттям мають в своєму складі фази при насичені в КНС №1: подвійний карбід $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$, монокарбід WC , з вкрапленням інтерметалідів Fe_7W_6 , Fe_3Al і підшаром – тв. розчин W , Cr , Al в α -залізі. В КНС №2 фази: подвійний карбід $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$, Fe_7W_6 , Fe_3Al і підшаром – тв. розчин W , Cr , Al в α -залізі. Дослідження розподілу залишкових напружень по товщині захисного покриття на конструкційних матеріалах виявили, що на їх поверхні виникають стискаючі напруження. У порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах у відновлених шихтах, вони більші на 17...22%, що може пояснюватись більш високою концентрацією легуючих елементів в покриттях, отриманих з використанням КНС і їх проникненням в конструкційний матеріал на більшу глибину.

Однією із основних характеристик, що визначає працездатність покриттів є адгезія – міцність його зчеплення з матеріалом [364]. Адгезія може виникати внаслідок Ван-дер-ваальсових взаємодій між макромолекулами адгезиву і субстрату, утворенням між ними водневих зв'язків, дифузії макромолекул з одної поверхні в іншу, затіканню клею у макротріщини або у мікропори, хімічної взаємодії між макромолекулами, які знаходяться у контакті, тощо. Важливе значення в адгезії відіграють Н-зв'язки адгезиву і субстрату. Одна з найважливіших характеристик адгезії – адгезійна міцність, яка характеризує питомих зусилля по руйнуванню адгезійного контакту, в техніці використовується для оцінки властивостей склеюючих і зв'язуючих

речовин. Адгезійна міцність залежить від енергії зв'язку, що забезпечує адгезію, повноти контакту, що визначається рельєфом поверхні, міжфазної поверхневої енергії, змочування та інших поверхневих явищ, а також від умов формування контакту (тиску, температури, тривалості контакту, тощо). На значення адгезійної міцності впливають умови її вимірювання, розміри зразків, концентрація в них механічних напружень. Руйнування адгезійного контакту може супроводжуватися руйнуванням дотичних тіл. Адгезія пов'язана з поверхневими явищами, однак вона може визначати і об'ємні властивості дотичних тіл, зокрема їх структуру в зоні контакту, розподіл механічних напружень в полі зовнішніх сил, кінетику релаксаційних процесів. Адгезія впливає на механічні властивості композицій матеріалів [364]. Результати досліджень міцності зчеплення дифузійних покриттів (табл. 7.2–7.3), отриманих в розроблених КНС і отриманих в ізотермічних умовах у відновлених шихтах свідчать, що найбільш висока міцність зчеплення отримана у алітованих і молібденових покриттів.

Таблиця 7.2 – Міцність зчеплення дифузійних шарів, отриманих в розроблених КНС №1 і у відновлених шихтах в ізотермічних умовах

Насичуюче середовище	Вид покриття	Адгезія покриттів, отриманих в КНС, МПа	Адгезія покриттів, отриманих у відновлених шихтах, МПа
КНС № 1 (сталь 45)	Al	5,8	4,9
	V	4,2	3,6
	Ti	5,4	4,6
	Mo	6,5	5,5
	B	5,0	4,25
	W	3,8	3,2

Адгезія на сталі 45 зростає від 5,8...6,1 МПа (алітування) до 6,5...6,6 МПа (молібденування) у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах. Міцність зчеплення зросла у 1,15...1,20 рази. Отримані результати корелюють з показником сумарного балу крихкого руйнування, який у ізотермічних покриттів більше на 20...30%. Це можна пояснити

більшою тривалістю термічної обробки деталі, при отриманні покриттів в ізотермічних умовах, коли значно зростає зерно.

Таблиця 7.3 – Міцність зчеплення дифузійних шарів, отриманих в розроблених КНС №2 і у відновлених шихтах в ізотермічних умовах

Насичуюче середовище	Вид покриття	Адгезія покриттів, отриманих в КНС, МПа	Адгезія покриттів, отриманих у відновлених шихтах, МПа
КНС № 2 (сталь 45)	Al	6,1	4,9
	V	4,4	3,5
	Ti	5,6	4,5
	Mo	6,6	5,3
	B	5,2	4,2
	W	3,9	3,1

При обробці з використанням КНС вона не перевищує 2 години тоді, як для отримання подібних товщин в ізотермічних умовах потрібно часу в 1,5...1,7 рази більше. Розтягуючи залишкові напруження в поверхневих шарах особливо шкідливі для металовиробів, які працюють при знакозмінному навантаженні, так як такі напруження сприяють втомному руйнуванню (втомна тріщина, як правило, зароджується на поверхні виробу). Шкідлива дія залишкових напружень позначається і у підвищенні загальної хімічної активності металу [363]. Рівень залишкових напружень збільшується при збільшенні різниці температурних умов отримання і теплофізичних властивостей конструкційного матеріалу та захисного дифузійного шару. Щоб вплинути на характер розподілу залишкових напружень проводиться легування захисних покриттів хромом і алюмінієм.

7.3 Зносостійкість захисних покриттів

В зоні контакту пари де є тертя спостерігається безліч явищ механічної та фізико-хімічної взаємодії матеріалів, що визначають характер зносу їх поверхонь [366, 367]. Це процеси зміцнення і знеміцнення контактуючих

ділянок поверхні за рахунок їх багаторазового деформування, виділення теплоти, зміни структури, окислення, схоплювання за рахунок мікро зварювання нерівностей з подальшою ерозією та інші. Серед різних теорій тертя виділяється молекулярно–механічна (або адгезійно–деформаційна) теорія, яка найбільш повно враховує процеси, що протікають при терті. Розрізняють абразивний, окислювальний, адгезійний, втомний та інші види зношування. Деформаційна взаємодія проявляється в ділянках зіткнення шорстких поверхонь і викликає багаторазове деформування поверхневого шару нерівностями. Механічний вплив може мати характер пружної або пластичної взаємодії, а також – мікрорізання. Адгезійна взаємодія виникає при утворенні в зоні контакту містків мікрозварювання. Зниження інтенсивності зносу згідно молекулярно–механічній теорії сприяє запобіганню утворення міцних адгезійних зв'язків у парах тертя та збільшенню твердості поверхонь тертя. Нанесення міцного покриття на поверхню [368] здатне, з одного боку, утворити бар'єр, що запобігає схопленню поверхонь, що поєднуються, а з іншого – збільшити твердість поверхні. Підвищення твердості поверхні з покриттям, ускладнюючи пластичну деформацію та виключаючи мікрорізання, сприяє пружній взаємодії поверхонь, що труться, найбільш сприятливому для підвищення зносостійкості. Звідси впливає правомірність оцінки працездатності поверхні з зміцнюючим покриттям по її твердості (мікротвердості). В дисертаційній роботі отримані дифузійні шари, що мають в структурі карбідні, боридні та інтерметалідні фази при насиченні їх хромом, алюмінієм, ванадієм, титаном, молібденом, бором і вольфрамом. Це дозволило підвищити зносостійкість конструкційних матеріалів [225, 254, 323, 330, 332, 360, 368]. Результати випробування на зношування дифузійних покриттів на сталі 45 (рис. 7.19, а), отриманих в КНС №1, в умовах тертяковзання на машині тертя СМТ–1 свідчать, що найкращі показники мають ванадієві, титанові, боровані та алітованні покриття, величина зносу яких (Δl) відповідно становить $30 \cdot 10^{-4}$, $60 \cdot 10^{-4}$, $90 \cdot 10^{-4}$, $110 \cdot 10^{-4}$ г/м².

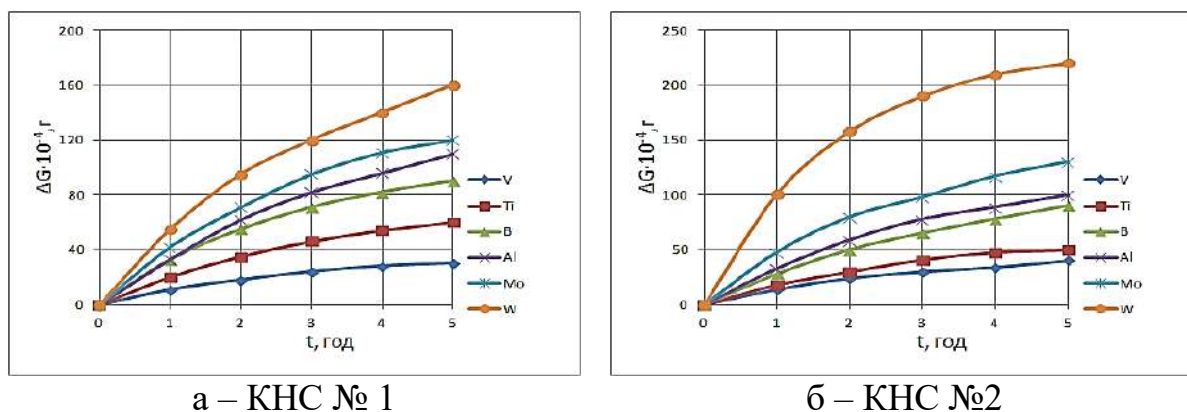


Рисунок 7.19 – Зносостійкість дифузійних покриттів на сталі 45:
 $t_{\text{п}} = 1000\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2\text{ год}$. (випробування на машині тертя СМТ-1)

Вперше встановлено та експериментально підтверджено залежності зносостійкості при випробуванні на машині тертя СМТ–1 отриманих дифузійних покриттів в КНС №1, які описуються поліномом п'ятого порядку в залежності від часу випробувань:

$$\text{V} \quad y = -0,125x^5 + 1,6667x^4 - 6,875x^3 + 3,3333x^2 + 57x - 1\text{E-}08 \quad (7.1)$$

$$\text{Ti} \quad y = 9\text{E-}13x^5 + 7\text{E-}12x^4 + 0,1667x^3 - 3x^2 + 22,833x - 4\text{E-}09 \quad (7.2)$$

$$\text{B} \quad y = 0,0417x^5 - 0,5833x^4 + 3,2917x^3 - 11,917x^2 + 42,167x - 7\text{E-}09 \quad (7.3)$$

$$\text{Al} \quad y = -0,0417x^5 + 0,75x^4 - 4,2917x^3 + 6,25x^2 + 30,333x - 8\text{E-}09 \quad (7.4)$$

$$\text{Mo} \quad y = 0,125x^5 - 1,7083x^4 + 8,4583x^3 - 21,792x^2 + 56,917x - 9\text{E-}09 \quad (7.5)$$

$$\text{W} \quad y = -0,125x^5 + 1,6667x^4 - 6,875x^3 + 3,3333x^2 + 57x - 1\text{E-}08 \quad (7.6)$$

Результати випробування на зношування дифузійних покриттів на сталі 45 (рис. 7.19, б), отриманих в КНС №2 в умовах тертя-ковзання на машині тертя СМТ–1 свідчать, що найкращі показники мають ванадієві, титанові, боровані та алітованні покриття, величина зносу яких (ΔI) відповідно становить, ($\text{г}/\text{м}^2$): $40 \cdot 10^{-4}$, $70 \cdot 10^{-4}$, $95 \cdot 10^{-4}$ і $115 \cdot 10^{-4}$. Встановлено залежності зносостійкості при випробуванні на машині тертя СМТ–1, отриманих дифузійних покриттів в КНС №2, які описуються поліномом п'ятого порядку в залежності від часу випробувань:

$$\text{V} \quad y = -9\text{E-}13x^5 + 0,0833x^4 - 0,5x^3 - 1,0833x^2 + 15,5x - 3\text{E-}09 \quad (7.7)$$

$$\text{Ti} \quad y = 0,0833x^5 - 1,1667x^4 + 5,75x^3 - 13,333x^2 + 26,667x - 4\text{E-}09 \quad (7.8)$$

$$B \quad y = -0,0833x^5 + 1,0833x^4 - 4,5833x^3 + 4,4167x^2 + 27,167x - 6E-09 \quad (7.9)$$

$$Al \quad y = 0,0833x^5 - 0,875x^4 + 3,1667x^3 - 8,125x^2 + 38,75x - 7E-09 \quad (7.10)$$

$$Mo \quad y = -0,2917x^5 + 3,4583x^4 - 13,125x^3 + 11,542x^2 + 46,417x - 9E-09 \quad (7.11)$$

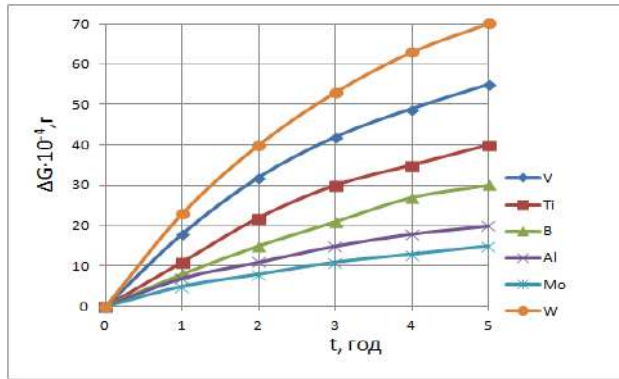
$$W \quad y = -0,0417x^5 + 0,1667x^4 + 3,2083x^3 - 32,167x^2 + 129,83x - 2E-08 \quad (7.12)$$

За рахунок більшої концентрації легуючих елементів зносостійкість в КНС №1 вища. Доказано, що найкращими показниками зносостійкості в умовах тертя-ковзання, мають дифузійні покриття з ванадію, титану, бору та алюмінію з хромом. Так, при випробуваннях на машині СМТ-1 ванадієві покриття, леговані хромом і алюмінієм мають величину зносу $\Delta I = (30...40) \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, титанові $\Delta I = (60...70) \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, боровані $\Delta I = (90...100) \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, алітовані $\Delta I = 110 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$. Їх зносостійкість у 1,15...1,4 рази вища, ніж у покриттів, отриманих при ізотермічних умовах у відновлених шихтах, що пояснюється більш високими значеннями їх мікротвердості. Так мікротвердість для покриттів, отриманих в ізотермічних умовах у відновлених шихтах при ванадіюванні: $H_{100} = 21000 \text{ МПа}$, титануванні $H_{100} = 15000 \text{ МПа}$, боруванні $H_{100} = 15000 \text{ МПа}$, алітуванні $H_{100} = 14000 \text{ МПа}$. Використання КНС дозволяє отримати мікротвердість вищу, яка складає: при ванадіюванні $H_{100} = 22000...24000 \text{ МПа}$, титануванні $H_{100} = 16000...17000 \text{ МПа}$, боруванні $H_{100} = 15600...16500 \text{ МПа}$, алітуванні $H_{100} = 15000...16000 \text{ МПа}$. Отримані результати корелюють з показниками зносостійкості. Результати випробування на зношування дифузійних покриттів на сталі 45 (рис. 7.20, а), отриманих в КНС №1 в умовах тертя з ударно-динамічним навантаженням на машині тертя МТ-5 свідчать, що найкращі показники мають молібденові, алітовані, боровані та титанові покриття, величина зносу яких (ΔI) відповідно становить: $15 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, $20 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, $30 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, $40 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$.

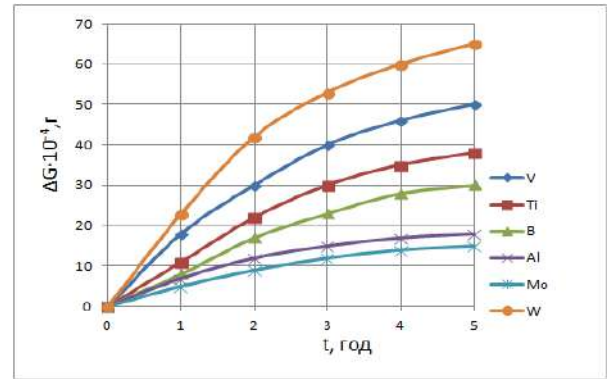
Встановлені залежності зносостійкості, при випробуванні на машині тертя МТ-5, отриманих дифузійних покриттів в КНС №1, які описуються поліномом п'ятого порядку в залежності від часу випробувань.

$$V \quad y = 5E-13x^5 + 0,0417x^4 - 0,25x^3 - 1,5417x^2 + 19,75x - 4E-09 \quad (7.13)$$

$$\text{Ti} \quad y = 0,125x^4 - 1,25x^3 + 2,875x^2 + 9,25x - 3E-09 \quad (7.14)$$



а – КНС № 1



б – КНС №2

Рисунок 7.20 – Зносостійкість дифузійних покриттів на сталі 45:

$t_{\text{т}} = 1000 \dots 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2 \text{ год}$. (випробування на машині тертя МТ–5)

$$\text{B} \quad y = -0,0417x^5 + 0,4583x^4 - 1,7083x^3 + 2,0417x^2 + 7,25x - 2E-09 \quad (7.15)$$

$$\text{Al} \quad y = 0,0417x^5 - 0,5833x^4 + 2,9583x^3 - 6,9167x^2 + 11,5x - 1E-09 \quad (7.16)$$

$$\text{Mo} \quad y = 0,0417x^5 - 0,5417x^4 + 2,5417x^3 - 5,4583x^2 + 8,4167x - 1E-09 \quad (7.17)$$

$$\text{W} \quad y = -0,0417x^4 + 0,5833x^3 - 4,4583x^2 + 26,917x - 5E-09 \quad (7.18)$$

Результати випробування на зношування дифузійних покриттів на сталі 45 (рис. 7.20, б), отриманих в КНС №2 в умовах тертя з ударно-динамічним навантаженням на машині тертя МТ–5 свідчать, що найкращі показники мають молибденові, алітовані, боровані та титанові покриття, величина зносу яких (ΔI) відповідно становить: $12 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, $18 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, $30 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, $38 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$. Встановлені залежності зносостійкості при випробуванні на машині тертя МТ–5 отриманих дифузійних покриттів в КНС №2, які описуються поліномом п'ятого порядку в залежності від часу випробувань:

$$\text{V} \quad y = 0,0833x^5 - 1,0833x^4 + 5,0833x^3 - 11,917x^2 + 25,833x - 4E-09 \quad (7.19)$$

$$\text{Ti} \quad y = -0,0167x^5 + 0,2917x^4 - 1,8333x^3 + 3,7083x^2 + 8,85x - 3E-09 \quad (7.20)$$

$$\text{B} \quad y = -0,0833x^5 + 1,0833x^4 - 5,0833x^3 + 9,4167x^2 + 2,6667x - 2E-09 \quad (7.21)$$

$$\text{Al} \quad y = -0,0167x^5 + 0,2083x^4 - 0,8333x^3 + 0,2917x^2 + 7,35x - 1E-09 \quad (7.22)$$

$$\text{Mo} \quad y = 2E-12x^4 - 4E-11x^3 - 0,5x^2 + 5,5x - 1E-09 \quad (7.23)$$

$$\text{W} \quad y = -0,0833x^5 + 1,1667x^4 - 5,5833x^3 + 7,8333x^2 + 19,667x - 5E-09 \quad (7.24)$$

За рахунок меншого значеннями сумарного балу крихкого руйнування зносостійкість в КНС №2 вища. Доказано, що найкращу зносостійкість мають молибденові, алітовані, боровані та титанові покриття, леговані хромом, при алітуванні, і алюмінієм і хромом в інших покриттях. Так, при випробуваннях на машині МТ–5 молибденові покриття, леговані хромом і алюмінієм мають величину зносу $\Delta I = (12...15) \cdot 10^{-4} \text{г/м}^2$, алітовані $\Delta I = (18...20) \cdot 10^{-4} \text{г/м}^2$, боровані $\Delta I = 30 \cdot 10^{-4} \text{г/м}^2$, титанові $\Delta I = 38...40 \cdot 10^{-4} \text{г/м}^2$. Їх зносостійкість у 1,2...1,3 рази вища, ніж у покриттів, отриманих при ізотермічних умовах у відновлених шихтах (ІВШ), що пояснюється меншими значеннями їхньої мікрокрихкості (Z_{100}). Так мікрокрихкість (Z_{100}) для покриттів, отриманих в ізотермічних умовах у відновлених шихтах при: ванадіюванні $H_{100} = 21000$ МПа, титануванні $H_{100} = 15000$ МПа, боруванні $H_{100} = 15000$ МПа, алітуванні $H_{100} = 14000$ МПа. Використання КНС дозволяє отримати мікротвердість вищу, яка складає при: ванадіюванні $H_{100} = 22000...24000$ МПа, титануванні $H_{100} = 16000...17000$ МПа, боруванні $H_{100} = 15600...16500$ МПа, алітуванні $H_{100} = 15000...16000$ МПа. Отримані результати корелюють з показниками зносостійкості і з величиною зносу, яка склала $\Delta I = (29...41) \cdot 10^{-4} \text{г/м}^2$. Це можна пояснити більш високими значеннями сумарного балу крихкого руйнування ізотермічних покриттів, у яких він вище на 20...30% (рис. 7.21).

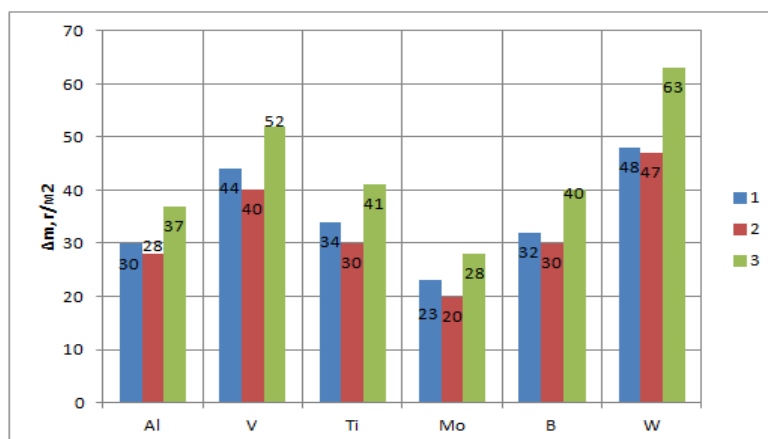
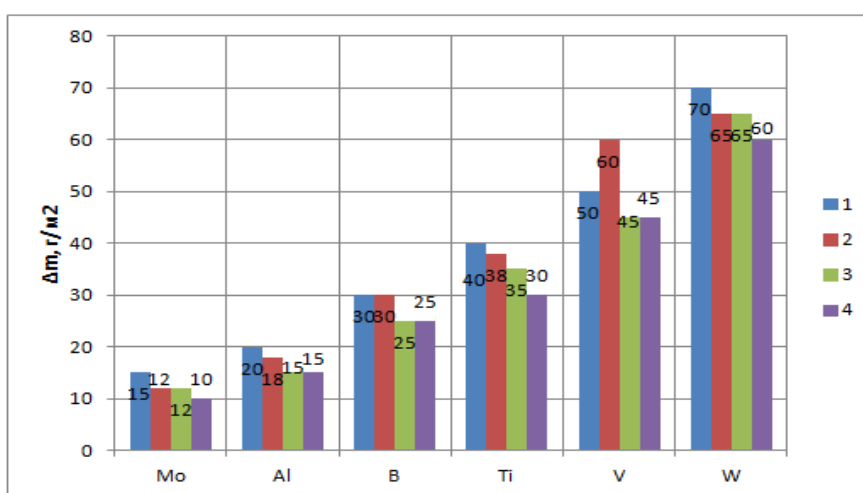


Рисунок 7.21 – Порівняльна діаграма мікрокрихкості для дифузійних покриттів на сталі 45: 1 – КНС №1, 2 – КНС №2, 3 – ІВШ ($t_{\text{п}} = 1000 - 1100$ °С, $\tau_{\text{в}} = 2$ год.)

Порівняльна діаграма мікрокрихкості для дифузійних покриттів на сталі 45 (Z_{100}) свідчить, що більшу мікрокрихкість мають вольфрамові дифузійні шари, леговані хромом і алюмінієм $Z_{100} = 47...48$; ванадієві, леговані хромом і алюмінієм $Z_{100} = 40...44$ у порівнянні з молібденовими $Z_{100} = 20..23$, алітованими $Z_{100} = 28...30$, борованими $Z_{100} = 30...32$, титановими $Z_{100} = 30...34$. Таким чином, вони мають значну зону пластичної деформації, яка передуює появі тріщини, у порівнянні з покриттями, що мають більшу мікротвердість. Захисні дифузійні шари на конструкційних матеріалах знаходять широке застосування, як антифрикційний матеріал. Тому необхідно оцінити їх зносостійкість після отримання на її поверхні дифузійних покриттів. Висока твердість цього покриття та здатність утримувати на поверхні змащення приводить до збільшення стійкості цих матеріалів до зношування. Основним завданням дослідження зносостійкості є визначення найбільш вигідних умов експлуатації деталей, зміцнених по запропонованій технології з використанням розроблених КНС. Порівняльна діаграма зносостійкості дифузійних покриттів на сталі У8 і сталі 45, отриманих в КНС, при випробуванні на машині тертя МТ-5 (рис. 7.22), доказує, що зносостійкість збільшується в ряді W–V–Ti–B–Al–Mo.



МТ-5

Рисунок 7.22 – Порівняльна діаграма зносостійкості дифузійних покриттів на сталі У8: 1–КНС №1, 2 – КНС №2, на сталі 45: 3 – КНС №1, 4 – КНС №2 ($t_{\text{т}} = 1000\text{--}1100$ °С, $\tau_{\text{в}} = 2$ год.)

Порівняльна діаграма зносостійкості дифузійних покриттів на сталі У8 і сталі 45, отриманих в КНС при випробуванні на машині тертя СМТ–1 (рис. 7.23) доказує, що зносостійкість збільшується в ряді: W–Mo–Al–B–Ti–V.

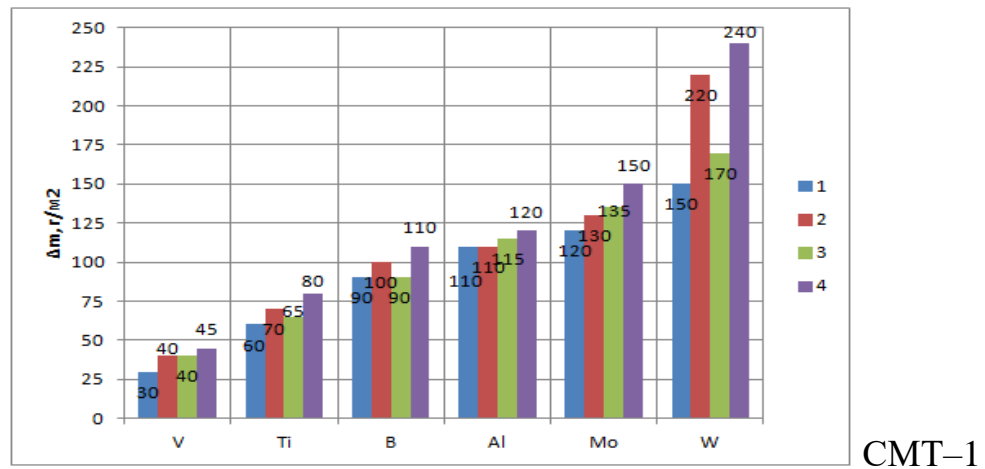
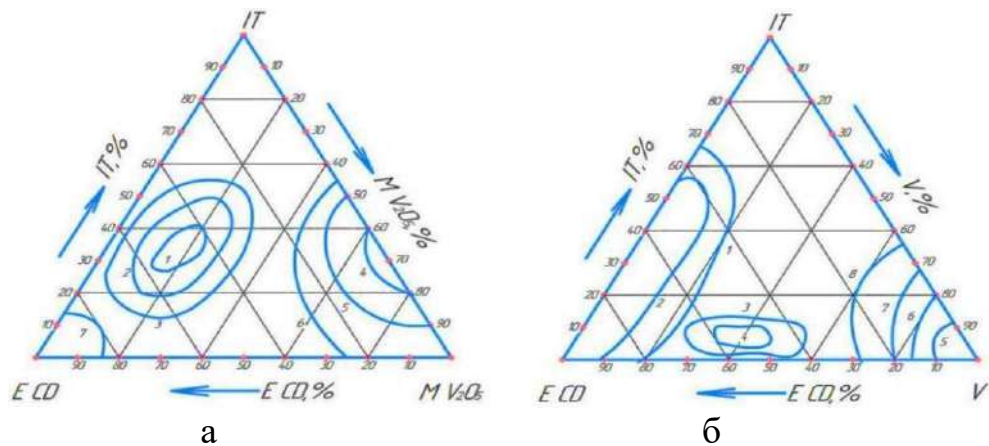


Рисунок 7.23 – Порівняльна діаграма зносостійкості дифузійних покриттів на сталі У8:1 – КНС №1, 2 – КНС №2, на сталі 45: 3 – КНС №1, 4 – КНС №2 ($t_{\text{п}} = 1000\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2\text{ год.}$)

Збільшення твердості приведе до збільшення зносостійкості при дослідженні в умовах тертя-ковзання і збільшення мікрокрихкості, що зменшує зносостійкість при дослідженні в умовах ударно-динамічних випробувань. З метою отримання раціональних КНС були побудовані трикутні діаграми (рис 7.24), що дозволяють оцінити відносну зносостійкість I_v досліджуваних дифузійних шарів.

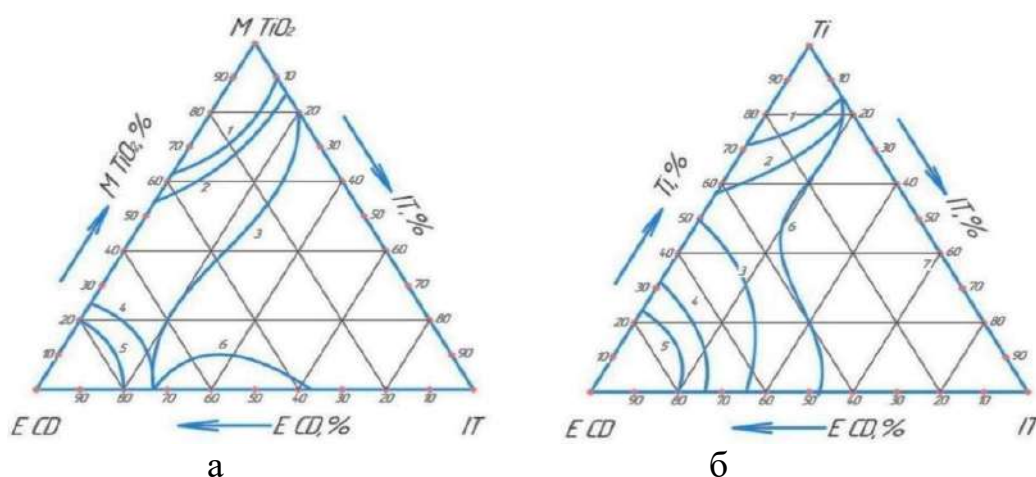


а – система ECD–IT–M V₂O₅: 1–15, 2–12, 3–10, 4–20, 5–17, 6–15, 7–5,
б – система ECD–IT–V: 1–10, 2–15, 3–10, 4–12, 5–30, 6–25, 7–20, 8 –17

Рисунок 7.24 – Відносна зносостійкість дифузійних шарів (сталь 45)

На діаграмі (рис. 7.24, а) виділяються дві області, які мають відносну зносостійкість в 10...15 і 15...20 рази більшу. На діаграмі (рис. 7.24, б) виділяються три області, які мають відносну зносостійкість 10...15, 10...12 і 17...30 рази більшу у порівнянні з загартованою сталлю У8 після низького відпуску. З урахуванням теплової кінетики процесу та мікрокрихкості раціональним є вміст: ванадію 22% мас., п'яти оксиду ванадію 25% мас.

На діаграмі (рис. 7.25, а) при титануванні в КНС №2 вирізняються дві області, які мають відносну зносостійкість у 10...17 і 10...15 рази більшу, а в КНС №1 (рис. 7.23, б) в 12...15 і 12...17 рази більшу у порівнянні з загартованою сталлю У8 після низького відпуску. З урахуванням теплової кінетики процесу та мікрокрихкості раціональним є вміст титану 18% мас., діоксиду титану 20% мас.

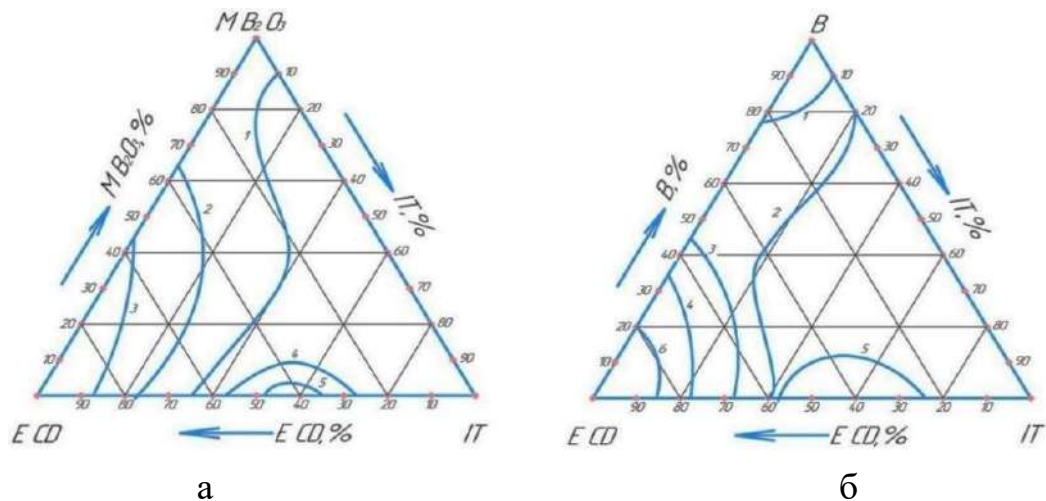


а – система ECD–MTiO₂–IT: 1–10, 2–15, 3–17, 4–15, 5–10, 6–12,

б – система ECD–Ti–IT: 1–12, 2–15, 3–17, 4–15, 5–12, 6–15

Рисунок 7.25 – Відносна зносостійкість дифузійних шарів (сталль 45)

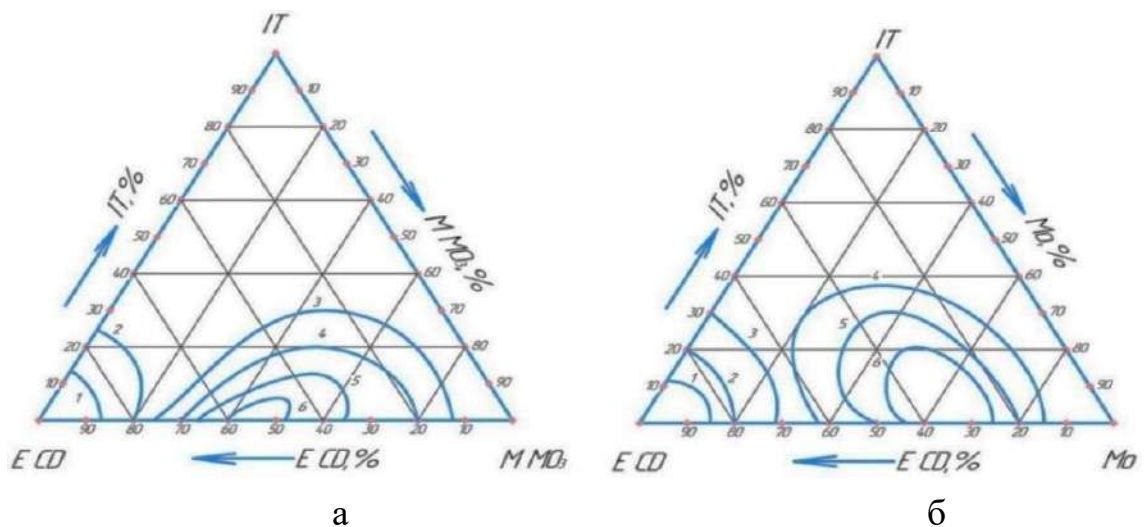
На діаграмі (рис. 7.26, а) при боруванні в КНС №2 вирізняються дві області, які мають відносну зносостійкість у 15...17 і 10...15 рази більшу, а в КНС №1 (рис. 7.26, б) в 20...22 і 12...17 рази більшу у порівнянні з загартованою таллю У8 після низького відпуску. З урахуванням теплової кінетики процесу та мікрокрихкості раціональним є вміст: бору 12% мас., оксиду бору 20% мас.



а – система ECD– MB_2O_3 – IT: 1–20, 2–17, 3–15, 4–15, 5–12,
 б – система ECD–B–IT: 1–20, 2–22, 3–17, 4–15, 5–17, 6–12

Рисунок 7.26 – Відносна зносостійкість дифузійних шарів (сталь 45)

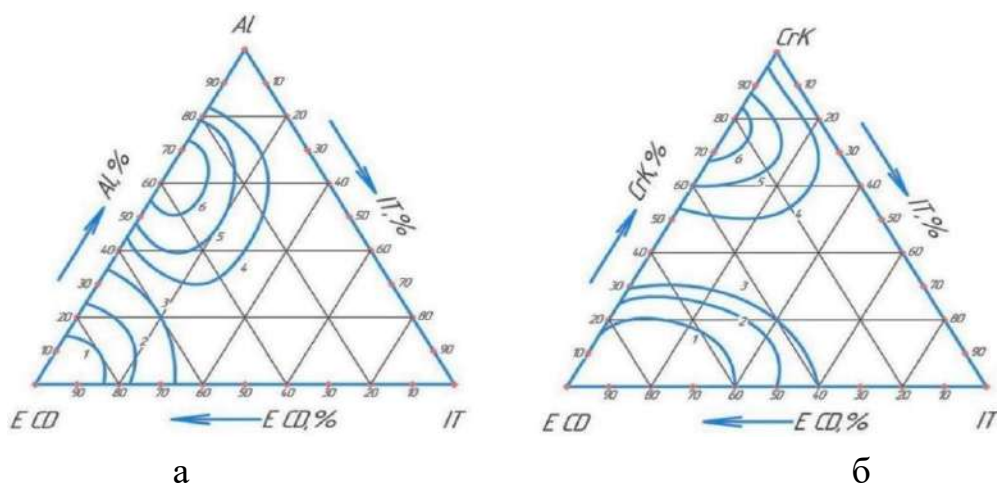
На діаграмі (рис. 7.27, а) при молібденуванні в КНС №2 вирізняються дві області, які мають відносну зносостійкість у 3...5 і 3...10 рази більшу, а в КНС №1 (рис. 7.27, б) в 3...17 і 5...10 рази більшу у порівнянні з загартованою сталлю У8 після низького відпуску. З урахуванням теплової кінетики процесу та мікрокрихкості раціональним є вміст молібдену: 32% мас., триоксиду молібдену 35% мас.



а – система ECD–IT–M Mo: 1–3, 2–5, –10, 4–7,5–5, 6–3,
 б – система ECD–I–Mo : 1–3, 2–5, 3–7, 4–10, 5–7, 6–5

Рисунок 7.27 – Відносна зносостійкість покриттів (сталь 45)

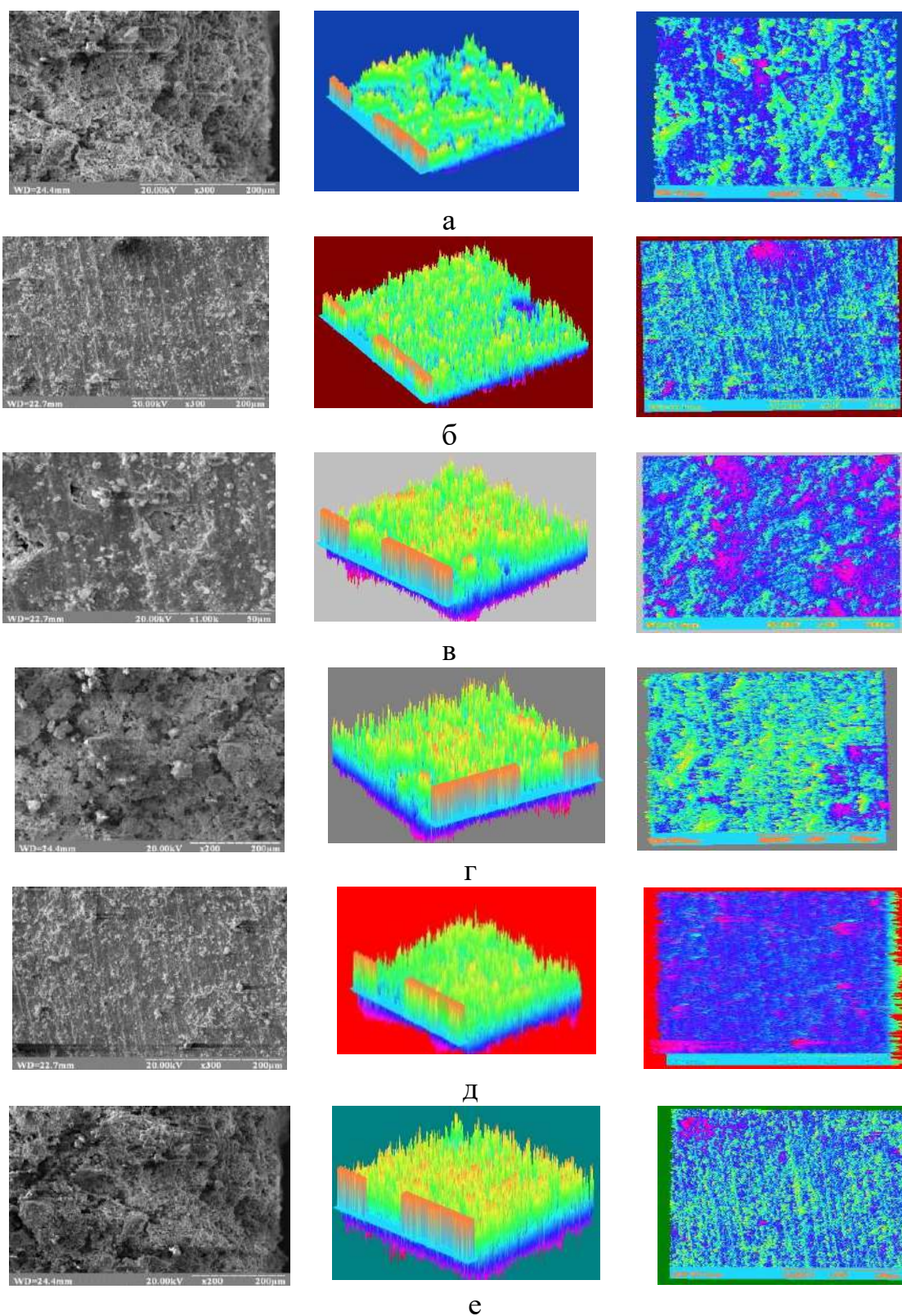
На діаграмі (рис. 7.28, а) при алітуванні в КНС №1 вирізняються дві області, які мають відносну зносостійкість у 5...10 і 6...12 рази більшу, а в КНС №2 (рис. 7.28, б) в 7...12 і 10...15 рази більшу у порівнянні з загартованою сталлю У8 після низького відпуску. З урахуванням теплової кінетики процесу та мікрокрихкості раціональним є вміст алюмінію, % мас.: в КНС №1 – 12, а в КНС №2 – 25 алюмінію та хрому 25.



а – система ECD–Al–IT: 1–5, 2–7, 3–10, 4–12, 5–8, 6–6,
б – система ECD–CrK–IT: 1–7, 2–10, 3–12, 4–10, 5–12, 6–15

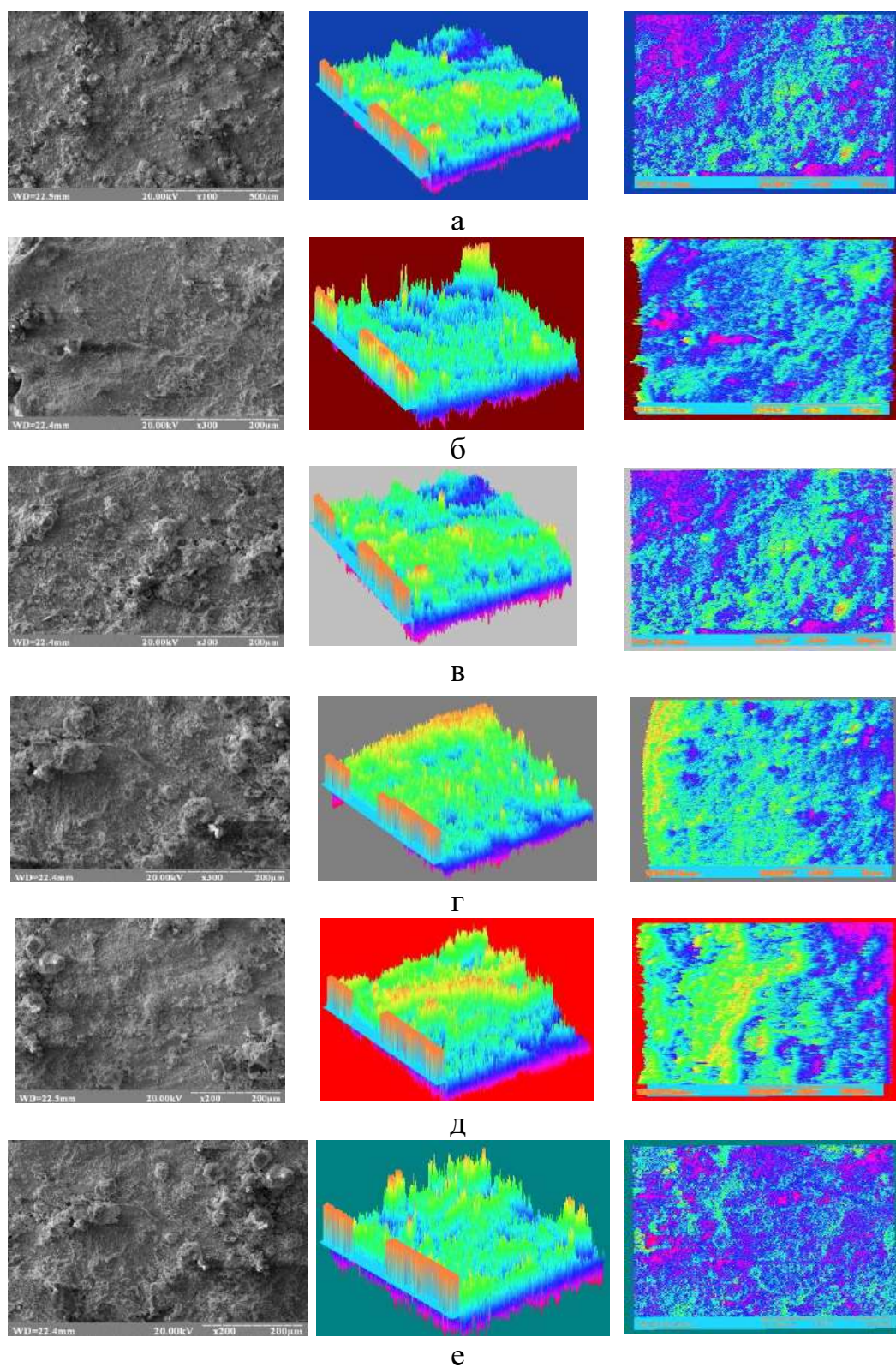
Рисунок 7.28 – Відносна зносостійкість покриттів (сталі 45)

При абразивному, окислювальному, втомних видах зношування найбільш зносостійкими є сталі з високою початковою твердістю поверхні, структура яких складається з частинок твердої фази карбиду і утримуючої їх матриці. Досліджено морфологію поверхні зразків після випробувань на зносостійкість з використанням 2D, 3D зображень показало, що вона має розвинутий характер з ділянками пружної деформації поверхні (рис. 7.29–7.30). Як відомо, знос металу супроводжується пластичною та пружною деформаціями поверхневого шару, сколюванням і зрізом окремих часток поверхонь металу і втомним руйнуванням. Найменше сколювання та зріз окремих часток металу поверхні спостерігається при алітуванні, молібденуванні та боруванні. Отриманні дані порівняння зносостійкості сталі 45 з дифузійними шарами, що мають залишкові напруження стиску.



а – Al, б – V, в – Ti, г – Mo, д – W, е – W

Рисунок 7.29 – Морфологія поверхні зразків після випробування на машині тертя СМТ–1 дифузійних покриттів на сталі 45, отриманих в КНС №1 ($t_{\text{п}} = 1000\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2\text{ год.}$)



а – Al, б – V, в – Ti, г – Mo, д – В, е – W

Рисунок 7.30 – Морфологія поверхні зразків після випробування на машині тертя МТ–5 дифузійних покриттів на сталі 45, отриманих в КНС №1 ($t_{\text{п}} = 1000\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2\text{ год.}$)

показують, що при більшій величині залишкових напружень стиску при ванадіюванні (350...420 МПа), боруванні (320...380 МПа), титануванні (240...320 МПа), алітуванні (240...310 МПа), у порівнянні з іншими досліджуваними покриттями, їх зносостійкість вища. Значне підвищення зносостійкості після поверхневого легування конструкційних матеріалів елементами, пов'язано зі зміною структурно-енергетичного стану поверхні. Відомо [371], що дифузійне насичення поверхні елементами збільшує енергію зв'язку атомів, тим самим приводить до гальмування дифузійних процесів на поверхні тертя, що зумовлює зменшення пластичного тертя поверхні. Під час зношування конструкційних матеріалів в умовах тертя-ковзання головним є механізм пластичної та пружної деформації поверхневого шару, а також втомне руйнування, а при ударно-динамічному навантаженні – механізм сколювання та зрізання окремих часток металу поверхні та частково пластична деформація. Зносостійкість зразків мідних сплавів [369] визначали на машині МІ-1М (табл. 7.4) при швидкості обертання шпинделя 200 об/хв.

Таблиця 7.4 – Зносостійкість досліджуваних зразків з мідних сплавів

Зразок	Знос (г) при числі обертів напрацювання		
	1000	5000	10000
БрХ 08:			
без покриття	0,0156	0,0132	0,0136
з покриттям	0,0078	0,0042	0,0027
ЛМцЖ-55-3-1,5:			
без покриття	0,0174	0,01544	0,0162
з покриттям	0,0098	0,0078	0,0063

В якості металевого контртіла використали сталь У8 термооброблену до твердості 63 НРС, з чистотою поверхні по класу V8. У таблиці 7.4 наведено результати випробувань (середні значення для трьох зразків), які свідчать про те, що знос титанованих зразків при сухому терті у 2,5...3 рази

менше, ніж зношування зразків без покриття. Випробування на зносостійкість мідних сплавів в агресивних середовищах показали, що загальні втрати ваги зразків від зносу зменшилися із-за появи "мастила" у вигляді водних розчинів. З іншого боку випробування свідчать про зменшення у 2,5...3 рази зношування титанованих мідних зразків. Слід зазначити, що найбільше зношування спостерігається при перших 3000 обертах напрацювання. Це пояснюється тим, що спочатку йде прироблення поверхонь (шпилька-підшипник), а потім зношування рівномірно знижується до 8...9 тис. обертів напрацювання стає стабільним. Встановлено, що при постійному навантаженні та швидкості ковзання, дорівнює 0,42 м/с, нагрівання зразків в місці контакту не перевищує 60...80 °С. Тому в процесі випробування істотних структурних змін матеріалу зразків не відбувалося. Проведені дослідження свідчать про значне підвищення зносостійкості титанованих зразків з бронзи та латуні, і можуть бути основою для промислового впровадження.

7.4. Жаростійкість захисних дифузійних шарів

Легуючі елементи в покриттях можна поділити на три основні групи: елементи, що формують захисну оксидну плівку (Al, Cr, Si); елементи, що гальмують дифузійні процеси в самому покритті та в дифузійній парі «сплав-покриття» (Ta, Re, W); мікролегуючі елементи, що покращують адгезію оксидної плівки при газовій корозії (Y, Ce, La, Hf, Si). Основним елементом всіх жаростійких покриттів є алюміній, який використовується для утворення захисної оксидної плівки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [372]. У дифузійних покриттях вміст алюмінію зазвичай знаходиться на рівні 15 ... 25%. Такий вміст алюмінію забезпечує формування плівки оксиду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при окисленні. Другим найважливішим компонентом покриттів є хром, який забезпечує формування плівки $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. До шкідливих домішок в покриттях відносяться кисень, азот, кальцій, сірка, які можуть поступати в покриття з різного роду відкладень, що накопичуються на поверхні деталей. Оскільки жаростійкість не залежить

від структури, а визначається хімічним складом, то використання КНС дозволяє отримувати більш високий вміст легуючих елементів, таких як титан, хром, алюміній, що дозволяє підвищувати жаростійкість [225, 254, 323, 327, 328, 373–375]. Порівняльний аналіз жаростійкості дифузійних шарів, отриманих з використанням КНС на сталях 20, 45 і У8 (рис. 7.31) показує, що найкращу стійкість проти високотемпературного окислення мають дифузійні покриття на основі алюмінію [335], титану та бору.

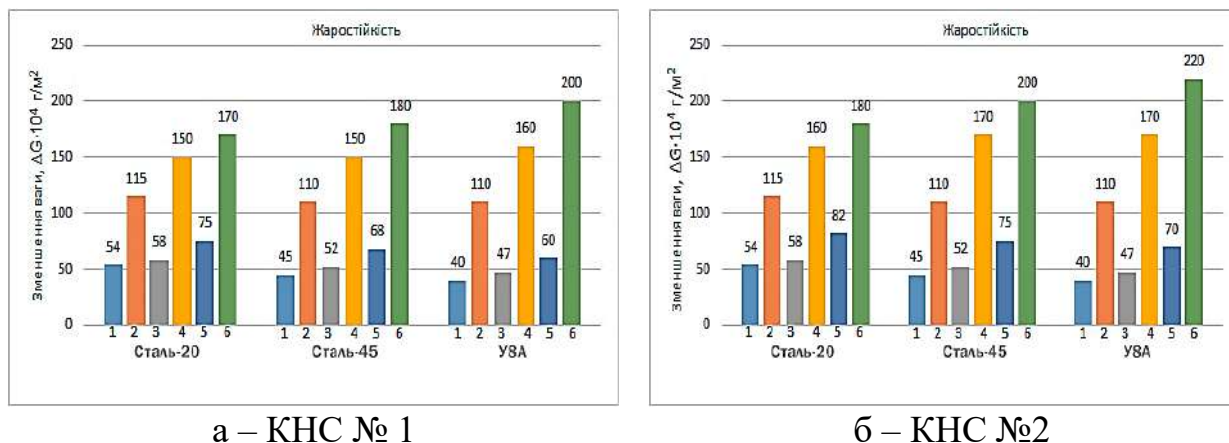


Рисунок 7.31 – Порівняльна характеристика жаростійкості дифузійних шарів: 1 – Al, 2 – V, 3 – Ti, 4 – Mo, 5 – B, 6 – W, на сталях 20, 45, У8:

$$t_{\text{п}} = 1000 - 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}, \tau_{\text{в}} = 2 \text{ год. (} t_{\text{п}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}, \tau_{\text{в}} = 25 \text{ год.)}$$

Виходячи з вищевикладеного, слід вважати, що вироби, що виготовляють з досліджуваних сталей з покриттями на основі алюмінію і титану можна піддавати нагріванню під загартування в печах без захисної атмосфери. Нагрівання сталей з покриттями на основі ванадію, молібдену та вольфраму, під загартування слід проводити в печах з безокисленою атмосферою. Дифузійні шари, отримані в ізотермічних умовах у відновлених шихтах, мають більш пористу поверхню (присутня фаза FeAl), через яку кисень проникає до поверхні сталі. У порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах, жаростійкість дифузійних шарів, отриманих з використанням КНС в 1,25...1,35 рази вища, що можна пояснити також і більш високою концентрацією хрому, алюмінію, титану, які сприяють утворенню захисних оксидних плівок TiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , таким чином пасивує

поверхню. Вуглець-вуглецеві композиційні матеріали (ВВКМ) знайшли широке застосування у виробках ракетно-космічної техніки в якості матеріалів теплозахисного призначення. Однак при всіх численних перевагах ВВКМ володіють деякими недоліками і, перш за все, низькою термостійкістю в окислювальному середовищі. Тому для ВВКМ потрібно спеціальні термостійкі покриття [376]. Втрата маси при окисленні ВВКМ з пошаровим армуванням вуглецевою тканиною на основі віскози УРАЛ-Т22Р досліджуються по зменшенню маси ΔG (10^{-4} г/м²) за 5 годин. Таким чином ΔG є функцією від часу випробувань. Втрата маси спричиняється утворенням нелетучих TiO_2 і летючих оксидів B_2O_3 , CO_2 в результаті окислення ВВКМ.

Захист вуглецевих матеріалів від окислювання шляхом нанесення на них антикорозійних покриттів пов'язаний з подоланням труднощів, обумовлених великою пористістю вуглецевих матеріалів, високою летючістю їхніх оксидів, неоднорідністю структури, низьким коефіцієнтом лінійного термічного розширення та анізотропією фізико-механічних характеристик. Встановлено, що захисне покриття складається з двох фаз: зовнішньої, що представляє собою силіцид титану і карбідної фази. В процесі нанесення захисного покриття на графіт в останньому частково розчиняється вуглець підкладки, про що свідчить підвищена мікротвердість покриття ($H_{\mu} = 3500 \dots 4800$ МПа) і утворення в межах розподілу з основою карбиду титану товщиною 3...5 мкм. При вмісті титану в шихті менше 20 мас.% захисний шар не компенсує втрати титану, пов'язані розчиненням у рідких металах і електролітах, і не запобігає дифузії компонентів покриття в глибину вуглеграфітових матеріалів. Збільшення вмісту титану більше 25% різко знижує міцність зчеплення шару з підкладкою та приводить до відшарування покриття від вуглеграфітового матеріалу. Вміст титану в поверхні шару становить 47,3...49,2%, кремнію 8,4...9,6%. Для одержання порівняння паралельно проводили випробування відомого захисного покриття, отриманого методами ХТО. Оцінювали жаро-, термо- і корозійну стійкість титаносиліцьованих покриттів, отриманих при ізотермічній витримці 60

хвилин, і аналогічним дифузійним покриттям, що формується при тривалості обробки 6 годин. Отримані зразки використовували як подові блоки для одержання магнію та алюмінію електролізом протягом 25 годин. Для зазначених умов випробування швидкість зміни ваги зразка з покриттям становила $0,015...0,028 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{хв.}$, а для відомого – $0,03...0,038 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{хв.}$ Випробування на корозійну стійкість показали, що корозійна стійкість покриттів, отриманих з використанням КНС у 1,7...1,8 рази вища, ніж покриття, отриманого при дифузійному насиченні у відновлених шихтах. Для захисного покриття на вуглеграфітових та ВВКМ суміш складалась з наступного співвідношення компонентів, мас. %: хромовмісна суміш ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$) 25...35, порошок кремнію 10...20, порошок титану 15...20, порошок молібдену 8...12, металічний йод 1...2, фтористий натрій, оксид алюмінію – решта [338]. ХТО зразків проводили в контейнері відкритого типу в інтервалі температур $1000...1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в режимі теплового самозаймання. Аналіз отриманих результатів показує, що жаростійкість запропонованого покриття на зразках з вуглець-вуглецевого матеріалу значно підвищується. Втрата маси зразків, виготовлених з ВВКМ (рис. 7.32) при

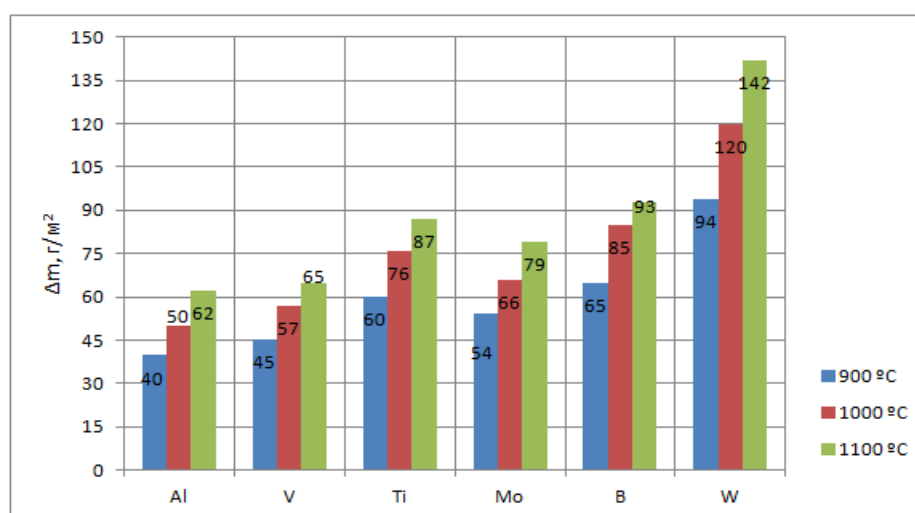
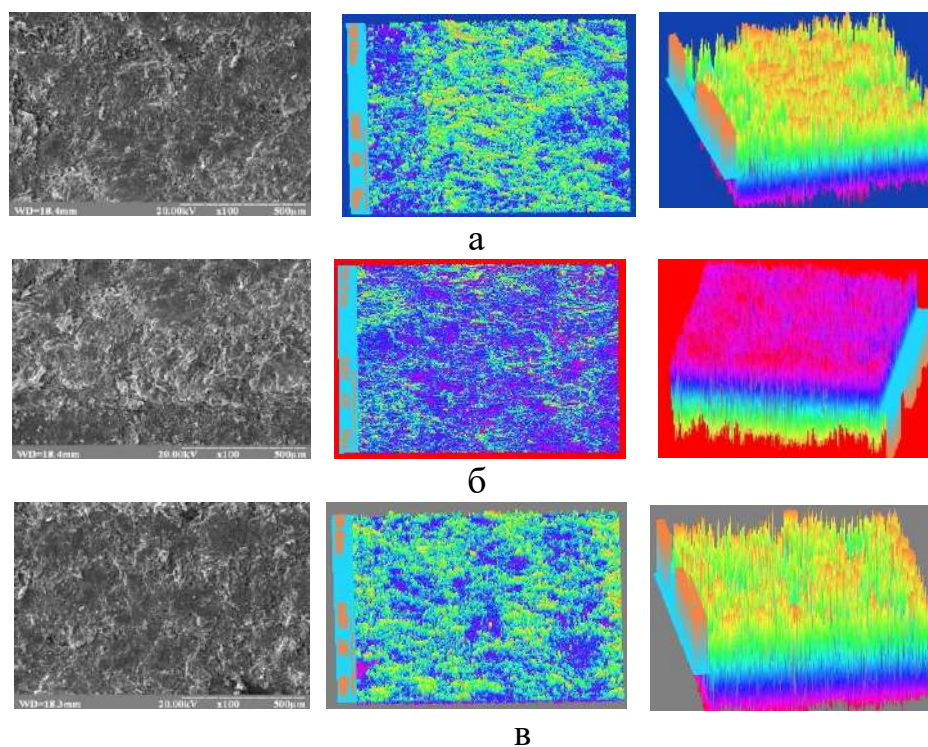


Рисунок 7.32 – Порівняльна характеристика жаростійкості захисних дифузійних шарів на ВВКМ, отриманих в КНС №1 і в ізотермічних умовах $t_{\text{п}} = 1000 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{в}} = 2 \text{ год.}$ ($t_{\text{в}} = 900 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ $\tau_{\text{в}} = 25 \text{ год.}$)

температурі випробувань 900...1000 °С складає при: алітуванні $40...62 \cdot 10^{-4}$ г/м², ванадіюванні $45...65 \cdot 10^{-4}$ г/м², титануванні $50...87 \cdot 10^{-4}$ г/м², молібденуванні $54...79 \cdot 10^{-4}$ г/м², боруванні $65...93 \cdot 10^{-4}$ г/м², вольфрамуюванні $94...142 \cdot 10^{-4}$ г/м². Дифузійні шари, отримані при ізотермічних умовах у відновлених шихтах мають більш пористу поверхню (присутня фаза FeAl), через яку кисень проникає до поверхні ВВКМ. У порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах, жаростійкість шарів отриманих в КНС у 1,3...1,45 рази вища, що можна пояснити також і більш високою концентрацією хрому, алюмінію, титану, які сприяють утворенню захисних оксидних плівок TiO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃. Захисне покриття, що утворюється на поверхні складається з TiAl, CrAl, під ним формується фаза карбиду титану, яка забезпечує міцне зчеплення з матеріалом, що обробляється. Це підтверджують дослідження морфології поверхні зразків ВВКМ з алітованим, боруваним і титановим дифузійним шаром (рис. 7.33).



а – алітовання; б – борування; в – титанування, $\times 100$

Рисунок 7.33 – Морфологія поверхні зразків ВВКМ з захисними покриттями, після випробувань на жаростійкість (2D і 3D зображення при $t_{\text{п}} = 900$ °С, $\tau_{\text{випр}} = 5$ год. (режим обробки: $t_{\text{п}} = 1000$ °С, $\tau_{\text{випр}} = 2$ год.))

Особливістю високої жаростійкості покриттів, отриманих з використанням КНС є те, що формування захисних покриттів відбувається по шляху утворення початкового захисного покриття CrAl з наступним легуванням його титаном, де присутня жаростійка фаза TiAl. Раціональні КНС, що використовуються для отримання захисних покриттів на ВВКМ, використані при одержанні патентів України № 30444 [338] і 80428 [339].

7.5. Корозійна стійкість захисних покриттів

Більшість металів руйнується в результаті електрохімічної корозії, яка розвивається в присутності електролітів – розчинів кислот, лугів і солей. Електрохімічна корозія може бути атмосферною (вологе повітря), ґрунтовою, вона розвивається в морській воді і т.п. У присутності електроліту виникає безліч мікрогальванічних елементів (пар), в яких ділянки із зниженим електрохімічним потенціалом є анодами й розчиняються. Це означає, що в певному агресивному середовищі корозії не піддаються метали, що мають по відношенню до неї більш високий позитивний електрохімічний потенціал.

Дослідження корозійної стійкості конструкційних матеріалів у 20% водних розчинах кислот. За результатами досліджень корозійної стійкості сталей з захисними покриттями [225, 254, 324, 344, 353, 356, 374, 377, 378], що визначається показником втрати маси зразків від часу випробувань, отримано залежність корозійної стійкості захисних покриттів, отриманих в КНС №1 і КНС №2 (рис. 7.34) сталі 45 у 20% водному розчині HCl [323, 329].

Вперше встановлено та експериментально підтверджено залежності (7.25–7.30) корозійної стійкості захисних покриттів, отриманих в КНС №1 на сталі 45 у 20% водному розчині HCl, які описуються поліномом четвертого порядку:

$$\text{В} \quad y = 0,1313x^4 - 2,5296x^3 + 17,763x^2 - 31,779x + 16,348 \quad (7.25)$$

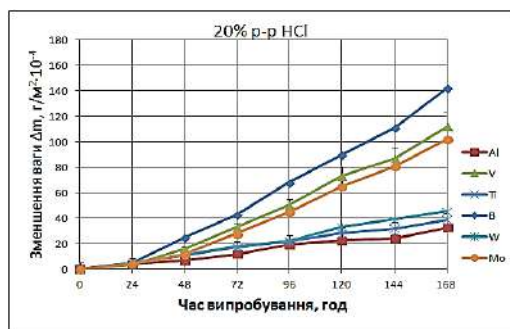
$$\text{V} \quad y = 0,0804x^4 - 1,6555x^3 + 12,7x^2 - 24,576x + 13,616 \quad (7.26)$$

$$\text{Мо} \quad y = 0,0307x^4 - 0,7846x^3 + 7,6814x^2 - 15,337x + 8,75 \quad (7.27)$$

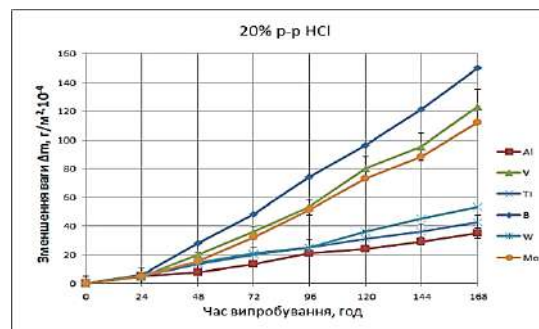
$$W \quad y = -0,018x^4 + 0,2734x^3 - 1,0956x^2 + 6,9582x - 6,3036 \quad (7.28)$$

$$Ti \quad y = 0,0381x^4 - 0,6938x^3 + 4,2271x^2 - 4,1125x + 0,4464 \quad (7.29)$$

$$Al \quad y = 0,0498x^4 - 0,9087x^3 + 5,6502x^2 - 9,158x + 4,825 \quad (7.30)$$



а – КНС №1



б – КНС №2

Рисунок 7.34 – Корозійна стійкість захисних покриттів на сталі 45 у 20% водному розчині HCl

Вперше встановлено та експериментально підтверджено залежності (7.31–7.36) корозійної стійкості захисних покриттів, отриманих в КНС №2 на сталі 45 у 20% водному розчині HCl, які описуються поліномом четвертого порядку:

$$V \quad y = 0,1245x^4 - 2,4473x^3 + 17,474x^2 - 29,966x + 14,491 \quad (7.31)$$

$$V \quad y = 0,0661x^4 - 1,3489x^3 + 10,616x^2 - 18,231x + 8,8036 \quad (7.32)$$

$$Mo \quad y = 0,0549x^4 - 1,226x^3 + 10,354x^2 - 19,96x + 11,179 \quad (7.33)$$

$$W \quad y = -0,0265x^4 + 0,5025x^3 - 2,9735x^2 + 13,236x - 11,071 \quad (7.34)$$

$$Ti \quad y = 0,0355x^4 - 0,6354x^3 + 3,6993x^2 - 1,5821x - 1,6518 \quad (7.35)$$

$$Al \quad y = 0,0124x^4 - 0,2634x^3 + 1,9687x^2 - 0,8507x - 0,5089 \quad (7.36)$$

При випробуванні в 20% водяному розчині HCl кращу корозійну стійкість показують алітовані, титанові та вольфрамові покриття, леговані хромом з показниками: $32,4 \cdot 10^{-4}$ г/м², $38,8 \cdot 10^{-4}$ г/м² і $45,5 \cdot 10^{-4}$ г/м². Структура металу однорідна (наприклад, однорідний твердий розчин), то спостерігається рівномірна корозія по всій його поверхні. При неоднорідній, багатофазній структурі металу корозія розвивається локально внаслідок того, що на поверхні виникають ділянки з різним електрохімічним потенціалом,

що утворюють мікрогальванічні пари. За результатами досліджень корозійної стійкості сталей з захисними покриттями визначено залежність корозійної стійкості захисних покриттів, отриманих в КНС №1 і КНС №2 (рис. 7.35) на сталі 45 у 20% водному розчині H_2SO_4 . Вперше встановлено та експериментально підтверджено залежності (7.37–7.42) корозійної стійкості захисних покриттів на сталі 45 у 20% водному розчині H_2SO_4 , які описуються поліномом четвертого порядку:

$$B \quad y = 0,0348x^4 - 0,6763x^3 + 4,8439x^2 - 5,7188x + 1,6071 \quad (7.37)$$

$$W \quad y = 0,04x^4 - 0,739x^3 + 4,6949x^2 - 5,419x + 1,5179 \quad (7.38)$$

$$Mo \quad y = -0,0002x^4 - 0,0814x^3 + 1,1403x^2 + 1,3406x - 2,4107 \quad (7.39)$$

$$V \quad y = -0,0186x^4 + 0,3997x^3 - 2,9208x^2 + 12,261x - 9,5 \quad (7.40)$$

$$Ti \quad y = 0,0201x^4 - 0,3649x^3 + 2,1981x^2 - 0,8645x - 0,9357 \quad (7.41)$$

$$Al \quad y = -0,0409x^4 + 0,7909x^3 - 5,3076x^2 + 17,456x - 12,679 \quad (7.42)$$

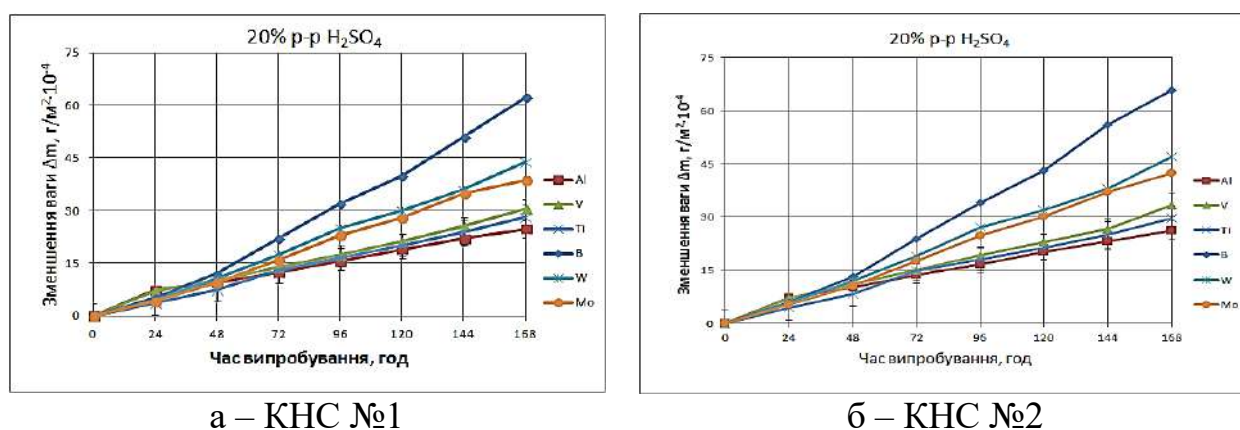


Рисунок 7.35 – Корозійна стійкість захисних покриттів, отриманих на сталі 45 у 20% водному розчині H_2SO_4

Вперше встановлено та експериментально підтверджено залежності (7.42–7.47) корозійної стійкості захисних покриттів на сталі 45 у 20% водному розчині H_2SO_4 , які описуються поліномом четвертого порядку:

$$B \quad y = 0,0071x^4 - 0,2013x^3 + 2,1505x^2 + 0,6184x - 2,5804 \quad (7.42)$$

$$W \quad y = 0,0401x^4 - 0,7092x^3 + 4,263x^2 - 3,345x - 0,0804 \quad (7.43)$$

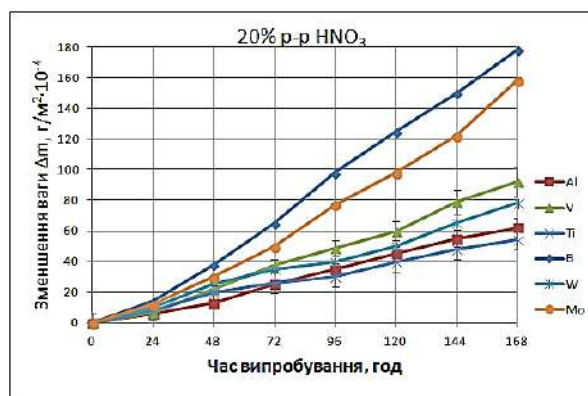
$$Mo \quad y = 0,0076x^4 - 0,1859x^3 + 1,5227x^2 + 1,4876x - 2,7714 \quad (7.44)$$

$$V \quad y = 0,0009x^4 + 0,0849x^3 - 1,2887x^2 + 9,632x - 8,2839 \quad (7.45)$$

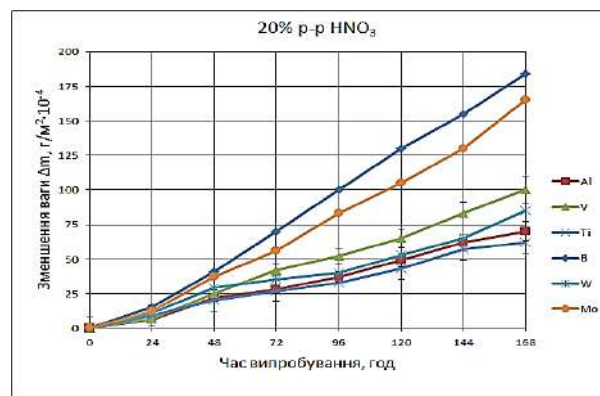
$$\text{Ti} \quad y = 0,0282x^4 - 0,4999x^3 + 2,8612x^2 - 1,5584x - 0,7607 \quad (7.46)$$

$$\text{Al} \quad y = -0,0268x^4 + 0,5422x^3 - 3,8815x^2 + 14,747x - 11,277 \quad (7.47)$$

При випробуванні в 20% водному розчині сірчаної кислоти добру стійкість показують алітовані, титанові та ванадієві покриття, леговані хромом, що мають показники: $24,8 \cdot 10^{-4}$ г/м², $28,2 \cdot 10^{-4}$ г/м² і $30,4 \cdot 10^{-4}$ г/м². Як зазначалося вище, ділянки з зниженим потенціалом є анодом і розчиняються. Такий вид корозії найбільш небезпечний, так як області прилеглі до розчинених ділянок є концентраторами напружень, що значно знижує механічні властивості металу. Для підвищення корозійної стійкості необхідне покриття, що містить елементи, які утворюють пасивні плівки. У даному випадку при досягненні потенціалу іонної пасивації утворюються окисні плівки складу: Cr₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, які захищають метал від руйнування [381]. За результатами досліджень корозійної стійкості сталей (рис. 7.36) з захисними покриттями отримано залежність корозійної стійкості захисних покриттів в КНС №1 і КНС №2 на сталі 45 у 20% водному розчині HNO₃.



а – КНС №1



б – КНС №2

Рисунок 7.36 – Корозійна стійкість захисних покриттів, отриманих на сталі 45 у 20% водному розчині HNO₃

Вперше встановлено та експериментально підтверджено залежності (7.48–7.53) корозійної стійкості захисних покриттів, отриманих в КНС №1 на сталі 45 у 20% водному розчині HNO₃, які описуються поліномом четвертого порядку:

$$\text{В} \quad y = 0,1313x^4 - 2,5296x^3 + 17,763x^2 - 31,779x + 16,348 \quad (7.48)$$

$$\text{W} \quad y = 0,0804x^4 - 1,6555x^3 + 12,7x^2 - 24,576x + 13,616 \quad (7.49)$$

$$\text{Mo} \quad y = 0,0307x^4 - 0,7846x^3 + 7,6814x^2 - 15,337x + 8,75 \quad (7.50)$$

$$\text{V} \quad y = -0,018x^4 + 0,2734x^3 - 1,0956x^2 + 6,9582x - 6,3036 \quad (7.51)$$

$$\text{Ti} \quad y = 0,0381x^4 - 0,6938x^3 + 4,2271x^2 - 4,1125x + 0,4464 \quad (7.52)$$

$$\text{Al} \quad y = 0,0498x^4 - 0,9087x^3 + 5,6502x^2 - 9,158x + 4,825 \quad (7.53)$$

Вперше встановлено та експериментально підтверджено залежності (7.54–7.59) корозійної стійкості захисних покриттів, отриманих в КНС №2 на сталі 45 у 20% водному розчині HNO_3 , які описуються поліномом четвертого порядку:

$$\text{В} \quad y = -0,0208x^4 + 0,3598x^3 - 1,9413x^2 + 13,583x - 12,821 \quad (7.54)$$

$$\text{W} \quad y = 0,1004x^4 - 1,7816x^3 + 10,869x^2 - 12,011x + 2,1786 \quad (7.55)$$

$$\text{Mo} \quad y = -0,0691x^4 + 1,2822x^3 - 7,9612x^2 + 27,521x - 21,375 \quad (7.56)$$

$$\text{V} \quad y = 0,09x^4 - 1,935x^3 + 14,607x^2 - 16,582x + 3,8393 \quad (7.57)$$

$$\text{Ti} \quad y = 0,0341x^4 - 0,2551x^3 - 0,8371x^2 + 18,5x - 18,214 \quad (7.58)$$

$$\text{Al} \quad y = 0,1269x^4 - 2,2639x^3 + 14,57x^2 - 16,515x + 3,8929 \quad (7.59)$$

При випробуванні в 20% водяному розчині HNO_3 найкращу стійкість показують титанові, алітовані та ванадієві покриття, леговані хромом, що мають показники втрати маси: $54,4 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, $62,7 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$ і $92,8 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$ для КНС №1 і КНС №2. Хром у повітряному середовищі має негативний електрохімічний потенціал, однак має високу корозійну стійкість за рахунок виникнення на поверхні під дією кисню повітря щільної та міцної плівки оксиду хрому Cr_2O_3 [335]. Вона перешкоджає проникненню вглиб металу кисню повітря, в результаті чого процес корозії в атмосфері припиняється. Як відомо, механічні напруження (у даному випадку стискаючі залишкові напруження) впливають на корозійну поведінку металів, внаслідок отримання конструкційним матеріалом додаткової енергії через те, що рівень залишкових напружень у покриттях, отриманих з використанням КНС вищий. В результаті чого зменшується ймовірність мікророзтріскування пасивних оксидних плівок, що призводить до підвищення корозійної стійкості. При легуванні хромом корозійна стійкість досягається також за рахунок підвищення електрохімічного потенціалу. Це відбувається не

поступово, а стрибкоподібно. Порівняльний аналіз корозійної стійкості захисних покриттів і покриттів, отриманих в ізотермічних умовах ХТО, показує, що вони мають втрату ваги у 1,7...2,1 рази меншу. Отримані результати можна пояснити утворенням на поверхні легованих фаз, що приводить до пасивації поверхні в агресивних середовищах. У порівнянні з зразками без покриття та з дифузійними аналогами, сталі після обробки у запропонованих КНС-шихтах показали значне покращення корозійної стійкості у 7...23 рази і у 1,42...1,75 рази (відповідно). Експлуатаційні властивості захисних покриттів, працюючих в умовах коксохімічного виробництва [225, 227, 331, 3523, 377, 378, 379, 382] повинні мати перш за все високу корозійну стійкість.

Дослідження корозійної стійкості конструкційних матеріалів для технологічних середовищ миш'яково-содового сіркоочищення. Результати корозійних гравіметричних випробувань (табл. 7.5) зразків різних конструкційних матеріалів в агресивних середовищ миш'яково-содового сіркоочищення ПрАТ «Южжкок» і «Запоріжжкок» [225] (мішалка нейтралізатора миш'яково-содового сіркоочищення, $\tau_{\text{випр.}}=720$ год.) дозволили доказати, що стійкими конструкційними матеріалами є сталі AISI 316L, АКС 254 SMO, а також сталі 10X17H13M2T (ЕП-448), 10X17H13M3T (ЕП-432).

Аустенітні сталі AISI 304, 12X18H10T піддаються точковій та виразковій корозії [225]. Покриття, отримані з використанням КНС при алітуванні, титануванні, ванадіюванні матеріалів також проявляють високу корозійну стійкість в даних умовах і можуть бути використані для захисту вуглецевої сталі в агресивних середовищах коксохімічного виробництва.

Розчини миш'яково-содового сіркоочищення [225] містять активатори корозії: хлорид, роданіди, сульфати, однак крім них в цих розчинах містяться сполуки миш'яку, які є інгібіторами корозії. Цей вид руйнування характерен для сталі 12X18H10T, яка використовується в регенераторі миш'яково-содового сіркоочищення.

Таблиця 7.5 – Корозія конструкційних матеріалів в агресивних середовищах миш'яково-содового сіркоочищення [225]

№ зразка	Матеріал	Втрата маси (г/м ²)
1	10X20H9Г6(КО-3)	1,2234
2	Вст 3	2,523
3	0.8X13	0,6915
4	Al (сталь 20)	0,2685
5	Ti (сталь 20)	0,2718
6	Si (сталь 20)	0,2787
7	12X18H 10T	0,1568
8	AISI 304	0,1468
9	AISI 316L	0,0391
10	АКС 254 SMO	0,0012
11	Al (сталь 45)	0,2712
12	V (сталь 45)	0,3482
13	Ti (сталь 45)	0,2835
14	Mo (сталь 45)	0,4562

Дослідження стійкості конструкційних матеріалів в середовищах кам'яновугільної смоли. Зважаючи на труднощі моделювання корозійних процесів і середовищ в лабораторних умовах, методика проведення досліджень базувалась на визначенні швидкості корозії в промислових умовах. Зразки різних матеріалів розміром 60×60 мм, після знежирення і зважування, завішувалися в апарати діючих агрегатів смолоперегінного цеху [383, 384]. Після проведення випробувань зразки виймали з апаратів, визначали зниження ваги і по ній розраховували середню швидкість корозії. В якості досліджуваних матеріалів: вуглецева сталь (ВСт.3), чавун (СЧ15), хромистий чавун, сталь 45 з легованими алітованими покриттями, леговані сталі. Результатами корозійних випробувань (табл. 7.6) зразків-свідків у випарнику смолоперегінного цеху встановлено, що можлива заміна легованих сталей 15X5М, 08X13, 08X22Н6Т на сталь 20 з алітованими, ванадієвими, титанованими та молібденовими покриттями. У випарнику II

ступеня зразки сталі Ст.3 та інших матеріалів завішували у вхідного патрубку, що подає пари смоли в апарат. Вивчення корозійної активності фракцій смоли показало, що найбільшу агресивність має антраценова фракція. Швидкість корозії сталі зменшується по висоті колони при зменшенні температури, за виключенням нафталінової фракції, де швидкість корозії більша ніж в поглинаючій фракції.

Таблиця 7.6. – Порівняльна агресивність середовищ смолоперегінної дистиляційної колони у випарнику другого ступеня

Матеріал	Швидкість корозії, мм/рік.	
	I випробування	II випробування
ВСТ-3	3,4515	2,7781
15X5M	0,0804	0,0855
Al (сталь 45)	0,0158	0,032
V (сталь 45)	0,0244	0,056
Ti (сталь 45)	0,0164	0,036
Mo (сталь 45)	0,0376	0,084
08X13	0,0110	0,0296
08X22H6T	0,01314	0,0198
12X18H10T	0,00517	0,0074

Вказана закономірність, швидше за все, пов'язана з реакційною здатністю сірчанних з'єднань із збільшенням температури та їх концентрацією у фракціях кам'яно-вугільної смоли. Таким чином, корозійні випробування показали, що при достатньому содовому захисті вплив сірчанних з'єднань на корозійну стійкість більший, ніж мінеральних солей.

Дослідження причин утворення осадів перед грануляцією пеку. У зв'язку із забиванням отворів соплової планки та фільтрів осадами, зменшується об'єм змінного виробництва. В ході дослідження були відібрані проби осадів та проаналізовані на груповий склад (табл. 7.7).

Таблиця 7.7 – Груповий склад осадів [225]

	Осад фільтру перед грануляцією	Осад перед сопловою планкою ротоформера	Пек марки «В»
Вміст нерозчинних в толуолі речовин, %	50	33	не менше 31
Вміст нерозчинних в хіноліні речовин, %	35,4	12,9	не більше 12
Зола, %	2,59	0,25	не більше 0,3

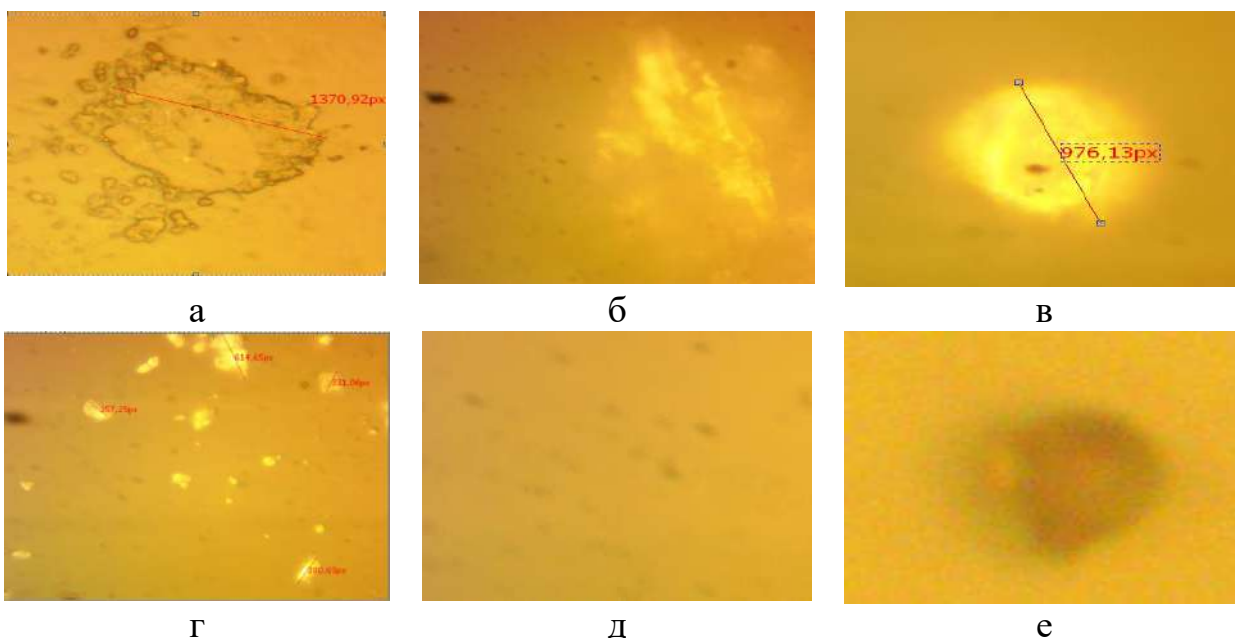
Крім того, відібрані проби були проаналізовані на мікроскопі «Neophot-32» у відбитому світлі, за методикою у відбитих променях (поляризованих). Проведено аналіз (табл. 7.8) мінеральної частини осадів, згідно методики [385, 225].

Таблиця 7.8 – Мінеральні частини осадів [225]

Компонент	До ротоформеру	Після	Зола залізастих вуглів (по складу золи) [380]
Al ₂ O ₃	10,37	9,942	10—20
BaO	0,086	0,090	
CaO	11,7	10,6	<20
Fe ₂ O ₃	17,4	17,5	>20
K ₂ O	0,867	1,00	
MgO	2,58	1,91	
Mn ₃ O ₄	0,371	0,759	
Na ₂ O	5,37	8,32	
P ₂ O ₅	0,444	0,681	
SO ₃	16,7	21,9	
SrO	0,080	0,078	
TiO ₂	0,591	0,647	
SiO ₂	33,418	26,543	30—55

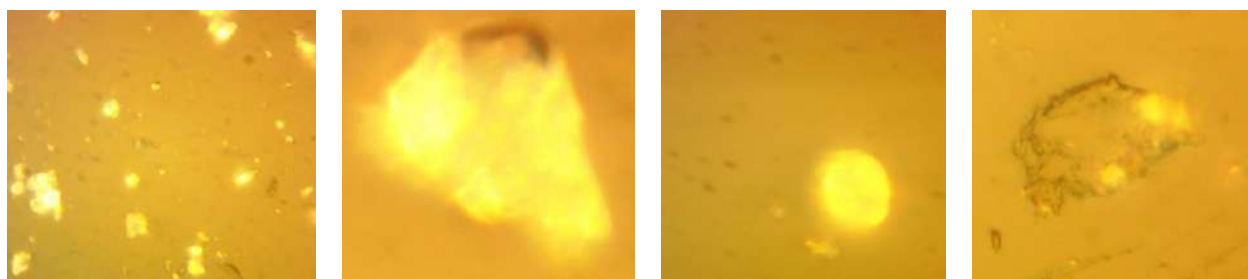
Характеристика осаду фільтру (рис. 7.36) перед грануляцією [225] і осаду перед сопловою планкою ротоформеру (рис. 7.37) [225] свідчить що осад призводить до абразивного зносу технологічного обладнання. Виходячи з приведених результатів аналізу проб встановлено:

1. Вміст нерозчинних в хіноліні та толуолі речовин в пробі осаду фільтру перед грануляцією (35,4 і 50%) свідчить про наявність високопіролізованих часток розміром 27...48 мкм, що утворилися можливо при проходженні смоли через трубчасту піч, або при окисленні в кубі-реакторі (рис. 7.37, а і 7.38, г). Відмічена висока зольність осаду на фільтрі перед грануляцією (2,59%), що викликано адгезією зольних часток на осідах при фільтрації (точки, що світяться, на частці, рис. 7.37).



а – аморфна частка розміром 45×48 мкм з найдрібнішими включеннями золи (осад з фільтру); б – частка золи після озонення осаду; в – мінеральна частка розміром 31 мкм (осад з фільтру); г – мінеральні частки розміром 10...20 мкм (осад з фільтру); д – частка, що містить оксид заліза, 3 мкм (червоний колір; е – нерозчинні в хіноліні речовини (плями на фоні) розміром ~3 мкм в поляризованому світлі)

Рисунок 7.37 – Характеристика осаду фільтру перед грануляцією



а

б

в

г

а – мінеральні частки розміром до 5 мкм; б – мінеральна частка 30 мкм;
в – нерозчинні в хіноліні (плями на полі) розміром до 3 мкм і велика
мінеральна частка 25 мкм; г – аморфна частка розміром 15×27 мкм

Рисунок 7.38 – Характеристика осаду перед сопловою планкою ротоформеру

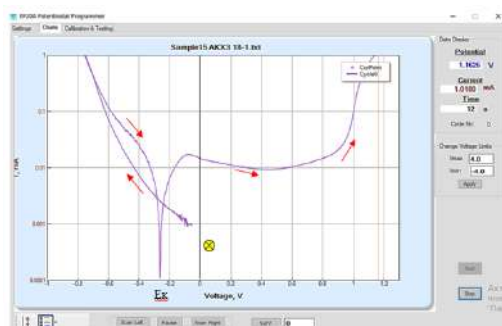
Виявлені зольні частки, що мають правильну загострену форму, розміром 5...30 мкм, які викликають абразивний знос. Проведені дослідження осадів з фільтру перед Леграном показали, що розмір високотермічних часток складав 80...100 мкм. Аналіз результатів випробування матеріалів, встановлених в грануляторі Легран [386] (табл. 7.9) показали високу корозійну стійкість алітованих, ванадієвих та титанових покриттів, отриманих з використанням КНС.

Таблиця 7.9 – Порівняльна стійкість конструкційних матеріалів в грануляторі пеку Легран (сталь 20)

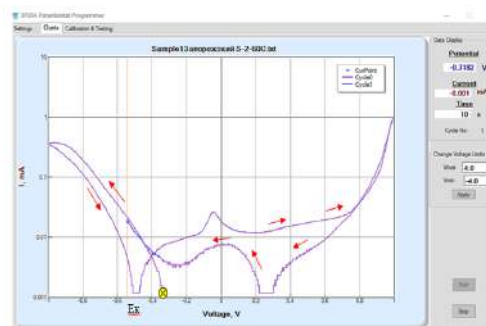
Матеріал	Швидкість корозії, мм/рік	
	I випробування	II випробування
ВСТ-3	1,4215	1,7281
Чавун низьколегований	0,5219	–
15X5M	0,1804	0,1855
Al (сталь 20)	0,0124	0,0112
V (сталь 20)	0,0147	0,0153
Ti (сталь 20)	0,0104	0,0122
Mo (сталь 20)	0,0263	0,0294
12X18H10T	0,0117	0,0174

Дослідження корозійної стійкості матеріалів в технологічних середовищах сульфатного відділення. Проведено відбір проби маткового розчину сульфатного відділення. Вибір цього середовища обумовлений її високою корозійною активністю та схильністю до провокації локальних видів корозійних руйнувань [386]. Склад маткового розчину наступний: сірчана кислота – 3...4% мас.; сульфат амонію – 380...458 г/л; хлориди – 1,8...2,5 г/л; роданід – 0,1...0,3 г/л; піридинові основи – 12...15 г/л. Для моніторингу корозійної активності робочих розчинів використовували лабораторний електро-хімічний вимір корозійної активності, що полягає в знятті потенціостатичних кривих. Корозійну активність визначали електро-хімічним методом [379, 389] на базі потенціостату EP-20A, автоматично керованого програмою за допомогою комп'ютера. Прилад складається з блоку живлення ($\pm 5V$, $+3.3V$), плати з мікроконтролером EFM8LB12F64 (Silicon Labs) з інтегрованим 14 – розрядним аналого–цифровим перетворювачем (ADC), який забезпечує вимір напруження та струмів 16 – розрядним цифроаналоговим перетворювачем (DAC8581), операційними підсилювачами узгодження рівнів, а також адаптера COM – USB. Виміри проводили в скляному трьохелектродному осередку з поділеними електродами при вільному доступі кисню в осередок. Значення на електродних потенціалах вимірювалися відносно насиченого хлорид срібного електроду $E_0 = -0,222$ В. У якості допоміжного електроду використовували платинову пластинку, робочим електродом служив зразок сталі. Струм корозії визначали з аналізу поляризаційних кривих, які передають взаємозв'язок між електродним потенціалом сталевого електроду та щільністю струму розчинення сталі при поляризації від зовнішнього джерела постійного електричного струму. Щільність корозійного струму пропорційна швидкості корозії металу в досліджуваному середовищі, яке визначали екстраполяцією Тафелевських ділянок на отриманих поляризаційних кривих до значення потенціалу вільної корозії [389]. Для визначення відносної корозійної стійкості конструкційних матеріалів використовували метод циклічної

вольтамперометрії [390]. Циклічні вольтамперограми (рис. 7.39–7.40) легованих сталей в технологічних маткових розчинах ПрАТ «Запоріжжкокс» показують, що дані сталі мають високу корозійну стійкість. Початок поляризації для зразків сталі при 30 °С складає -0,1 – -0,05В, при 60 °С – 0,38 – 0 В. Спочатку зразки поляризували в катодну сторону до потенціалу – 1,0 В. Катодні криві поляризації знімали від потенціалу – 1,0 В до потенціалу вільної корозії E_k . Значення потенціалу вільної корозії для сталі Avesta 254SMO при 30°C становить – 0,25В, при 60 °С – - 0,50 В. Для сталі ДКС SAF 2507 при 30°C становить –0,28В, при 60 °С – -0,38 В. Анодні поляризаційні криві знімали від потенціалу вільної корозії до потенціалу 1В.



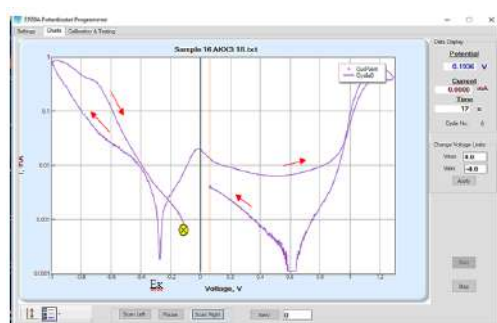
а – при температурі 30 °С



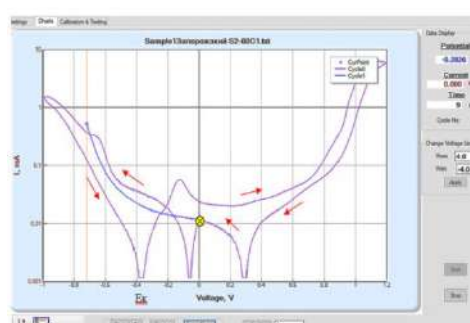
б – при температурі 60 °С

Рисунок 7.39 – Вольтамперограма сталі Avesta 254SMO в технологічному матковому розчині сульфатного відділення ПрАТ "Запоріжжкокс" [225]:

- – напрям поляризації
- ⊗ – початок
- E_k – потенціал вільної корозії



а – при температурі 30 °С



б – при температурі 60 °С

Рисунок 7.40 – Циклічна вольтамперограма сталі ДКС SAF 2507 в технологічному матковому розчині сульфатного відділення ПрАТ «Запоріжжкокс» [225]

Анодні поляризаційні криві мають типовий характер для пасивуючих сталей. Вони мають потенціал максимуму (потенціал Фладе) і подальшу пасивну область та активну область розчинення з пасивного стану. Зворотні анодні поляризаційні криві знімали з потенціалу 1В до потенціалу вільної корозії. Характерною їх ознакою є область переходу в пасивний стан (потенціали 0,4...0,0 В), що свідчить про наявність пасивної захисної плівки на поверхні сталі. Величина щільності току корозії для цих сталей була визначена екстраполяцією Тафелєвських ділянок на отриманих поляризаційних кривих до значення потенціалу вільної корозії (табл. 7.10).

Таблиця 7.10 – Швидкість розчинення сталей у матковому розчині сульфатного відділення

Матеріал	Швидкість корозії, А/см ² .	
	30 °С	60 °С
Al (сталь 45)	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
V (сталь 45)	$7 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Ti (сталь 45)	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Mo (сталь 45)	$9 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$
Avesta 254SMO	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
ДКС SAF 2507	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$

Для визначення відносної корозійної стійкості конструкційних матеріалів використовували метод вольтамперметрії. Вперше отримано вольтамперограми (рис. 7.41–7.42) сталі 45 без покриття та з алітованими покриттями в кислотних розчинах.

Моделювання технологічних умов протікання корозійних процесів в умовах агресивного середовища коксохімічного виробництва здійснювалось на установці в хімічному відділі державного підприємства «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)». З вольтамперограм, приведених вище можна зробити висновок, що захисні покриття гальмують, як анодний, так і катодний процес корозії.

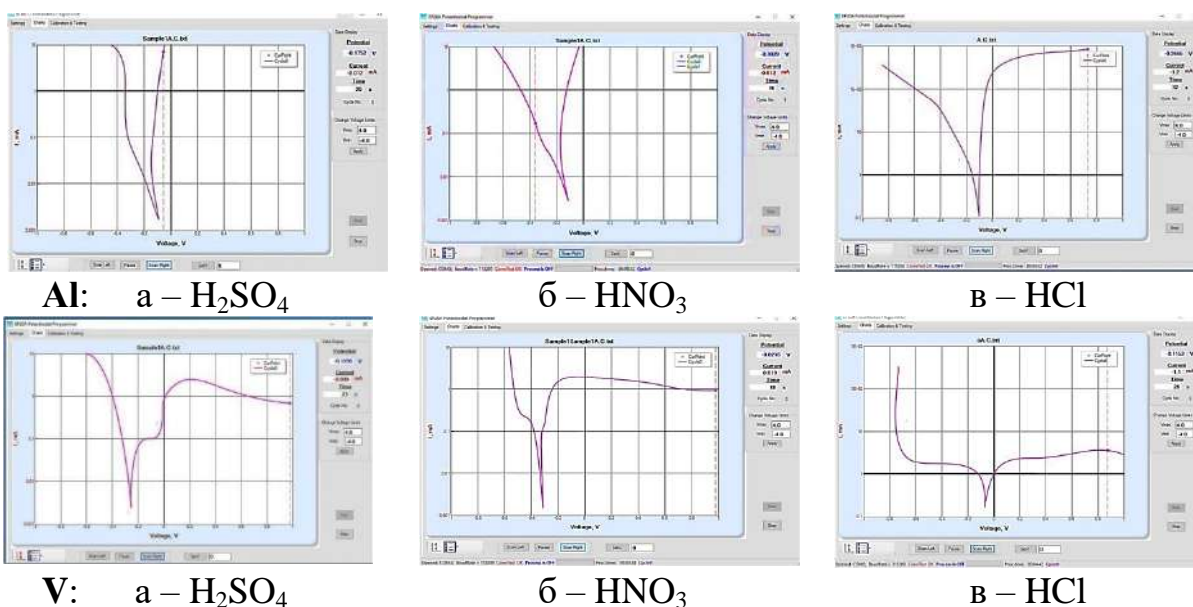


Рисунок 7.41– Вольтамперограми сталі 45 з алітованим і ванадієвим покриттям у 20% водному розчині, при 30°C

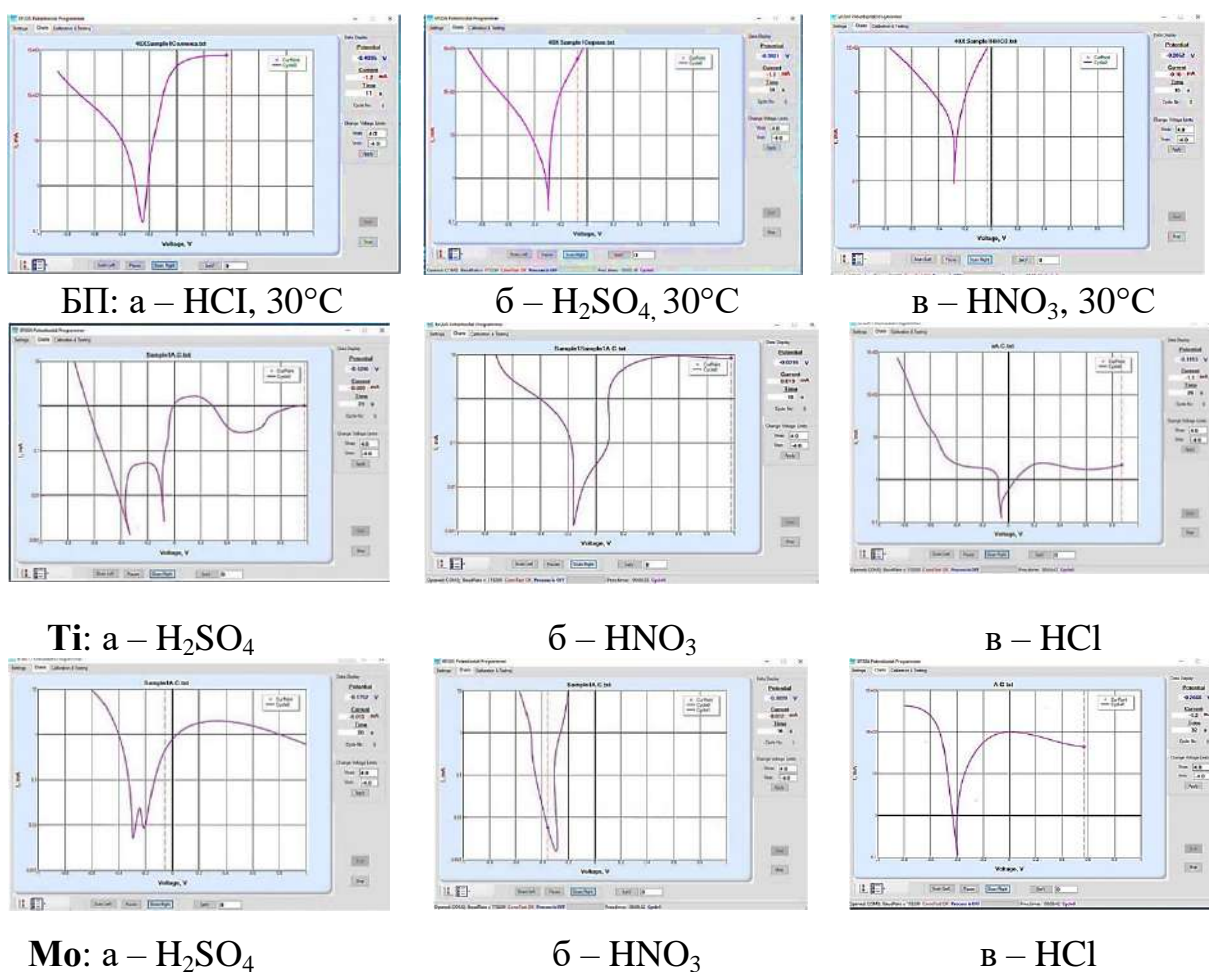


Рисунок 7.42 – Вольтамперограми сталі 20 з титановим і молібденовим покриттями в 20%-водному розчині, при 30°C

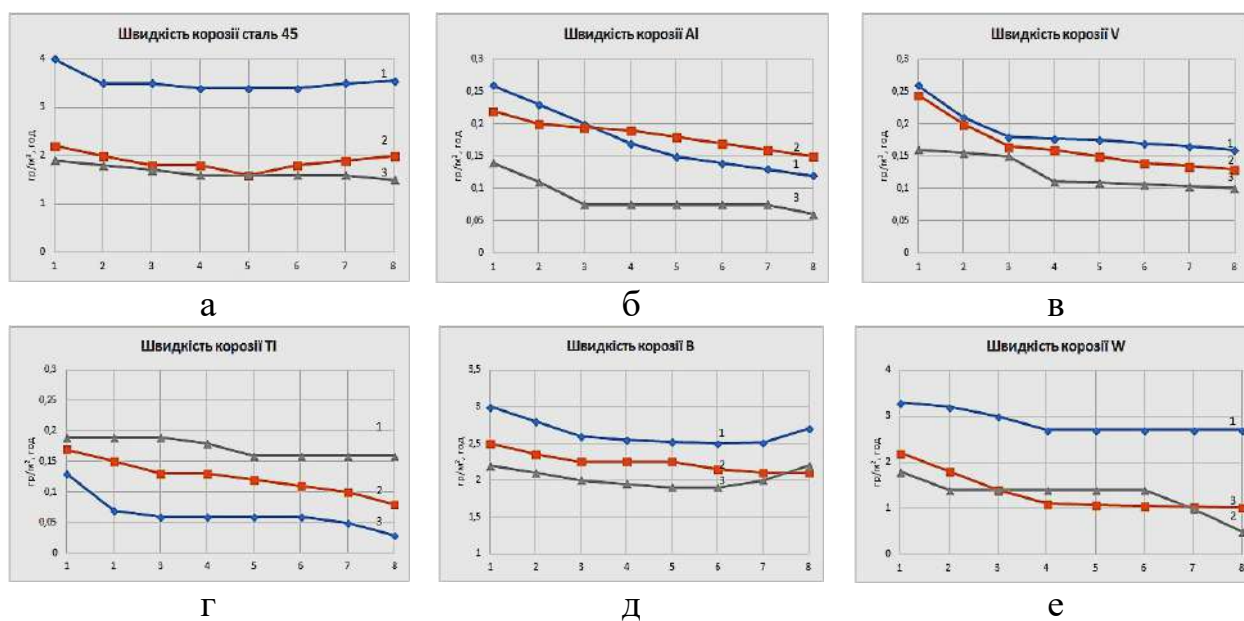
При потенціалі +0,1 вольта спостерігається максимум анодного струму розчинення, який зменшується до потенціалу + 0,8 В і току 0,8 мА/см² (алюмотитанові покриття у 20%-водному розчині сульфатної кислоти). Швидкість корозії (табл. 7.11) у токових одиницях розрахована із вольтамперограм становить $3,7...13,6 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$. Результати швидкості корозії (А/см²) сталі 45 з захисними покриттями в чистих водних розчинах кислот (табл. 7.11) дозволяють стверджувати про підвищення корозійної стійкості сталі 45 з ванадієвими, титановими та алітованими покриттями. Захисна дія покриттів становить 91...99%. Таким чином, дані покриття можуть використовуватися для захисту обладнання в сульфатному відділенні.

Таблиця 7.11 – Швидкість корозії (А/см²) сталі 45 з захисними покриттями в чистих водних розчинах кислот

Матеріал	20% НСІ	20% ННО ₃	20% Н ₂ SO ₄
сталь 20	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-3}$	$68 \cdot 10^{-3}$
сталь 20 (Al)	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
сталь 20 (V)	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$10,4 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$
сталь 20 (Ti)	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
сталь 20 (Mo)	$13,6 \cdot 10^{-5}$	$12,1 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$

Корозійна стійкість покриттів у водних кислотних розчинах. Для підвищення корозійної стійкості необхідне покриття, що містить елементи, які утворюють пасивні плівки [381]. При випробуванні в 20% водяному розчині соляної кислоти кращу стійкість показують алітовані, титанові та вольфрамкові покриття, леговані хромом, що мають показники втрати маси: $32,4 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, $38,8 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$ і $45,5 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$. При випробуванні в 20% водному розчині сірчаної кислоти добру стійкість показують алітовані, титанові та ванадієві покриття, леговані хромом, які мають показники втрати маси: $24,8 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, $28,2 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$ і $30,4 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$. При випробуванні в 20% водяному розчині азотної кислоти найкращу стійкість показують титанові, алітовані та

ванадієві покриття, леговані хромом, показники втрати маси: $54,4 \cdot 10^{-4}$ г/м², $62,7 \cdot 10^{-4}$ г/м² і $92,8 \cdot 10^{-4}$ г/м² для КНС №1 і КНС №2. Отримані залежності (рис. 7.43) швидкості корозії від часу випробування доказують, що в кислотах йде пасивація покриттів на відміну від не захищеної вуглецевої сталі. Найбільш агресивним середовищем з приведених кислот є HNO₃.



а – БП, б – Al, в – V, г – Ti, д – Mo, е – W, ж – W

Рисунок 7.43 – Швидкості корозії сталі 45 з дифузійними покриттями, отриманими в КНС №1 в 20% водних розчинах кислот: криві 1 – HNO₃, 2 – HCl, 3 – H₂SO₄ (дослідження відповідно з ГОСТ 9.908-85)

Захисна дія дослідних покриттів досягає 95,19...97,05% в сульфатній, 92,72...94,34% в азотній і 93,12...95,26% хлоридноводневій кислоті. Отримані результати можна пояснити утворенням на поверхні легованих фаз, що приводить до пасивації поверхні в агресивних середовищах. Вплив електрохімічного гальмування анодного розчинення металів при більш високій концентрації легуючих елементів захисних покриттів, отриманих з використанням КНС, у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах, свідчить про відсутність мікророзтріскування. Встановлені залежності швидкості корозії сталі 45 з захисними покриттями в 20% водних

розчинах кислот: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , які описуються поліномом третього порядку. Так: а – без покриття:

$$y(\text{HNO}_3) = -0,0062x^3 + 0,1142x^2 - 0,6356x + 4,4821$$

$$y(\text{HCl}) = -0,0008x^3 + 0,043x^2 - 0,3587x + 2,5286$$

$$y(\text{H}_2\text{SO}_4) = -0,0028x^3 + 0,0452x^2 - 0,2615x + 2,1357$$

б – алітування:

$$y(\text{HNO}_3) = 0,0024x^2 - 0,0414x + 0,3007$$

$$y(\text{HCl}) = -0,0002x^3 + 0,0029x^2 - 0,0205x + 0,2357$$

$$y(\text{H}_2\text{SO}_4) = -0,001x^3 + 0,0154x^2 - 0,0794x + 0,2075$$

в – ванадіювання:

$$y(\text{HNO}_3) = -0,001x^3 + 0,0166x^2 - 0,0903x + 0,3334$$

$$y(\text{HCl}) = -0,0007x^3 + 0,0123x^2 - 0,0767x + 0,3093$$

$$y(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0004x^3 - 0,0039x^2 - 0,0016x + 0,168$$

г – титанування:

$$y(\text{HNO}_3) = 0,0005x^3 - 0,0069x^2 + 0,019x + 0,1771$$

$$y(\text{HCl}) = -0,0005x^3 + 0,0073x^2 - 0,0402x + 0,2036$$

$$y(\text{H}_2\text{SO}_4) = -0,0015x^3 + 0,0221x^2 - 0,1026x + 0,2079$$

д – молібденування:

$$y(\text{HNO}_3) = -0,0058x^3 + 0,0873x^2 - 0,4188x + 3,0357$$

$$y(\text{HCl}) = -0,0019x^3 + 0,0467x^2 - 0,3324x + 2,2929$$

$$y(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4\text{E-}16x^4 + 0,0015x^3 + 0,0045x^2 - 0,1922x + 1,1786$$

е – борування:

$$y(\text{HNO}_3) = 0,0003x^3 + 0,0231x^2 - 0,2734x + 3,245$$

$$y(\text{HCl}) = 0,0034x^3 - 0,0225x^2 - 0,0462x + 2,2607$$

$$y(\text{H}_2\text{SO}_4) = -0,0021x^3 + 0,0346x^2 - 0,2132x + 2,6679$$

ж – вольфрамування:

$$y(\text{HNO}_3) = 0,001x^3 + 0,009x^2 - 0,242x + 3,5714$$

$$y(\text{HCl}) = -0,0179x^3 + 0,2188x^2 - 0,8466x + 2,4214$$

$$y(\text{H}_2\text{SO}_4) = -0,0051x^3 + 0,1111x^2 - 0,799x + 2,9257$$

Стискаючі залишкові напруження впливають на корозійну поведінку металів [381] внаслідок отримання конструкційним матеріалом додаткової енергії. Рівень залишкових напружень у покриттях, отриманих з використанням КНС вищий у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах. За рахунок цього зменшується ймовірність мікророзтріскування пасивних оксидних плівок, що призводить до підвищення корозійної стійкості. Порівняльний аналіз корозійної стійкості захисних покриттів, отриманих в КНС та в ізотермічних умовах показує, що вони мають втрату ваги в 1,7... 2,1 рази меншу. Одним з головних чинників, що впливає на експлуатаційні характеристики обладнання є його корозійна стійкість в умовах агресивного впливу середовища коксохімічного виробництва.

7.6. Технологія отримання захисних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ

Отримання захисних дифузійних шарів на конструкційних матеріалах здійснювали в циліндричних контейнерах. Необхідні матеріали для процесу насичення наведені в розділі 2. Для приготування насичуючих шихт, потрібне наступне устаткування: дозуюча апаратура, контейнери, змішувачі, устаткування для помелу кінцевого продукту. Технологія підготовки поверхні визначається складом матеріалу основи, конфігурацією деталі, її габаритами. Проте, у будь-якому разі поверхня передусім має бути хімічно та механічно чистою, тобто не містити сторонніх включень, окислених або забруднених ділянок, дефектів у вигляді тріщин і раковин. Поверхня має бути досить гладкою, оскільки покриття в точності відтворює рельєф поверхні. Металеві поверхні перед нанесенням захисних покриттів знежирювали у 20% розчині соди у воді при 40...50 °С або ацетоном, а потім промивали проточною водою, і висушували при температурі порядку 100 °С. Технологічний процес (рис. 7.44) отримання дифузійних шарів з КНС починається з дозування та перемішування порошоків. Ця операція здійснюється у двошнековому герметичному змішувачі СМ-100. Як показує

хімічний аналіз, рівномірне перемішування компонентів шихти досягається протягом 2 годин. Перед змішуванням суміші порошки просушуються при температурі 60...100 °С на протязі 1...2 годин. Ретельно перемішана реакційна КНС-шихта завантажується в контейнер на пористу решітку. Створення захисної атмосфери в режимі теплового самозаймання проходить шляхом подачі аргону у верхню частину контейнера. Насипна щільність суміші становить 1000...1200 кг/м³. Згідно проведених досліджень, які враховують масштабні параметри, в експериментах були дотримані співвідношення маси шихти до маси деталей ($m_{ш.} / m_{д.}$), яке дорівнювало – трьом, при параметрі $A=1,85$ (враховує розмір контейнера та розмір деталей). При проведенні процесу в режимі теплового самозаймання, ініціювання реакції здійснюється шляхом попереднього нагрівання до температури початку самозаймання (швидкість нагрівання – 0,5 °С/с). Температури КНС-шихти контролюється вольфрам-ренієвою термопарою в захисному чохлі, яка знаходилася безпосередньо в КНС-шихті. Для отримання покриттів в ізотермічних умовах використовувалась установка, наведена на рисунку 2.1 згідно методики проведення ізотермічних процесів ХТО, яка запропонована Ворошніним Л.Г. [6]. Експерименти проводяться способом герметизації контейнера без застосування плавкого затвора. В контейнер поміщається ущільненим шаром суміш товщиною 20...30 мм. Потім укладають шар деталей, або зразків так, щоб відстань до стінок контейнера та між деталями була не менше 15...20 мм. Деталі засипаються реакційною сумішшю, яка потім ущільнюється. Відстань між шарами деталей повинна бути не менше 20 мм, а від верхнього краю до кромки тигля – не менша 50 мм. На поверхню порошкової суміші укладається сталева захисна пластина. На поверхню пластини засипають шар карбиду кремнію товщиною 10...30 мм. Пластина запобігає змішуванню порошків у контейнері з карбідом кремнію (SiC). Карбід кремнію використо-вується багаторазово – це значно спрощує технологію ХТО в ізотермічних умовах. Аналогічний порядок завантаження зразків і деталей використо-вується при проведенні процесу.

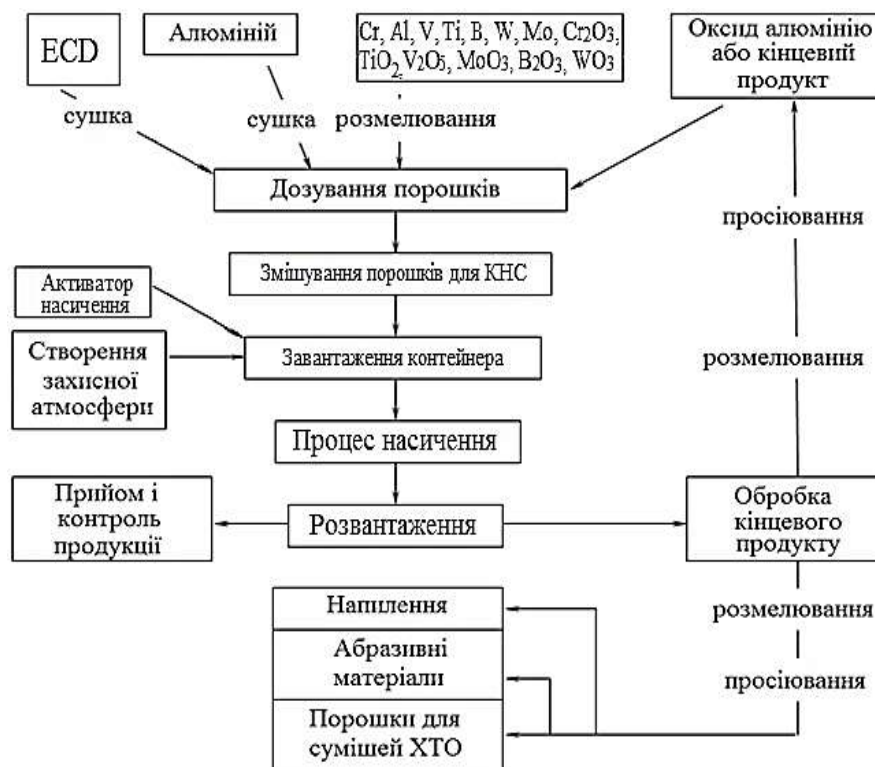


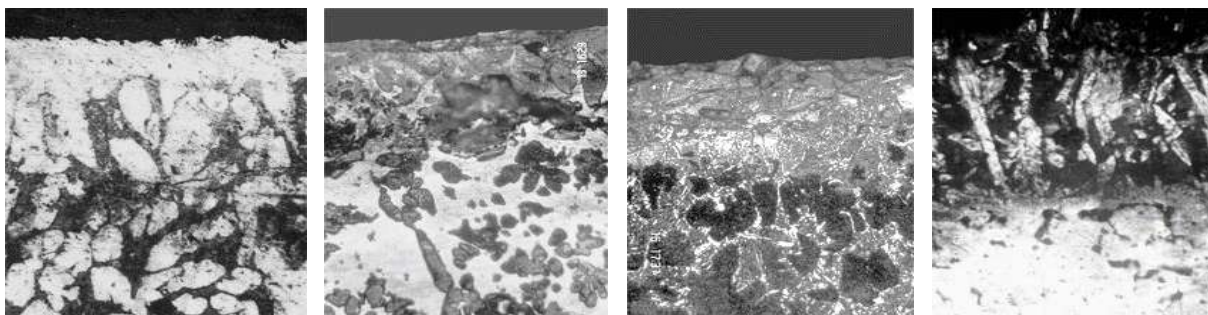
Рисунок 7.44 – Схема ефективного маловідходного технологічного процесу отримання захисних дифузійних шарів з використанням КНС

Режими обробки у ізотермічних умовах: для процесів алітування, борування – температура обробки 1000 °С, тривалість обробки 4 години; для процесів титанування, ванадіювання, молібденування – температура обробки 1100 °С, тривалість обробки 4 години; для процесів вольфрамунування – температура обробки 1200 °С, тривалість обробки 4 години. Змішування компонентів шихти при отриманні захисних дифузійних шарів з використанням КНС проводим по системі ступіневого змішування з поетапним поданням. Спочатку змішується оксид хрому (III) і алюміній у фарфоровому млині під витяжною вентиляцією. Потім, в окремій фарфоровій ємності, змішується двоокис алюмінію (КП), алюміній, ванадій, титан, молібден, бор, вольфрам. Вміст з різних фарфорових ємностей поступає на установку кульових млинів, куди окремо вводиться газотранспортний агент. Перемішування порошків здійснюється у двошнековому герметичному змішувачі СМ-100. Як показує хімічний аналіз, рівномірне перемішування компонентів шихти досягається протягом 3 годин. Процес насичення з

використанням КНС здійснюється в контейнері відкритого типу. Завантаження та вивантаження млина проводять під витяжною парасолькою. Не допускається зберігання шихти з йодом на повітрі після змішування впродовж більш ніж 1 година. Сітка № 2 у формі кошику, сита з сіток 0,63; 0,5; 0,4. Завантаження контейнера проводять в такій послідовності: на грати контейнера засипають рівним шаром "підсипку" - кінцевий продукт (фракція 1; 0,5) мм, завтовшки 20...30 мм. На "підсипку" засипають шар шихти 10...20 мм і укладають деталі. Відстань між деталями має бути не менше (10...15 мм). Вироби засипають шаром суміші 10...15 мм і далі укладають другий ряд деталей. Верхній шар суміші повинен перевищувати торець деталей на 40...50 мм. В процесі завантаження контейнера необхідно здійснювати його продування аргоном з швидкістю 0,1...0,2 л/хв. Для контролю процесу насичення одночасно з деталями закладають по 3 зразки – свідка, виготовлені з того ж матеріалу, що і деталі. Контейнер закривають кришкою, і опускають в отвір термопару. Підготовка та проведення насичення складається з наступних операцій: завантажуються шихта, відстань між шаром деталей становить $5 \cdot 10^2$ м. Ретельно перемішана шихта засипається в контейнер. Для запобігання змішування порошоків при використанні карбиду кремнію, зверху встановлювалась сталева пластина. Створення захисної атмосфери в режимі теплового самозаймання проходить шляхом подачі аргону у верхню частину контейнера. Насипна щільність суміші становить 1000...1200 кг/м³. Завантаження контейнера проводиться в такій послідовності: на днище контейнера засипається рівним шаром «підсипка» – баластна добавка (Al₂O₃) (фракція 1; 0,5 мм) товщиною 25...30 мм. На «підсипку» засипається шар шихти 15...20 мм і укладається деталі. Відстань між деталями 10...15 мм. Вироби засипаються шаром шихти 10...15 мм і далі укладаються другий ряд деталей. Верхній шар шихти має перевищувати торець деталей на 40...50 мм. Після цього підсипається баластова добавка товщиною з діаметр контейнера. У процесі завантаження контейнера необхідно здійснювати його продувку аргоном зі швидкістю 0,1...0,2 л/хв. Для контролю процесу отримання

захисних покриттів одночасно з деталями закладається по 3 зразка–свідка, виготовленого з того ж конструкційного матеріалу, що й деталі. Підготовлений контейнер завантажується в піч і здійснюється нагрівання. При температурі 400...600 °С починається процес теплового самозаймання, в результаті якого відбувається швидкий підйом температури до 900...1100 °С. При досягненні заданої температури проводиться витримка при температурі 900...1050 °С для сталі та ВВКМ (час витримки складає 1...,5 години). А для латуні температура процесу становила 700...800 °С, час витримки 1...2,5 години. По закінченні проведення ECD-процесу контейнер вивантажується з печі і охолоджується до кімнатної температури. Після остигання та розвантаження контейнера відбувається обробка кінцевого продукту, який після розмелення та просіювання можна використовувати для плазмового напилювання у якості абразивного матеріалу, а також як баластову добавку при формуванні КНС.

Розроблена технологія подальшої обробки тиском захисних покриттів на основі бронзи, титану та алюмінію, оскільки останнє, згідно з даними роботи [321] відрізняється високою стійкістю проти дії кисню, морської води, розчинів кислот і так далі, утворюючи при окисленні склообразні, міцно утримуючі поверхневі окисні плівки. Для насичення були обрані широко вживані в промисловому авіа- і суднобудуванні мідні сплави марки БрАЖ 9-4-1, БрАЖМц 10-3-1,5, ЛКС 80-3-3, ЛМцЖ 55-4-1, такі, що істотно розрізняються по фазовому складу. Обробку мідних сплавів в режимі теплового самозаймання проводили за вище вказаною технологічною схемою. Товщина покриття складає від 15 до 70 мкм. Мікроструктури багатокомпонентних алітованих покриттів (рис. 7.45) характеризуються малою пористістю (1...1,2%) і високою адгезією (3,2...4,6 МПа). Наступним етапом досліджень було визначення оптимальних режимів обтиснень зразків з отриманими багатокомпонентними захисними покриттями.



а – ЛМцЖ–55–4–1; б – БрАЖМц–10–3–1,5; в – БрАЖ–9–4–1; г – БрАЖ–9–4–1

Рисунок 7.45 – Мікроструктури багатокомпонентних покриттів, отриманих з використанням КНС на сплавах міді, $\times 100$

Основна особливість процесу холодного прокатування заготовель мідних сплавів, з дифузійними багатокомпонентними захисними покриттями, полягає в істотній пошаровій анізотропії механічних властивостей та у високій міцності з'єднання шарів, що підвищує рівень взаємного впливу компонентів, які деформуються, і що впритул наближає величину коефіцієнту міжшарового тертя до теоретичного максимуму (по суті, в даному випадку, міжшарове тертя є міжзерене тертя). Спочатку міцність з'єднання покриття і основи виключає розшарування заготовки в процесі деформації і незалежну (виборчу) деформацію шарів при будь-яких ступенях обтиснення. Значна відмінність в механічних властивостях шарів обумовлює нерівномірну деформацію двошарової заготовки. Нерівномірна деформація приводить до фрагментації малопластичного покриття при певному обтисненні [321]. Встановлено, що фрагментація відбувається по різних механізмах: з тріщиноутворенням і без. У першому випадку при деякому обтисненні у покритті з'являються поперечні тріщини, при продовженні деформації тріщини розвиваються та проходять крізь усе покриття, розриви, що утворились в покритті, починають заповнюватися пластичнішим металом основи. У другому випадку поверхня прокатуваного зразка на протязі деформації залишається гладкою (тріщини не утворюються), але покриття менш тонкі, в них нерівномірно утворюються локальні зменшення товщини захисного шару, по якому при продовженні деформації утворюються

розриви. Зрештою зразки з покриттями, що руйнуються по різних механізмах, набувають аналогічного виду: смуга з вкатаними фрагментами багатокомпонентних захисних шарів. Слід зазначити, що навіть при подрібненні не втрачають цінності, оскільки за рахунок багатокомпонентних захисних шарів фрагментів зносостійкість композиту залишається більш високою, ніж у незахищеній основі. Проте в роботі стояло завдання отримання зміцненого (наклепаного) композиту з суцільним покриттям. Тріщини в покритті починають з'являтися вже після перших проходів (обтиснення 15...20%), тому подальші дослідження проводили на більш пластичних матеріалах підкладки ЛКС-80-3-3. В ході експерименту варіювались ступінь сумарного обтиснення (до 80%), дробова деформації та відношення товщини шарів. Пошарову нерівномірність деформації прокатаних зразків досліджували на подовжніх мікрошліфах. На базі у 6...10 мм з кроком 0,1 мм замірялась товщина захисного шару, таким чином, для зразків, прокатаних з різними обтисненнями, отримували профілі міжшарової межі. Профіль міжшарової межі образу з багатокомпонентним покриттям (рис. 7.46) дозволяє припустити, що формозміна захисного покриття в основному відбувається не під дією стискаючих сил з боку валків, а під дією розтягуючих сил з боку основи, що подовжується [315]. Низька пластичність захисного шару, що розтягується, призводить до появи вже згаданих локальних стоншувань, аналогічних за своєю природою "шийкам", що з'являються на останній стадії розтягування циліндричних зразків при класичних випробуваннях на розривній машині.

Середню деформацію інтерметалідного шару [315] оцінювали з урахуванням товщини шару:

$$\varepsilon_h = h_0 - h_{cp}^* \quad (7.63)$$

$$h_{cp}^* = \frac{\sum_{i=1}^n h_i w_i}{\sum_{i=1}^n w_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{h_i^2}{h_{cp}}}{n} \quad (7.64)$$

де h_0 – товщина захисного шару до деформації;

h_i – товщина захисного шару після деформації i -того вимірювання;

h_{cp} – середнє арифметичне вимірів товщини захисного шару;

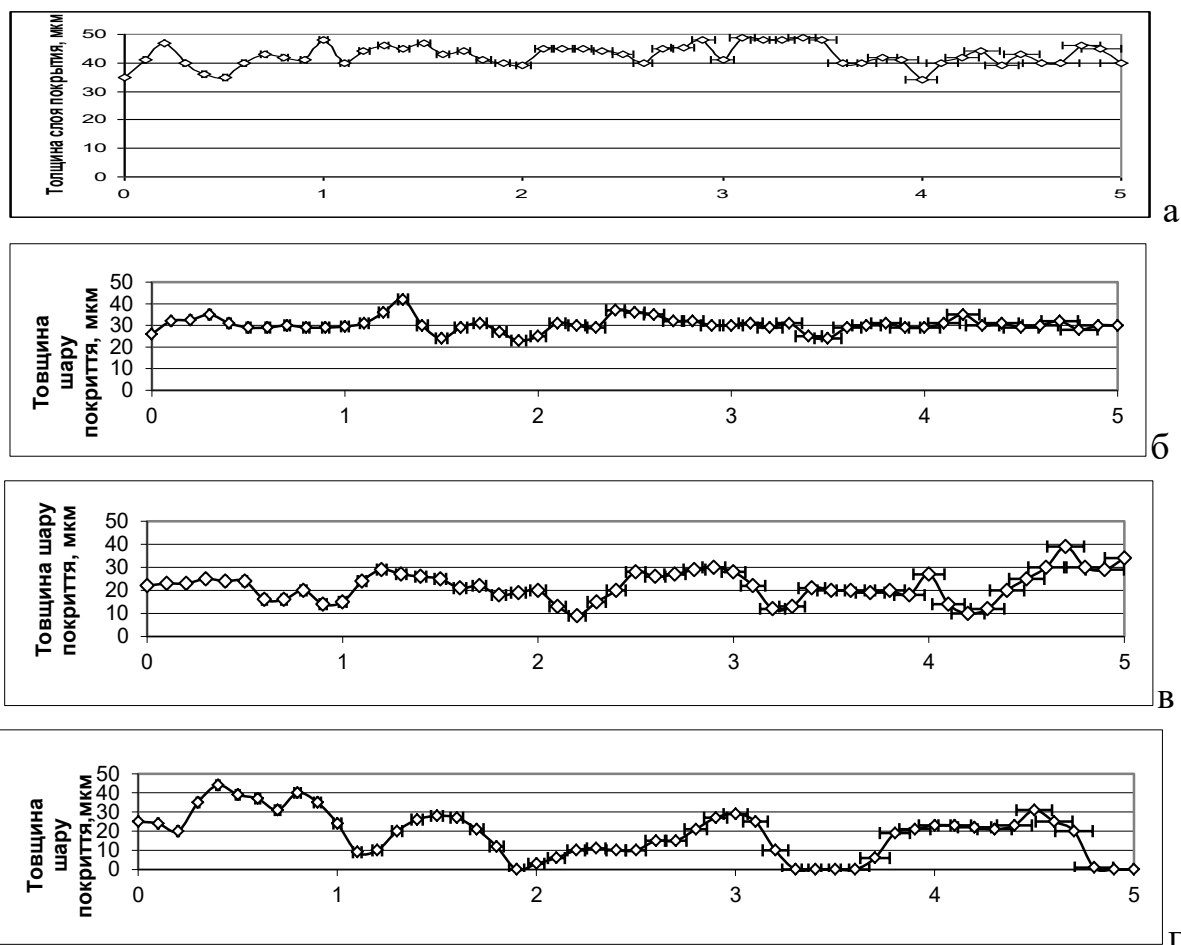
h_{cp}^* – середня скоректована товщина захисного шару;

n – кількість вимірів.

$$S = \frac{\varepsilon_h^T}{\varepsilon_h^M} \quad (7.65)$$

де ε_h^T – обтиснення твердого (захисного) шару;

ε_h^M – обтиснення м'якого шару матеріалу.

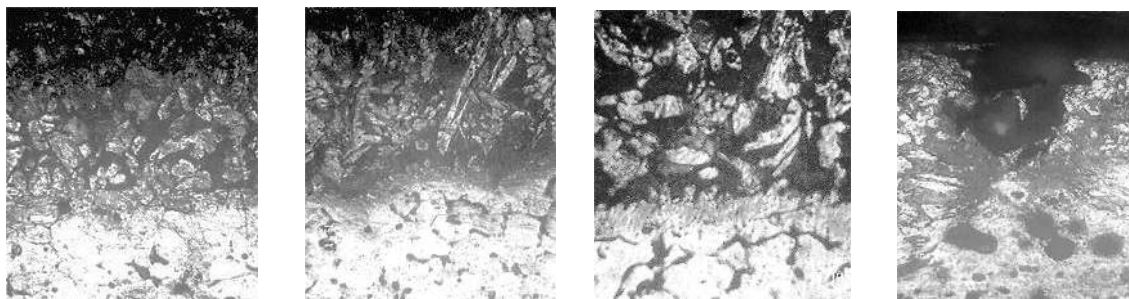


а – $\varepsilon = 0,2$; б – $\varepsilon = 0,4$; в – $\varepsilon = 0,6$; г – $\varepsilon = 0,8$

Рисунок 7.46 – Профіль міжшарової межі образу з багатокомпонентним покриттям завтовшки 50 мкм прокатаного з обтисканнями

Мікроструктури захистних покриттів на латуні ЛКС-80-3-3, отримані після прокатки з різними обтисненнями (рис. 7.47) свідчать про зміцнення поверхні. Чим ближче значення S до одиниці, тим рівномірніше розподіля-

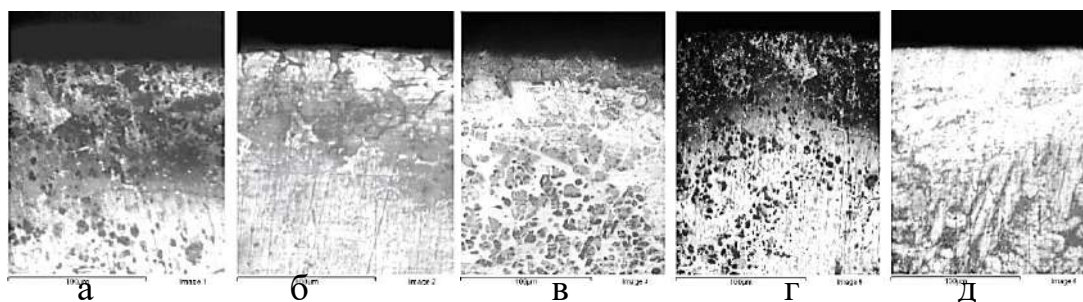
ються висотні деформації між шарами. У нашому випадку S завжди менше одиниці (близько 0,7...0,8 до фрагментації покриття і 3,5 – після), тобто обтиснення захисного шару менше обтиснення основи; при цьому зв'язок на межі покриття – основа виключає істотну різницю у подовженнях шарів.



а – $\varepsilon = 0,2$; б – $\varepsilon = 0,4$; в – $\varepsilon = 0,6$; г – $\varepsilon = 0,8$

Рисунок 7.47 – Мікроструктури захисних покриттів на латуні ЛКС-80-3-3, отримані після прокатки з різними обтисненнями, $\times 100$

Мікроструктури алітованих захисних покриттів (рис. 7.48) на мідних сплавах мають [343] рівномірних характер і досягають 100 мкм. Одним з найважливіших показників є максимальна ступінь обтиснення [321], що не супроводжується фрагментацією покриття.



а – БрАД 9-4-1, б – БрОФ 10-1, в – ЛМцЖ 52-4-1, г – ЛМцЖ 55-3-1
д – БрАЖМц 10-3-1

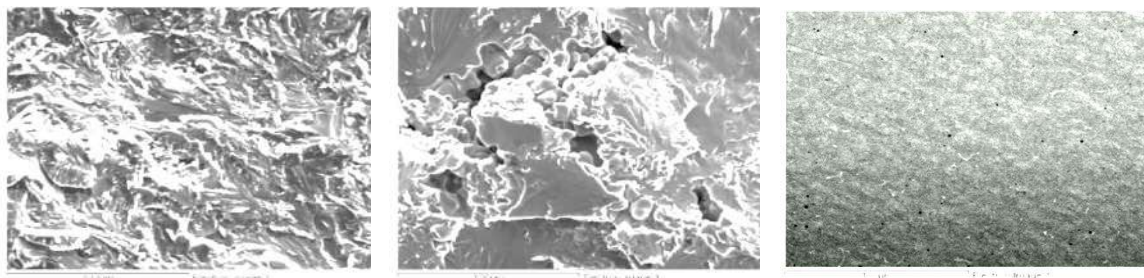
Рисунок 7.48 – Мікроструктури алітованих захисних покриттів на мідних сплавах, отриманих з використанням КНС №1

З'ясовано, що ця величина сильно залежить від початкового співвідношення товщини шарів в заготівлі та від деформації. Фрагментація покриття з'являється від кромки смуги та починається тим раніше (при

меншому обтисненні), чим тонше покриття (при постійній товщині заготівлі), і чим більше обтиснення за один прохід (чим менше дробова деформація). Для заготівель з покриттями завтовшки від 40 мкм і вище (при постійній товщині заготівлі 5 мм) були підібрані режими холодної деформації, що дозволяють уникнути фрагментації покриття при сумарних обтисненнях аж до 80% (подальша холодна деформація заготівель не призводить до значного зміцнення основи і тому недоцільна). Обробка сплавів міді з використанням КНС сприяє їх зміцненню. Запропонований метод зміцнення сприяє значному підвищенню зносостійкості мідних сплавів в умовах сухого тертя. У зміцненому шарі утворюються залишкові напруження стискання. При цьому поверхнева твердість мідних сплавів збільшується до 10000...12000 МПа. Висока міцність зчеплення дифузійних покриттів з основою дозволяє проводити холодну деформацію заготівель з покриттями без ризику їх розшарування. Нерівномірність деформації в анізотропних заготівлях в певних межах управляється режимом деформації та конфігурацією заготівлі. Відповідно підбором режимів можна локалізувати негативні наслідки нерівномірної деформації, у тому числі уникнути фрагментації покриття навіть при великих ступенях деформації. В процесі деформування конструкційних матеріалів з захисними покриттями, отриманими з використанням КНС, в осесиметричному об'ємі, що деформується, виділяємо чотири блоки: продукт ЕСД 1, центральний 2 і два кільцевих 3, 4 блоки оболонки.

Дослідження процесу пресування продуктів синтезу системи $Ti-Al$ показало, що ймовірно, характер ущільнення матеріалу обумовлений існуванням рідкої фази в зразку, оскільки основною відмінністю перебігу процесу синтезу в розглянутих вище складах є те, що горіння системи $Ti-Al$ відбувається без утворення рідкої фази [329]. Мікроструктура отриманого інтерметаліду системи Ti_3Al має характерну пластинчасту структуру [321, 379]. При незначному ущільненні структура інтерметаліду має характерну пористу структуру (рис. 7.49). Збільшення здатності насичуючої суміші, при формуванні покриттів на БрХ 08, ЛМЦЖ-55-3-1,5, може приводити до

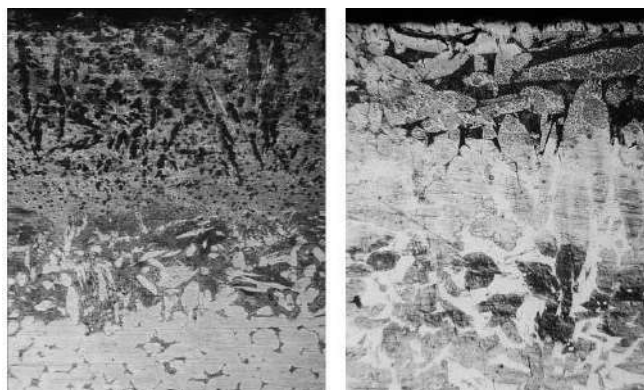
утворення пористості [369]. Оптимальний вміст титановмісної речовини та активатору в суміші, що приводять до формування пористості, не перешкоджає масопереносу та залежить від багатьох чинників і в кожному випадку підбирається експериментально. Формування пористості можна уникнути, якщо плавлення відбувається в глибині шару або розплавлені області утворюватимуть вкраплення в навколишній кристалічній матриці. Корисна характеристика процесу – це темп охолодження КНС-продуктів.



а – 25 тон, б – 75 тон в – TiAl

Рисунок 7.49 – Мікроструктура (на зламі) зкомпактованого TiAl, отриманого при стисканні та інтерметалідного Ti_3Al сплаву (в) x200

Він може бути як дуже великим ($10^3 \dots 10^4$ град/сек, гартування), так і дуже малим ($10^{-3} \dots 10^{-4}$ град/с, охолодження впродовж декількох діб). Регулюючи темп охолодження, можна змінити структуру і відповідно, властивості продуктів, отримувати матеріали з унікальними характеристиками. Мікроструктура зміцнених шарів залежить від умов обробки та складу мідного сплаву. У структурі шару на БрХ 08 на поверхні спостерігається фаза α -Ti завтовшки 15...20 мкм з мікротвердістю 6223 Н/мм². Основна частина зміцненого шару з фазою TiCu завтовшки 30...50 мкм має твердість 4565 Н/мм². У латуні ЛМцЖ-55-3-1,5 (рис. 7.50, б) верхня зона з високою концентрацією титану має товщину 20...35 мкм, а товщина підшару з нижчою концентрацією титану – 55...70 мкм. Мікротвердість Н₂₀ поверхневого шару [369] дорівнювала 5664 Н/мм², підшару 4518 Н/мм², тоді як для основного металу вона складала тільки 1127 Н/мм². Фазовий аналіз зразків виявив наявність в дифузійній зоні фаз α -Ti, TiCu, Ti_2Cu_3 .



a – БрХ 08 *б* – ЛМцЖ–55–3–1,5, *x* 100

Рисунок 7.50 – Мікроструктури зміцнених мідних сплавів

7.7 Промислова апробація та практична цінних отриманих результатів

Отримані наукові результати дозволили розробити раціональний маловідходний технологічний процес (рис. 7.44) формування захисних покриттів на конструкційних матеріалах, що дозволяє використовувати відпрацьовану шихту, у якості: баластового наповнювача для КНС–шихт, абразивного матеріалу для шліфування, порошкового матеріалу для напилення. Розроблена технологія отримання матеріалів з використанням КНС пройшла апробацію в умовах ПрАТ «Южкокс» (рис. 7.51 – 7.53). Обробку проводили при температурі 900 ... 1050 °С на протязі 2 ... 5 годин в КНС №1. Покриття наносили на ковпачки бензольної та сірко-вуглецевої колони, форсунки колектору вежі гасіння, форсунки бензольного скрубера та форсунки скрубера уловлювання сірководню (діаметром 4...6 мм) цеху уловлювання, у відділеннях конденсації, сульфатного та бензольного відділення, ректифікації сирого бензолу. Кислотність маточного розчину підтримується постійною в межах 4...5 %, температура ванни сатуратора 55...60 °С. У бензольно-скрубєрному відділенні форсунки встановлені при очищенні коксового газу від бензольних вуглеводородів та нафталіну.

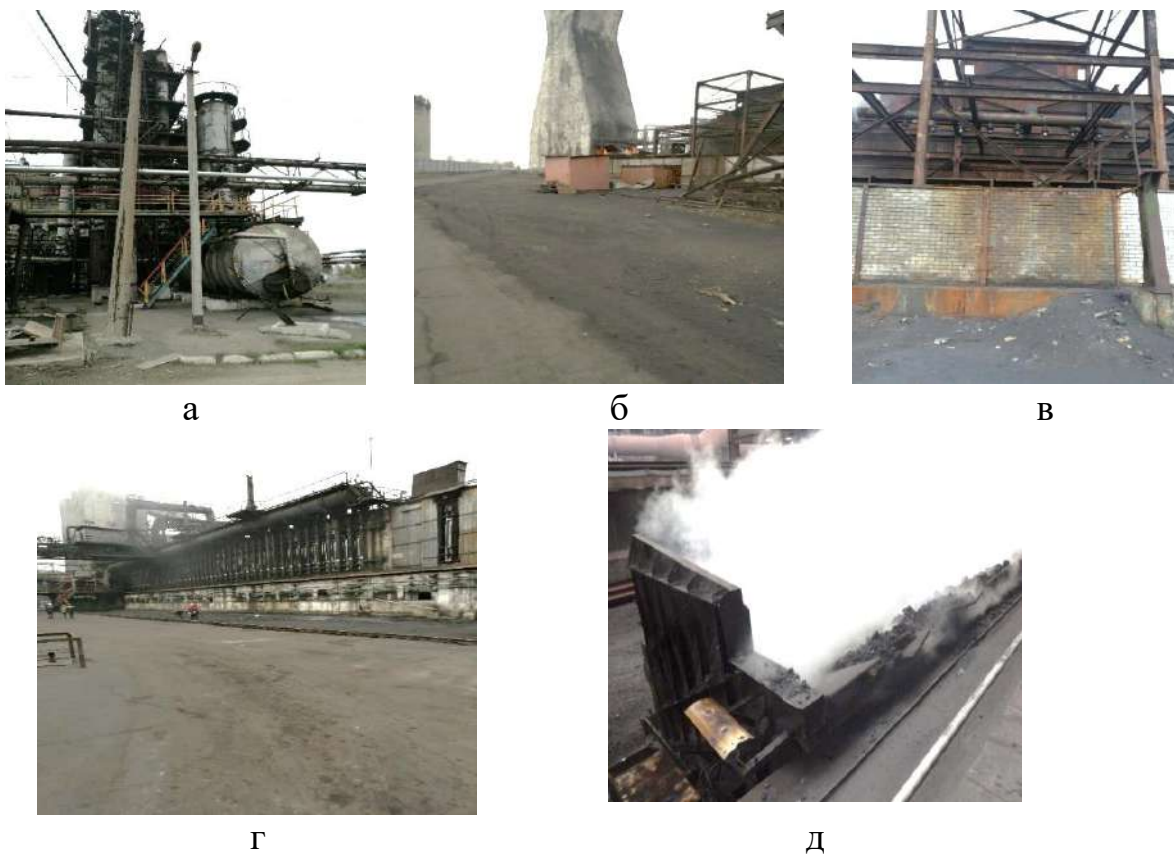


а – деталі форсунки центрифуги після зміцнення титановим покриттям;
 б – центрифуга цеху уловлювання (сульфатне відділення); в – ковпачки тарілки ректифікаційної колони; г – ковпачок тарілки з барботажними отворами після обробки в КНС; д – форсунки колектору вежі гасіння після обробки в КНС; е – гасильний вагон після використання, ж – плита гасильного вагону без покриття (після застосування); з – плита з легованим алітованим покриттям (після застосування)

Рисунок 7.51 – Апробація результатів досліджень в умовах ПрАТ «Южжокс»

Процес базується на фізичній особливості парів бензолу коксовугільним мастилом і здійснюється шляхом прямого контактування газу та мастила в режимі протитоку в насадкових абсорберах.

Наукові результати також були використані і для підвищення корозійної стійкості ковпачків бензольної та сірковуглецевої колони, форсунок колектору вежі гасіння, форсунки бензольного скрубера та форсунки скрубера уловлювання сірководню (діаметром 4...6 мм) цеху уловлювання, у відділеннях конденсації, сульфатного та бензольного відділення, ректифікації сирого бензолу.



а – ректифікаційна колона, б – загальний вид вежі гасіння,

в – колектор форсунок вежі гасіння коксової батареї №7, г – коксова батарея №7, д – технологічний процес гасіння коксу

Рисунок 7.52 – Досліджувальне технологічне обладнання ПрАТ «Южжкокс»

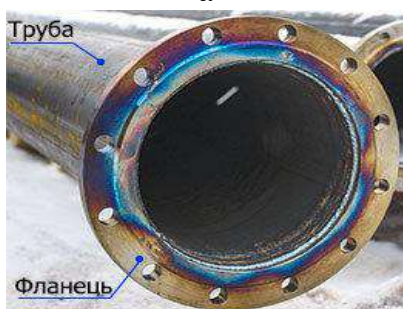
За даними стендових випробувань стійкість деталей по запропонованій технології підвищилась у 1,7...2,2 рази, річний економічний ефект склав 1270 тис. грн. В умовах підприємства ПрАТ «Полтавський ГЗК» (рис. 7.53) розроблено технологію отримання корозійностійких покриттів для деталей технологічного та гірничого обладнання, трубопроводів (фланців, фланцевих з'єднань, заглушок). Очікуваний економічний ефект від впровадження отриманих результатів досліджень складає 320 тис. грн. Розроблено технологію отримання зносо-корозійностійких покриттів для деталей ТОВ «Придніпровський механічний завод» і ТОВ «Верхньодніпровський авторемонтний завод».



а



б



в



г

а – загальний вид кар'єру Полтавського ГЗК, б – фланець, зміцнений за технологією КНС, в – трубопровід з фланцевим з'єднанням, г – заглушка

Рисунок 7.53 – Апробація результатів досліджень в умовах ПрАТ «Полтавський ГЗК»

Очікуваний річний економічний ефект складає 470 тис. грн. На підставі проведених в дисертації досліджень та розроблених технологічних процесів формування захисних покриттів з використанням КНС отримані патенти України [337] [355] [344] [348].

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 7

1. Запропоновано новий комплексний підхід дослідження мікротвердості з використанням геометричної інтерпретації у вигляді трикутника, що складається з основних елементів при насиченні в КНС. Виділено області з різним значенням мікротвердості, які задаються співвідношенням основних насичуючих компонентів, таких як ЕСД, ГТА та насичуючий елемент.

2. Дослідження розподілу залишкових напружень по товщині захисного покриття, які мають стискаючі напруження та описуються поліномом четвертого порядку. У порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах у відновлених шихтах, вони більші на 17...22%, що може пояснюватись більш високою концентрацією легуючих елементів в покриттях, отриманих з використанням КНС та їх проникненням в конструкційний матеріал на більшу глибину.

3. Результати досліджень міцності зчеплення дифузійних покриттів, отриманих в розроблених КНС і отриманих в ізотермічних умовах у відновлених шихтах дозволили доказати, що найбільш висока міцність зчеплення отримана у алітованих і молібденових покриттів. Адгезія на сталі 45 зростає від 5,8...6,1 МПа (алітування) до 6,5...6,6 МПа (молібденування), міцність зчеплення зростає у 1,15...1,20 рази. Отримані результати корелюють з показником сумарного балу крихкого руйнування, який у ізотермічних покриттів більше на 20...30%. Це можна пояснити більшим часом термічної обробки деталі, при отриманні покриттів в ізотермічних умовах, коли значно зростає зерно. При обробці з використанням КНС вона не перевищує 2 години, тоді як для отримання подібних товщин в ізотермічних умовах потрібно часу у 1,5...1,7 рази більше.

4. Встановлено залежності зносостійкості при випробуваннях в умовах тертя-ковзання та ударно-динамічного навантаження отриманих дифузійних покриттів в КНС №1 і КНС №2, які описуються поліномом п'ятого порядку в залежності від часу випробувань. Найкращі показники мають ванадієві, титанові, боровані та алітованні покриття, величина зносу яких (Δl) відповідно становить, g/m^2 : $30 \cdot 10^{-4}$, $40 \cdot 10^{-4}$, $60 \cdot 10^{-4}$, $70 \cdot 10^{-4}$, $90 \cdot 10^{-4}$, $95 \cdot 10^{-4}$, $110 \cdot 10^{-4}$ g/m^2 і $115 \cdot 10^{-4}$. Їх зносостійкість у 1,15...1,4 рази вища, ніж у покриттів, отриманих при ізотермічних умовах у відновлених шихтах, що пояснюється більш високими значеннями їхньої мікротвердості. Встановлені залежності зносостійкості, при випробуванні на машині тертя МТ-5, отриманих дифузійних покриттів в КНС №1 і КНС №2, які описуються

поліномом п'ятого порядку. Доказано, що найкращу зносостійкість мають молібденові, алітовані, боровані та титанові покриття, леговані хромом при алітуванні та алюмінієм і хромом в інших покриттях. Так, при випробуваннях на машині МТ–5 молібденові покриття, леговані хромом і алюмінієм мають величину зносу $\Delta I = 12...15 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, алітовані $\Delta I = 18...20 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, боровані $\Delta I = 30 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$, титанові $\Delta I = 38...40 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$. Їх зносостійкість у 1,2...1,3 рази вища, ніж у покриттів, отриманих при ізотермічних умовах у відновлених шихтах (ІВШ), що пояснюється меншими значеннями мікрокрихкості (Z_{100}).

5. Побудовано порівнювальні діаграми зносостійкості дифузійних покриттів на сталі У8 і сталі 45, отриманих в КНС, при випробуванні на машині тертя МТ–5 доказує, що зносостійкість збільшується в ряді W–V–Ti–B–Al–Mo. Збільшення твердості призведе до збільшення мікрокрихкості, що зменшує зносостійкість при дослідженні в умовах ударно-динамічних випробувань. Порівняльна діаграма зносостійкості дифузійних покриттів на сталі У8 і сталі 45, отриманих в КНС при випробуваннях на машині тертя СМТ–1 доказує, що зносостійкість збільшується в ряді W–Mo–Al–B–Ti–V. Збільшення твердості призведе до збільшення зносостійкості при дослідженні в умовах тертя-ковзання.

6. За результатами теоретичних і експериментальних досліджень були побудовані трикутні діаграми, що дозволяють оцінити відносну зносостійкість I_v покриттів. Досліджена морфологія поверхні зразків після випробувань на зносостійкість з використанням 2D, 3D зображень яка має розвинутий характер з ділянками пружної деформації поверхні. Встановлено, що найменше сколювання та зріз окремих часток металу поверхні спостерігається при алітуванні, молібденуванні та боруванні.

7. Проведено порівняльний аналіз жаростійкості дифузійних шарів, отриманих з використанням КНС на сталях 20, 45, У8, який дозволив виявити, що найкращу стійкість проти високотемпературного окислення мають дифузійні покриття на основі алюмінію, титану та бору. Їх

жаростійкість становить: при алітуванні $40...54 \cdot 10^{-4}$ г/м², при титануванні $47...58 \cdot 10^{-4}$ г/м², при боруванні $60...75 \cdot 10^{-4}$ г/м². Порівняльна характеристика жаростійкості захисних дифузійних шарів на ВВКМ дозволила встановити, що найкращу зносостійкість мають алітовані ($40...62 \cdot 10^{-4}$ г/м²), ванадієві ($45...65 \cdot 10^{-4}$ г/м²) і молібденові ($54...79 \cdot 10^{-4}$ г/м²) покриття. Дифузійні шари, отримані при ізотермічних умовах у відновлених шихтах мають більш пористу поверхню (присутня фаза FeAl), через яку кисень проникає до поверхні ВВКМ. У порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах, жаростійкість шарів, отриманих в композиційних насичуючих середовищах у 1,3...1,45 рази вища, що можна пояснити також і більш високою концентрацією хрому, алюмінію, титану, які сприяють утворенню захисних оксидних плівок TiO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃. Захисне покриття, що утворюється на поверхні складається з TiAl, CrAl, під ним формується фаза карбиду титану, яка забезпечує міцне зчеплення з матеріалом, що обробляється. Це підтверджують дослідження морфології поверхні зразків ВВКМ при 2D і 3D моделюванні.

8. На підставі теоретичних і експериментальних досліджень встановлено залежності корозійної стійкості захисних покриттів, отриманих в КНС №1 і КНС №2 на сталі 45 у 20% водних розчинах HCl, H₂SO₄, HNO₃. При випробуванні в 20% водному розчині HCl кращу стійкість показують алітовані, титанові та вольфрамові покриття, леговані хромом, які мають показники: $32,4 \cdot 10^{-4}$ г/м², $38,8 \cdot 10^{-4}$ г/м² і $45,5 \cdot 10^{-4}$ г/м². При випробуванні в 20% водному розчині H₂SO₄ кращу стійкість показують алітовані, титанові та ванадієві покриття, леговані хромом, що мають показники: $24,8 \cdot 10^{-4}$ г/м², $28,2 \cdot 10^{-4}$ г/м² і $30,4 \cdot 10^{-4}$ г/м². При випробуванні у 20% водному розчині HNO₃ найкращу стійкість показують титанові, алітовані та ванадієві покриття, леговані хромом, що мають показники втрати маси: $54,4 \cdot 10^{-4}$ г/м², $62,7 \cdot 10^{-4}$ г/м² і $92,8 \cdot 10^{-4}$ г/м². Вперше отримано вольтамперограми та встановлені залежності корозійної стійкості покриттів при дослідженні у 20% водних розчинах кислот. Встановлено, що захисні покриття гальмують як анодний,

так і катодний процес корозії. Швидкість корозії у токових одиницях розрахована із вольтамперограм становить $3,7 \dots 13,6 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

9. Вперше отримані залежності швидкості корозії від часу випробувань у 20% водних розчинах кислот HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , які описуються поліномом третього порядку. Доказано, що утворення на поверхні легованих фаз приводить до пасивації поверхні в агресивних середовищах. Вплив електрохімічного гальмування анодного розчинення металів при більш високій концентрації легуючих елементів захисних покриттів, отриманих з використанням КНС у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах, свідчить про відсутність мікророзтріскування.

10. Дослідження в агресивних умовах коксохімічного виробництва (технологічних середовищ миш'яково–содового сіркоочищення, в середовищах кам'яновугільної смоли, смолоперегінної дистиляційної колони у випарнику другого ступеня, в грануляторі пеку Легран, маткового розчину сульфатного відділення) дозволило встановити, що можлива заміна легованих сталей на сталь 20 з алітованими, ванадієвими, титановими та молібденовими покриттями.

11. Розроблено ефективний, маловідходний технологічний процес отримання дифузійних шарів, з використанням КНС для безоксидних систем:

16% ECD + 12% Al + 66% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl

18% ECD + 22% V + 55% Al_2O_3 + 3% NH_4Cl + 2% NH_4I

16% ECD + 18% Ti + 61% Al_2O_3 + 3% AlF_3 + 2% NH_4I

16% ECD + 32% Mo + 46% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% NH_4Cl

17% ECD + 12% B + 66% Al_2O_3 + 2% I_2 + 3% NH_4F

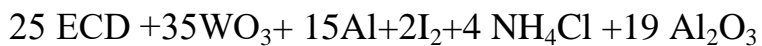
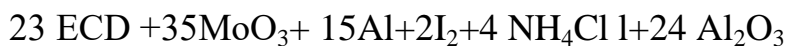
18% ECD + 35% W + 42% Al_2O_3 + 2% I_2 + 4% AlF_3 ,

для оксидних систем:

20ECD+25Al+15XCr+2 I_2 +4 NH_4Cl +34 Al_2O_3

22 ECD +25 V_2O_5 + 20Al+2 NH_4I +3 NH_4Cl +28 Al_2O_3

20 ECD +20 TiO_2 + 15Al+2 I_2 +3 NH_4Cl +40 Al_2O_3



Заропонований метод зміцнення сплавів міді з використанням КНС сприяє значному підвищенню зносостійкості мідних сплавів в умовах сухого тертя. У зміцненому шарі утворюється залишкові напруження стискання. При цьому поверхнева твердість мідних сплавів збільшується до 10000–12000 МПа. Висока міцність зчеплення дифузійних покриттів з основою дозволяє проводити холодну деформацію заготівель з покриттями без ризику їх розшарування.

12. Здійснено промислову апробацію технології отримання захисних шарів з використанням КНС на ПрАТ «Южжокс», «Полтавському ГЗК», ТОВ «Придніпровський механічний завод» і ТОВ «Верхньодніпровський авторемонтний завод» з очікуваним річним економічним ефектом від впровадження нових технологій 2 060 000 грн. Нові композиційні насичуючі середовища для зміцнення поверхні конструкційних матеріалів захищені 4 патентами України.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлені нові науково-технологічні засади отримання захисних дифузійних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ, які узагальнюють та забезпечують вирішення актуальної науково-технічної проблеми – встановлення закономірностей формування структури та властивостей матеріалів, що дозволяють забезпечувати високий рівень зносо-корозійностійких характеристик деталей, які працюють в складних умовах коксохімічного виробництва. Результати досліджень дозволили сформулювати основні теоретичні та науково-практичні висновки:

1. Літературний аналіз дозволив визначити проблеми та напрями розвитку технологій формування дифузійних шарів, з використанням композиційних насичуючих середовищ. Проблему підвищення фізико-механічних властивостей конструкційних матеріалів можна вирішити шляхом створення комплексних багатокomпонентних захисних покриттів. Сформовані алітовані, ванадієві, титанові, молібденові, боровані та вольфрамові покриття найбільш перспективні для роботи при високих температурах (1000...1200 °С) в умовах дії зносу поверхні, в агресивних середовищах коксохімічного виробництва. У зв'язку з цим, важливим є розробка технологій зміцнення, які дозволяють отримати захисні покриття при малому часі (1...2 години) їх формування та з незначними витратами енергії.

2. Розроблена методологія проведення досліджень базується на аналізі та узагальненні основних факторів, що впливають на збільшення експлуатаційних властивостей виробів, які працюють в умовах комплексного впливу агресивних речовин. Методологічний підхід включає теоретичні, експериментальні та практичні дослідження, спрямовані на підвищення довговічності матеріалів за рахунок їх зміцнення. Для отримання достовірної оцінки сформованої структури та властивостей застосували комплексний підхід в дослідженнях на базі сучасних методів і обладнання. Для аналізу мікроструктури використовували 2D і 3D моделювання, що дозволило з

мінімальними витратами коригувати технологічні процеси насичення.

3. Термодинамічне моделювання проводили з використанням комплексного підходу аналізу газового середовища та розрахунків адіабатичних температур, що відображені в трикутній площині оксидних насичуючих середовищ. Встановлені хімічні реакції, які можуть протікати в температурному інтервалі 900...1200 °С при насиченні. В результаті термодинамічного розрахунку рівноважного складу продуктів, з використанням композиційних насичуючих середовищ, визначено кінетичні схеми хімічних перетворень в досліджуваних системах: екзотермічна реакція (ECD); реакції розпаду газотранспортного носія; хімічні транспортні реакції; реакції обміну з конструкційним матеріалом. Проведені розрахунки та їх аналіз дозволили спрогнозувати механізм отримання захисних дифузійних покриттів і склад композиційних насичуючих середовищ.

4. На основі математичного моделювання вирішена сполучена нелінійна двомірна задача теорії ECD, яка включає рівняння теплопереносу, кінетики реакції та задачу теорії дифузії в нестационарному тепловому полі, що дозволило розрахувати температурні поля в насичуючих середовищах: зону прогрівання та зону теплового самозаймання. Площини температурного поля збільшуються в залежності від температур самозаймання (650...770 °С) і максимальних температур (940...1300 °С) в контейнері. Ряд зростання температурного поля в залежності від насичуючого елемента наступний: титанування – ванадіювання – алітування – вольфрамівання – борування – молібденування. На загальну картину найбільший вплив мають максимальна температура (Ti – 1130 °С, V – 1150 °С, Al – 1170 °С, W – 1190 °С, B – 1200 °С, Mo – 1220 °С) і швидкість розповсюдження хвилі самозаймання.

5. Встановлено термокінетичні закономірності композиційних насичуючих середовищ, що дозволило провести моделювання та аналіз температурних характеристик процесу насичення. Виродження теплової хвилі, характерно для кількості ECD в інтервалі 3...13% мас. Зменшення температури самозаймання спостерігається при використанні насичуючих

елементів, як інертних розріджувачів на стадії самозаймання. В результаті обробки експериментальних даних отриманні рівняння термокінетичних залежностей, що описуються поліномом другого порядку. Використання оксидів насичуючих елементів приводить до вторинного збільшення температури. Розраховано тепловий ефект утворення та відновлення оксидів в КНС, який становить 227...605 кДж/моль O_2 , а адіабатичні температури знаходяться в інтервалі 1053...1673 К. Вперше отримано фізико-хімічні моделі формування захисних дифузійних шарів. В результаті математичного планування експериментів розроблено раціональні КНС-шихти зносокорозійностійких покриттів.

6. Для розробки раціональних шихт визначена кількість газотранспортного агенту, яка становить 5...6% мас. Кінетичні залежності впливу часу формування на товщину захисного покриття в КНС близькі до параболічних, а температурні до експоненціальних, що свідчить про дифузійний механізм отримання захисного шару. Вперше проведено дослідження металографічних структур, яке засновано на первинній вірогідності (DS) при 3D моделюванні по пороговим значенням за рахунок підсилення різниці фазового складу дифузійного шару та структурної оцінки карбідних фаз, з використанням генерованих потоків зображення. Вірогідність формування карбідних фаз при заданій цільовій функції становить 0,9...0,98.

7. На основі розроблених комплексних підходів прогнозування структуроутворення та властивостей встановлено фазовий склад захисних покриттів. Експериментальні та розрахункові результати досліджень вокселізації мікроструктур дозволили по новому провести їх аналіз. Викладена методологія складається з характеристик окремих зрізів 2D площин. Комплексна тривимірна реконструкція мікроструктур дифузійних шарів проводилась шляхом підсумовування двовимірних даних 2D зображення мікроструктур, вокселізації 3D при оцінці пористості, фазового складу, карбідних фаз і характеру розподілу насичуючих елементів, що дозволило провести розрахунки абсолютного значення приведених

вокселізаційних кольорів і в подальшому спрогнозувати експлуатаційні властивості конструкційних матеріалів з захисними покриттями.

8. Запропоновано новий комплексний підхід дослідження мікротвердості з використанням геометричної інтерпретації у вигляді трикутника з ізолініями постійного значення досліджуваного параметру. Встановлено характерні поля, що враховують співвідношенням основних насичуючих компонентів, ЕСД і ГТА. Дослідження розподілу залишкових напружень по товщині захисного покриття на конструкційних матеріалах, виявили, що на їх поверхні виникають стискаючі напруження, які описуються поліномом четвертого порядку. Так при алітуванні на поверхні сталей 20, 45 і У8 вони складають – 190, 240, 260 МПа, при ванадіюванні – 250, 310, 400 МПа, при титануванні – 220, 340, 380 МПа, при молібденуванні – 170, 190, 210 МПа, при боруванні – 200, 240, 280 МПа, при вольфрамуюванні – 80, 110, 130 МПа.

9. Встановлені чинники та залежності зносостійкості при випробуваннях в умовах тертя-ковзання та ударно-динамічного навантаження, які описуються поліномом п'ятого порядку. Найкращі показники мають ванадієві, титанові, боровані та алітовані покриття, показник зносу яких (ΔI) відповідно становить, г/м^2 : $30 \cdot 10^{-4}$, $40 \cdot 10^{-4}$, $60 \cdot 10^{-4}$, $70 \cdot 10^{-4}$, $90 \cdot 10^{-4}$, $95 \cdot 10^{-4}$, $110 \cdot 10^{-4}$ г/м^2 і $115 \cdot 10^{-4}$. Їх зносостійкість у 1,15...1,4 рази вища, ніж у покриттів, отриманих при ізотермічних умовах у відновлених шихтах. Побудовано порівняльні діаграми зносостійкості дифузійних покриттів на сталі У8 і сталі 45, отриманих в КНС. При випробуванні на машині тертя МТ-5 зносостійкість збільшується в ряді: W–V–Ti–B–Al–Mo. При випробуванні на машині тертя СМТ-1 зносостійкість збільшується в ряді: W–Mo–Al–B–Ti–V. Дані значення корелюють з показниками мікротвердості та мікрокрихкості. За результатами теоретичних і експериментальних досліджень були побудовані трикутні діаграми, що характеризують відносну зносостійкість I_v . На основі досліджень морфології поверхні зразків встановлено, що вона має розвинутий характер з ділянками

пружної деформації поверхні. Аналіз мікроструктур з використанням 2D і 3D зображень дозволив встановити механізм зношування, що базується на адгезійно–деформаційній теорії. Механічний вплив має характер пружної або пластичної взаємодії, а також мікрорізання.

10. На підставі теоретичних і експериментальних досліджень встановлено залежності корозійної стійкості захисних покриттів, отриманих в КНС на сталі 45 у 20% водних розчинах HCl, H₂SO₄ і HNO₃, які описуються поліномом четвертого порядку. Вперше отримано вольтамперограми та встановлено залежності корозійної стійкості покриттів при дослідженні у 20% водних розчинах кислот. Доказано, що захисні покриття гальмують, як анодний, так і катодний процес корозії. При потенціалі +0,1 вольта спостерігається максимум анодного струму розчинення, який зменшується до потенціалу + 0,8 В і струму 0,8 мА/см² (титанові покриття у 20%-водному розчині сульфатної кислоти). Швидкість корозії у токових одиницях розрахована із вольтамперограм становить $3,7...13,6 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$. Утворення на поверхні легованих фаз приводить до пасивації поверхні в агресивних середовищах. Дослідження в агресивних умовах коксохімічного виробництва дозволило встановити, що можлива заміна легованих сталей на сталь 20 з алітованими, ванадієвими, титановими та молібденовими покриттями.

11. На основі теоретичних і експериментальних досліджень формування захисних покриттів розроблено моделі та встановлено зв'язок структуроутворення з експлуатаційними властивостями. Здійснено промислову апробацію технології отримання захисних шарів з використанням КНС на ПрАТ «Южкокс», «Полтавському ГЗК», ТОВ «Придніпровський механічний завод» і ТОВ «Верхньодніпровський авторемонтний завод» з очікуваним річним економічним ефектом від впровадження нових технологій 2 060 000 грн. Нові композиційні насичуючі середовища для зміцнення поверхні конструкційних матеріалів захищені 4 патентами України.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Фірстов С. О. Успіхи матеріалознавства. Київ: ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України, 2020. №1. С. 3–7.
2. Сясю Д., Гречанюк М. І., Кучеренко П. П., Мельник А. Г., Гречанюк І. М., Баглюк Г. А. Промислове електронно-променеове обладнання для нанесення захисних покриттів (огляд). *Порошкова металургія*. Київ: ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України, 2019. №01/02. С.140–154.
3. Трефилова Н. В. Анализ современных методов нанесения защитных покрытий. *Современные наукоёмкие технологии*. 2014. № 10. С. 67– 67.
4. Домбровский Ю. М., Степанов М. С. Новые аспекты химико-термической обработки металлов в порошковых средах. *Вестник ДГТУ*. 2011. Т. 11. № 8(59). Вып. 1. С. 1217–1221.
5. Лахтин Ю. М., Арзамасов Б. Н. Химико-термическая обработка металлов. М. : Металлургия, 1985. 255 с.
6. Борисенок Г. В., Васильев Л. А., Ворошнин Л. Г. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: справочник. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
7. Ворошнин Л. Г., Менделеева О. Л., Сметкин В. А. Теория и технология химико-термической обработки. Новое знание, 2010. 297 с.
8. Белкин П. Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. М. : Мир, 2005. 336 с.
9. Лыгденов Б. Д., Гурьев А. М., Мосоров В. И., Бутуханов В. А. Перспективные диффузионные покрытия. *Международный журнал экспериментального образования*. 2015. № 12–4. С. 573–573.
10. Стецько А. Зміцнення деталей машин комплексним методом. *Комп'ютерні технології друкарства*. 2015. № 33. С. 125–130.
11. Лобурак В. Я., Лук'янюк М. В. Підвищення експлуатаційних характеристик осаджених покриттів на сталі 12Х18Н10Т методом термодифузійної обробки. *Проблеми трибології*. 2012. № 3. С. 48–51.

12. Лоскутова Т. В., Хижняк В. Г., Погребова І. С., Бобіна М. М., Дегула А. І. Жаростійкість карбідних покриттів, отриманих при послідовному насиченні сталі У8А хромом та титаном. *Наукові вісті НТТУ «КПІ»*, 2009. №6. С.93–97.

13. Хижняк В. Г., Дегула А. І., Карпець М. В. Будова та зносостійкість покриттів за участю титану та хрому на твердих сплавах ВК8 та Т15К6. *Проблеми тертя та зношування: Зб. наук.-техн.* 2007. №48. С. 169–174.

14. Bartsch K., Leonhardt A., Worf E., Schonherr, Preparation, composition and some properties of codeposited TiB_2 -Ti Cxcoatings. *Journal of Materials Science*. 1991. N26. P. 4318–4322.

15. Хижняк В. Г., Дегула А. І., Лоскутова Т. В., Курило Н. А. Комплексні зносостійкі покриття на основі тугоплавких сполук титану та хрому. *Проблеми тертя та зношування*. 2008. №49. Том 2. С. 66–70.

16. Юрков И. И., Степанова Н. В. Износостойкость в условиях трения скольжения сталей, подвергнутых диффузионному насыщению хромом и титаном. *Трение и износ*. 1988. №6.

17. Плескачевский Ю. М., Михайлов М. И., Шабакеева З. Я. Работоспособность сборных резцов с композиционным покрытием многогранных пластин. *Трение и износ*. 2004. Том 25. №5. С. 519–522.

18. Стецько А., Дацій О. Комплексні методи виготовлення і відновлення спрацьованих поверхонь деталей. 2014. С. 128–136.

19. Полевой С. Н., Евдокимов В. Д. Упрочнение металлов. М. : Машиностроение, 1986. 320с.

20. Дроздов Ю. Н., Усов С. В. Использование комбинированных технологических методов для повышения износостойкости деталей машин. *Вестн. машиностр.* 1985. №10. С. 9–11.

21. Бураковски Т., Сенаторки Я., Тацитовски Я. Трибологические свойства диффузионных слоёв на сталях. *Трение, износ и смазочные материалы*. Труды межд. научн. конф. 1985. Том 1. С. 288–294.

22. Sivaprahasam D., Chandraseka, S. B., Sundaresan, R. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-12Co consolidated by spark plasma sintering. [Електронний ресурс] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. Volume 25, Issue 2, March 2007. P. 144–152. Режим доступу до журналу: <http://www.scopus.com/record/display.url?eid=2-s2.0-33845907974&origin=inward&txGid=A2XmxgZbZ7kH5awS24j6oLE%3a6>

23. Лабунець В. Б., Маджид Абдаллах, Дерек Іренеуш. Працездатність зміцнених вуглецевих сталей в умовах тертя ковзання і віброударних навантажень. *Металознавство та обробка металів*. 1999. №1–2. С. 63–66.

24. Гурей Ігор Володимирович. Технологічне забезпечення якості та експлуатаційних властивостей виробів параметрами імпульсної фрикційної обробки: Дис... д-ра техн. наук: 05.02.08 / Тернопільський держ. технічний ун-т ім. Івана Пулюя. – Т., 2002. – 429 арк. – Бібліогр.: арк. 369–400.

25. Варюхно В. В., Гулевец В. Д., Харченко Е. В. Износостойкие газотермические безникелевые покрытия. *Проблемы техники*. 2003. №3. С. 87–93.

26. Композиційний сплав на основі заліза: пат. 40146А України від 16.01.2001. Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України. опубл. 16.07.2001, бюл. № 6/2001.

27. Ляхович Л. С., Пантелеенко Ф. И., Ворошнин Л. Г. и др. Механізм формування карбидних покриттів на попередньо цинкованих сталях. *Известия ВУЗ. Черная металлургия*. 1979. №6. С. 82–85.

28. Стецько А. Є. Технологічне забезпечення ресурсу роботи виготовлених і відновлених деталей: монографія. Львів: Видавнича компанія «АРС», 2013. 240 с.

29. Лобурак В. Я. Підвищення зносостійкості композиційних електролітичних покриттів (КЕП) методом хіміко–термічної обробки (ХТО). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т.13. № 4. С. 1037–1040.

30. Berkovich D. G., Gromakovskij. Tribologija. Fizicheskie osnovy, mehanika i tehnicheckie prilozhenija. Samara: Gosuniversitet, 2000.

31. Mannarova O. V., Sokolov O. D. Problemi tertja ta znoshuvannja: nauk. tehn.zb. – K. : NAU 5, 182 (2011).
32. Лабунець В. Ф., Белєвцев Р. Я., Козлова І. О., Голембієвський Г. Г. Трибобіомінералогія – новий напрямок в науці про тертя. *Проблеми тертя та зношування*. 2016. Вип. 4(73). С. 40–46.
32. Верещака А. С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. М. : Машиностроение, 1993. 336 с.
33. Григорьев С. Н. Методы повышения стойкости режущего инструмента: учеб. М : Машиностроение, 2009. 368 с.
34. Верещака А. С., Верещака А. А., Дюбнер Л. Г. Высокоэффективные многослойно композиционные покрытия с нано размерными слоями для режущего инструмента. *Резание и инструмент в технологических системах*. Харьков: НТУ «ХПИ». 2005. Вып.69. С. 21–36.
35. Верещака А. А., Верещака А. С. Некоторые тенденции совершенствования функциональных покрытий для режущих инструментов. *Інформаційні технології в освіті, науці та виробництві*. 2014. Вип. 2(7). С. 109-129.
36. Кіндрачук М. В., Лабунець В. Ф., Климова Т. С., Черниш І. Г. Матеріалознавство: навчальний посібник. К.: НАУ. 2012. 492 с.
37. Арзамас Б. М. Матеріалознавство. М. : МГТУ ім. Н. Е. Баумана, 2003. 648 с.
38. Тарельник В. Б., Коноплянченко, Є. В., Марцинковський, В. С., Довжик, М. Я., Саржанов, О. А., Петрівний, В. М. Підвищення стійкості різального інструменту технологічними методами: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. Суми: Університетська книга, 2011. 189 с.
39. Bryson W. E. Heat Treatment: Master Control Manual Carl Hanser Verlag. Munich, Germany, 2015. 346 p.
40. Czerwinski F. Heat Treatment: Conventional and Novel Applications / F. Czerwinski (Ed.). InTech, 2012. 408 p.
41. Лоскутов В. Ф., Хижняк В. Г., Куницкий Ю. А., Киндрачук М. В. Диффузионные карбидные покрытия. Киев: Техника, 1991. 168 с.

42. Хижняк В. Г., Аршук М. В., Лоскутова Т. В., Пересенчук Т. Л. Структура та властивості твердого сплаву ВК8 з комплексними покриттями за участю азоту, титану та алюмінію. *Проблеми тертя та зношування*. 2010. Вип. 54. С. 21–229.

43. Хижняк В. Г., Дегула А. І., Лоскутова Т. В. Титанохромування твердого сплаву ВК8 за умови зниженого тиску в середовищі хлору. *Металознавство та обробка металів*. Київ, 2008. №4. С. 36–40.

44. Лоскутова Т. В., Сігова В. І., Хижняк В. Г., Лоскутов В. Ф. Комплексні карбідні покриття на металах і сплавах: монографія. Суми, 2009. 190 с.

45. Погребова І. С., Лоскутова Т. В., Хижняк В. Г., Редько Р. М. Корозійна стійкість комплексних титаноалітованих та хромотитаноалітованих покриттів. *Металознавство та обробка металів*. 2019. № 1. С. 16–21.

46. Хижняк В. Г., Курило Н. А., Летвицька І. В., Сердітов О. Т. Азототитанування сталей і твердих сплавів. *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. 2008. № 6. С. 83–88.

47. Хижняк В. Г., Курило Н. А. Будова та механічні властивості карбідних та нітридних покриттів титану, ванадію та хрому на сталі У8А. *Металознавство та обробка металів*. 2007. № 3. С. 17–21.

48. Луника М. Н. Упрочнение поверхности стали карбидами титана и хрома. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1993. №2. С. 18–20.

51. Дерев'янка І. С. Стан і аналіз сучасних методів підвищення надійності деталей машин поверхневим зміцненням. *Оптимізація виробничих процесів і технічний контроль у машинобудуванні та приладобудуванні*. Вісник Нац. універ. «Львівська політехніка». 2007. № 583. С. 18–24.

52. Афтаназів І. С., Юрчишин І. І., Клименко О. Д. Вплив технологічних параметрів процесу ВВЗК на чистоту зміцненої бокової поверхні зубів. *Надійність інструменту та оптимізація технологічних систем: зб. наук. пр.* Донбаської держ. машинобудівної акад. 2003. Вип. 14. С. 106–118.

53. Афтаназів І. С., Струтинська Л. Р., Клименко О. Д. Ефективність зміцнення зубчастих коліс вібраційно-відцентровою зміцнювальною обробкою. *Розвідка та розробка нафтових і газових копалин*: Всеукр. наук.-техн. журн. 2003. № 2(7). С. 22–28.

54. Витязь П. А., Шматов А. А., Девойно О. Г. Упрочнение сталей при диффузионном насыщении карбидообразующими металлами. 2016. Т. 60. №6. С. 117–122

55. Приходько В. М., Петрова Л. Г., Чудина О. В. Металлофизические основы упрочняющих технологий: монография. М. : Машиностроение, 2003. 384 с.

56. Шматов А. А. Моделирование процесса формирования карбидного слоя при диффузионном хромованадировании стали У8. *Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки*. 2011. № 11. С. 113–122.

57. Щерба В. Я., Лисовский А. Л. Новые композиционные материалы. Новополоцк, 2009. 220 с.

58. Антонюк В. С., Ляшенко Б. А., Сорока Е. Б. Выбор параметров покрытий с дискретной структурой при упрочнении поверхности режущего инструмента. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2005. №3. С. 28–39.

59. Лыгденов Б. Д. Фазовые превращения в сталях с градиентными структурами, полученными химико-термической и химико-термоциклической обработкой: дис. ... канд. техн. наук.: 01.04.07, 05.16.01 Новокузнецк, 2004. 226 с.

60. Витязь П. А., Шматов А. А., Девойно О. Г. Упрочнение быстрорежущих и штамповых сталей методом термоциклической обработки. Докл. НАН Беларуси. 2014. Т.58. №4. С. 101–105.

61. Шматов А. А. Формирование композиционной структуры при термогидрохимической обработке твердого сплава. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2013. № 2. С. 33–39.

62. Shmatov A. A. Low-temperature and high-temperature thermochemical hardening technologies for hard alloys. ESDA 2006: *Proceedings of the International Conference. Turin. Italy.* 2006. P. 127–132.

63. Шматов А. А. Нанотехнология низкотемпературного термохимического упрочнения готового к эксплуатации инструмента. *Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение*: сб. научн. тр. Минск. 2009. С. 221–230.

64. Шматов А. А., Жилинский О. В., Лактюшина Т. В., Жавнерко Г. К., Соломянский А. Е. Исследование и компьютерное проектирование процесса ТГХО твердого сплава ВК6. *Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность.* 2010. № 8. С. 125–133.

65. Шматов А. А., Жавнерко Г. К. Твердосмазочные тугоплавкие покрытия, полученные на сталях методом термогидрохимической обработки. *Порошковая металлургия* (Минск). 2011. №34. С. 244–253.

66. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. *Материаловедение.* М.: Машиностроение, 1990. 528 с.

67. Приходько В. М., Петрова Л. Г., Чудина О. В. *Металлофизические основы упрочняющих технологий.* М.: Машиностроение, 2003. 384 с.

68. Тушинский Л. И., Плохое А. В. *Исследование структуры и физико-химических свойств покрытий.* Новосибирск: Наука, 1980. 178 с.

69. Большаков В. И., Сухомлин Г. Д., Лаухин Д. В., Бекетов А. В., Семенов Т. В., Щудро А. Е., Силантьева М. О. Влияние температуры и длительности отжига на удельное количество специальных границ в доэвтектоидном феррите низкоуглеродистых сталей. *Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер. : Стародубовские чтения* : сб. науч. тр. – Днепропетровск : ПГАСА, 2013. – Вып. 67. – С. 315 – 320.

70. Большаков В., Лаухін Д., Бекетов О., Камінський Д. Дослідження взаємозв'язку між морфологією цементитного каркасу та мікротвердістю перлітної складової низьковуглецевих низьколегованих будівельних сталей.

Theoretical Foundation of Civil Engineering : Polish – Ukrainian Transactions. Warsaw, 2014. V. 22. Part II. P. 63 – 68.

71. Савицкий Е. М., Клячко В. С. Металлы космической эры. М.: Металлургия, 1978. 120 с.

72. Арзамасова Б. Н. Материаловедение: учебник для вузов. М. : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 648 с.

73. Верещака А. С., Третьяков И. П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1986. 192 с.

74. Щерба В. Я., Лисовский А. Л. Новые композиционные материалы. Новополоцк: ПГУ, 2009. 220 с.

75. Справочник по композиционным материалам: пер. с англ. / Под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988. Т.1. 447 с. Т.2. 581 с.

76. Антонюк В. С., Ляшенко Б. А., Сорока Е. Б. Выбор параметров покрытий с дискретной структурой при упрочнении поверхности режущего инструмента. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2005. №3. С. 28–39.

77. Наноструктурные материалы-2008. (НАНО-2008): материалы Первой междунар. науч. конф. Мн.: Белорус, наука, 2008. 765 с.

78. Гаркунов Д. Н., Корник П. И. Виды трения и износа. Эксплуатационные повреждения деталей машин. М.: Изд-во МСХА, 2003. 344 с.

79. Мышкин Н. К. Петроковец М. И. Трение, смазка, износ. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 368 с.

80. Польцер Г., Майсснер Ф. Основы трения и изнашивания. М.: Машиностроение, 1984. 264 с.

81. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. М.: Машиностроение, 1974. Т.2. 135 с.

82. Мельник П. І., Остафійчук Б. К., Сидоренко С. І. Дифузійні процеси та твердофазні перетворення в металах і сплавах. І-Ф. : «Плай». 1999. 220 с.

83. Лучка М. В., Киндрачук М. В., Микитюк Р. Ю., Соколовский М. Ф. Износостойкие дифузионнолегированные композиционные покрытия. К: Техника, 1993. 144 с.

84. Хижняк В. Г., Аршук М. В., Костенко А. Д., Карпець М. В., Калашніков Г. Ю. Зносостійкість хромоалітованої сталі 12X18H10T в умовах тертя ковзання без змащування. *Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб.* К.: НАУ, 2011. Вип. 56. С.196–205.

85. Похмурский В. И., Далисов В. Б., Голубец В. М. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий. К. : Наук. думка. 1980. 188с.

86. Коломыцев П. Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. М.: Металлургия, 1979. 272 с.

87. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов М. :Мир.1974. 295

88. Хижняк В. Г., Аршук М. В., Лоскутова Т. В., Карпець М. В. Дифузійні покриття за участю титану і алюмінію на азотованій сталі 12X18H10T. *Наукові вісті.* 2011. №1(75). С. 118–123.

89. Хижняк В. Г., Аршук М. В., Лоскутова Т. В., Білик І. І. Вплив покриття TiN на насичення титаном та алюмінієм сталі 12X18H10T. *Металознавство та обробка металів.* 2'2011(58) С. 27–31.

90. Paufler P., X-ray Singl crystal Diffraktion Investigation on Ni_{1+x} Al_{1-x}. Faber I., Zahn G. Acta Crystollogr. A52, C319, 1996. P. 324–329.

91. Кіндрачук М. В., Лабунець В. Ф., Пащенко М. І., Корбут Є. В. Трибологія. К. : Вид-во НАУ, 2009. 392 с.

92. Костецкий Б. И. Трение, смазка и износ в машинах. Киев. : Техника. 1970. 395 с.

93. Хижняк В. Г., Аршук М. В., Лоскутова Т. В. Дифузійна металізація титаном та алюмінієм сталі 12X18H10T після азотування. *Вісник НТУУ «КПІ». Машинобудування: зб. наук. пр.* 2011. №61. Т.2. С. 35–37.

94. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. М. : Металлургия, 1985. 408с.

95. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М. : Металлургия, 1969. 749 с.

96. Аршук М. В., Курило Н. А., Хижняк В. Г., Лоскутова Т. В., Лесечко В. Д. Комплексні покриття за участю титану й алюмінію на сталі ШХ15. Проблеми тертя та зношування. 2009. №51. С. 123–131.

97. Лоскутова Т. В. Будова і захисні властивості комплексних хромотитаноалітованих дифузійних покриттів на сталі У8А. *Наукові вісті Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут"*. 2015. № 6. С. 38–45.

98. Голованов А. В., Радюк А. Г., Славов В. И. и др. Структура и фазовый состав поверхностного слоя на сталях после алитирования. *Материаловедение и термическая обработка металлов*. 2008. № 6. С. 42–45.

99. 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. С. 92–96.

100. Лоскутова Т. В., Левашов С. С., Погребова І. С., Хижняк В. Г. Дифузійне хромоалітування попередньо хромованої сталі У8А. *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. 2012. №8. С. 250–255.

101 Лоскутова Т. В., Хижняк В. Г., Левашов С. С., Погребова І. С. Жаростійкість комплексних покриттів, отриманих хромоалітуванням попередньо хромованої сталі У8А. *Вісник СевНТУ. Сер. Механіка, енергетика, екологія*. 2012. № 120. С. 151–155.

102 Choquet P. A., Naylor E. R., Rapp R. A. Simultaneous chromizing and aluminizing of iron-base alloys. *J. Mater. Sci.* 1989. 121. P. 413–418.

103 Geib F. G., Rapp R. A. Simultaneous chromizing-aluminizing coatings of low-alloy steels by halide-activated pack-cementation process. *Oxidation of Metals*. 1993. 40. P. 213–228.

104. Земсков Г. В., Коган Р. Л. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. – М. : Металлургия, 1978. С. 55–73.

105. Денисенко М. І. Конструювання зміцнюючого покриття з врахуванням реального зносу деталей машин. *Техніка та енергетика*. 2013 №185. С. 95–103.
106. Костецкий Б. И., Носовский И. Г., Караулов А. К. Поверхностная прочность материалов при трении. / под общ. ред. Б. И. Костецкого. К. : Техніка, 1976. 296 с.
107. Дмитриченко М. Ф., Мнацаканов Р. Г., Мікосянчик О. О. Триботехніка та основи надійності машин: Навч. посіб. К.: Інформавтодор, 2006. 216 с.
108. Лабунець В. Ф., Ворошнин Л. Г., Кіндрачук М. В. Износостойкость боридных покрытий. К.: Техніка, 1989. 169 с.
109. Чернець М., Пашечко М., Невчас А. Дослідження та розрахунок трибо систем ковзання, методи підвищення довговічності і зносостійкості. В 3 т. Т.1. Методи прогнозування та підвищення зносостійкості триботехнічних систем ковзання. Дрогобич: Коло, 2001. 492 с.
110. Костецкий Б. И. Трение, смазка и износ в машинах К. Техніка, 1970. 396 с.
111. Боуден Ф. П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. М: Машиностроение, 1968. 544 с.
112. Костецкий Б. И., Бершадский Л. И., Чукреев Е. П. О явлении саморегулирования при износе металлов. *Доклады АН СССР*: 1970. Т.191. №6. С. 129.
113. Костецкий Б. И., Бершадский Л. Нормальное трение и явления повреждаемости в машинах. М. : Машиностроение, 1970. 269с.
114. Кіндрачук М. В., Лабунець В. Ф., Пашечко М. І., Корбут Є. В. Трибологія: підруч. К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту, 2009. 392 с.
115. Ткачев В. Н. Износ и повышение долговечности деталей сельскохозяйственных машин. М. : Машиностроение, 1971. 264 с.

116. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л. Л., ЧУНЯЕВ О. Н., ЗАЕЦ И. И., ЧУНЯЕВА Л. О. Нанотехнология в химико-термической обработке железоуглеродистых сплавов. *Интегрированные технологии и энергосбережение* 2007. №3. С. 109–120
117. ДУБИНИН Г. Н. Диффузионное хромирование сплавов. М. : Машиностроение, 1964. 451 с.
118. МЕЛЬНИК П. И. Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах. М. : Metallurgy, 1993. 128 с.
119. АРЗАМАСОВ Б. Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах. М. : Машиностроение, 1979. 225 с.
120. МЕЛЬНИК П. И. Технология защитных покрытий. К. : Техника, 1978. 151 с.
121. ПЕТРОВА Л. Г., АЛЕКСАНДРОВ В. А., ДЕМИН П. Е., ДРОБКОВ В. П. Формирование композиционных наноструктурных покрытий на стальных деталях методами химико-термической обработки. Россия. *Вестник ХНАДУ*, Вып. 51. 2010. С. 7–13.
122. ЛАХТИН Ю. М., КОГАН Я. Д. Азотирование стали. М. : Машиностроение, 1976. 256 с.
123. ПЕТРОВА Л. Г., АЛЕКСАНДРОВ В. А., ШЕСТОПАЛОВА Л. П. Влияние предварительного окисления поверхности на процесс азотирования сталей, содержащих хром. *Вестник ХНАДУ*: сб. научн. тр. Харьков: ХНАДУ. 2009. Вып. 46. С. 82–85.
124. АЛЕКСАНДРОВ В. А., ШЕСТОПАЛОВА Л. П. Упрочнение легированных сталей в воздушно-аммиачной среде с формированием наноструктурного функционального слоя. *Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов*: сб. докладов IX Межд. Науч.-техн. конгресса термистов и металлургов. Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2008. С. 158–161.
125. АЛЕКСАНДРОВ В. А., ШЕСТОПАЛОВА Л. П. Формирование упрочнённого слоя на поверхности изделий из хромистых сталей в регулируемой воздушно-аммиачной атмосфере. *Современные методы получения и*

исследования наноструктурных материалов и покрытий : сб. научн. тр. МАДИ. Издание МАДИ (ГТУ), 2009. С. 86–99.

126. Александров В. А., Шестопалова Л. П. Циклическое оксинитрирование конструкционных хромистых сталей. *Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов*: сб. докладов IX Межд. науч.-техн. конгресса термистов и металлослов. Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2008. С. 162–165.

127. Кожина Е. С., Попова М. В. Нанопорошки металлов. *Современные материалы, техника и технологии*. 2016. №2 (5). С.115–118.

128. Бледнова Ж. М., Чаевский М. И, Русинов П. О. Методические подходы и новые технические решения для формирования наноструктурированных поверхностных слоев в условиях высокого градиента температур. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2008. № 11. С. 46–52.

129. Горынин И. В. Создание технологий и освоение промышленного производства конструкционных металлических материалов с двукратным повышением важнейших эксплуатационных свойств. *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 1–2. С. 37–40.

130. Лякишев Н. П., Алымов М. И. Наноматериалы конструкционного назначения. *Российские нанотехнологии*. 2006. Т. 1–2. С. 71–81.

131. Панин В. Е. Конструкционные материалы с наноструктурными поверхностными слоями: фундаментальные проблемы и области промышленного освоения. *Ультрадисперсные (нано-) материалы. Научная сессия МИФИ*. 2005. Т.9. С. 168–169.

132. Панин В. Е., Панин А. В., Деревягина Л. С. Масштабные уровни пластической деформации и механические свойства материалов с наноструктурой. *Сб. науч. трудов Упрочняющие технологии и покрытия. "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем* / под ред. В.Ф. Петрунина. Томск. М : МИФИ. 2003. С. 269–277.

133. Научные основы повышения малоциклового прочностного / под ред. Н. А. Махутова. М.: Наука, 2006. 602 с.

134. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. В поиске новых функциональных материалов. Сб. науч. тр. междунар. конф. «*Новые перспективные материалы и технологии их получения НППМ-2007*». Волгоград, 2007. С. 14–15.

135. Бледнова Ж. М. Повышение прочности и циклической долговечности изделий комбинированными методами обработки. Автореферат дисс. ... д-ра техн. наук. Киев, 1989. 43 с.

136. Бледнова Ж. М., Чаевский М. И., Русинов П. О. Формирование наноматериалов и наноструктурированных поверхностных слоев методом термического переноса масс. Сб. науч. тр. Междунар. конф. «*Новые перспективные материалы и технологии их получения НППМ-2007*». Волгоград, 2007. С. 26–28.

137. Бледнова Ж. М., Чаевский М. И. Универсальная технология получения защитных и упрочняющих покрытий из расплавов легкоплавких металлов. Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. «*Инженерно-техническое обеспечение АПК и машинно-технологические станции в условиях реформирования*». Орел, 2000. Т. 2.

138. Верещака А. С., Верещака А. А., Бубликов Ю. И., Оганян М. Г. Наноразмерные многослойнокомпозиционные покрытия для повышения износостойкости и работоспособности. *Резание и инструмент в технологических системах*. 2014. Вып. 84. С. 26–42.

139. Максимов Ю. В., Бубликов Ю. И., Верещака А. А. Нанодисперсные многослойнокомпозиционные покрытия для режущих инструментов. *Известия МГТУ «МАМИ»*. 2012. №2(14). Т.2. С. 222–230.

140. Шулика А. С. Обзор нанотехнологий повышения износостойкости деталей машин. *Зб. наук. праць УкрДАЗТ*. 2014. Вип. 148, Ч.1 С. 143–147

141. Ларчиков А., Беклемышев В., Махонин И., Филиппов К., Афанасьев М. Наноструктурирование поверхностей трения и износа машин и механизмов. *Наноиндустрия*. 2013. №5/43. С. 22–30.

142. Хайнике Г. Трибохимия / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. 584 с,

143. Бутенко В. И. Научные основы нанотрибологии: монография. Таганрог: ТТИ ЮФУ. 2010. 275 с.
144. Анищик В. М., Борисенко В. Е., Жданок С. А., Толочко Н. К., Федосюк В. М. Наноматериалы и Нанотехнологии. Мн.: БГУ, 2008. 375 с.
145. Трошкин Б. И. Наноматериалы увеличат срок службы бандажей колесных пар. Локомотив. 2011. №8. С. 28–29.
146. Лисіков Є. М., Воронін С. В., Скорик О. О., Онопрейчук Д. В. Нанотехнології на залізничному транспорті. Харків, 2013. 212 с.
147. Балабанов В., Балабанов И. Нанотехнологии. *Правда и вымысел*. М.: Изд. Эксмо, 2010. 384 с.
148. Решетняк Е. Н., Стрельницкий В. Е. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий. *Вопросы атомной науки и техники. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, 2008. №2. С. 119–130.
149. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2005, 416 с.
150. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*. 2005, Vol.476. P. 1–29.
151. Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H. Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review. *Surf. and Coat. Technol.* 2005, Vol. 198, P. 2–8.
152. Баглюк Г.А., Максимова Г.О., Мамонова А.А., Гончарук Д.А. Особливості структуро- та фазоутворення при термічному синтезі сплавів системи Fe–Ti–Ni–C (2020) Порошкова металургія, #03/04, Київ: ІПМ ім. І.М.Францевича НАН України, С.69–79.
153. Баглюк Г.А., Куровський В.Я., Костенко О.Д., Максимова Г.А., Молчановська Г.М. Структура, механічні та триботехнічні властивості металоскляних композитів на основі модифікованих залізовуглецевих сплавів. Порошкова металургія, 2017. № 11/12, Київ: ІПМ ім.І.М.Францевича НАН України, С.58–67.

154. Смирнов И. В., Селиверстов И. А., Войтович О. А., Чорний А. В., Копылов В. И. Повышение износостойкости плазменных покрытий на основе композиционного порошка с наночастицами SiO_2 . *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення у сучасних технологіях. 2011. Т.1. С. 70–74.
- 155 Jianhong He, Michael Ice, Enrique J. Lavernia. Synthesis of Nanostructured Cr_3C_2 -25(Ni20Cr) Coatings. *Metallurgical And Materials Transactions*. february 2000. Vol 31. P. 555–564.
156. Levashov E. A., Pogozhev Yu. S., Kudryashov A. E., Rupasov S. I., Levina V. V. TiC–Ni-Based Composite Materials Dispersion-Strengthened by Nanoparticles for Electrospark Deposition Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2008. Vol. 49. № 5. P. 397–403.
157. Галынская Н. А., Кухарева Н. Г., Петрович С. Н, Бабуль Т., Обухович З. Исследование износостойкости боридных покрытий, полученных из композиционных порошковых сред. *Металлургия и материаловедение. Наука и техника*. 2012. № 1. С.10–16.
158. Середа Б. П., Кругляк И. В., Гайдаенко А. С. Получение инновационных алитированных покрытий на конструкционных материалах, работающих в условиях коксохимического производства. *Вісник НТУ «ХПІ»: зб. наук. праць*. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії. 2018. № 30(1306). С.75–79.
159. Kruglyak I. V. Modeling obtaining of diffusion layers by using a composite powder material. *Математичне моделювання*. 2019. Вип. №2(41). С. 124–129 DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(41\)2019.185070](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(41)2019.185070)
160. Галынская Н. А., Кухарева Н. Г., Петрович С. Н. Диффузионные покрытия, полученные из композиционных боридующих сред. *Металлургия и материаловедение. Наука и техника*. 2013. № 5. С. 21–26.
161. Крукович М. Г., Прусаков Б. А., Сизов И. Г. Пластичность борированных слоев. – М. : Физматлит, 2010. 381с.

162. Хина Б. Б., Протасевич В. Ф., Кухарева Н. Г., Петрович С. Н. Исследование порошковых металлотермических сред для борирования. *Вестник БНТУ*. 2010. №1. С. 31–34.

163. Кухарева Н. Г., Петрович С. Н., Галынская Н. А., Протасевич В. Ф., Смирнова Т. Н. Борирование углеродистых и легированных сталей в кипящем слое. *Наука и техника: между. научн.-техн.* 2012. №5. С. 8–12.

164. Файншмидт Е. М. Теория и практика термической обработки в кипящем слое изделий из металлов и сплавов. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2005. №3. С. 4–19.

165. Баландин Ю. А. Исследование процесса насыщения штамповых сталей бором и никелем в виброкипящем слое. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2005. № 9. С. 32–34.

166. Баландин Ю. А. Комплексное насыщение поверхности инструментальных сталей бором, медью и хромом в псевдосжиженном слое. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2005. № 7. С. 50–52.

167. Алиев А. А., Ампилогов А. Ю., Алиев Ак. А. Цементация и нитроцементация автотракторных деталей в кипящем слое. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2009. № 4. С. 31–33.

168. Галынская Н. А., Кухарева Н. Г., Нисс В. С, Петрович С. И. Особенности формирования боридных покрытий из композиционных металлотермических порошковых сред. *Вестник БНТУ*. 2011. №4. С. 15–20.

169. Кухарева Н. Г., Петрович С. Н., Галынская Н. А. Механические свойства инструментальных сталей с диффузионными карбидными и карбонитридными покрытиями. *Металлургия. Металлообработка. Машиностроение*. Вестник БНТУ. 2007. №5. С.15–20.

170. Babul T., Nakoneczny A., Kucharieva N. The Effect of Initial Microstructure of Tool Steels on the thickness and Hardness of Layers Obtained by Way of Nitrocarburizing. *The 9th International Seminar of IFHTSE «Nitriding Technology - Theory and practice»*. Warsaw, 2003. P. 437-444.

171. Бабул Т., Кухарева Н. Г., Наконечный А. Влияние исходной структуры инструментальных сталей на толщину и твердость слоев, полученных в результате карбонитрирования. *Металловедение и термическая обработка металлов*. Машиностроение. 2004. № 7. С. 17–20.
172. Кухарева Н. Г., Бабуль Т., Сенаторский Я. Структура и свойства диффузионных покрытий на быстрорежущих и нержавеющей сталях. *Металлообработка*. 2002. № 1(7). С. 21–24.
173. Groeber M.A., Haley B.K., Uchic M.D., Dimiduk D.M., Ghosh S. 3D reconstruction and characterization of polycrystalline microstructures using a FIB–SEM system. *Materials Characterization* №57. 2006. P. 259–273.
174. Li M, Ghosh S, Richmond O, Weiland H, Rouns TN. Three-dimensional characterization and modeling of particle reinforced MMCs: Part II. Damage characterization. *Mater Sci Eng, A Struct Mater: Prop Microstruct Process* 1999. С. 266: 221–40.
175. Williams R, Bhattacharyya D, Viswanathan GB, Banerjee R, Fraser HL. Application of FIB-tomography to the study of microstructures in titanium alloys. *Proc Microsc Microanal* 2004.10:1178–9.
176. Рассел С., Норвиг П. Искусственный интеллект: современный подход. Вильямс. : Москва, 2018. 1408 с.
177. Толлок А. В., Локтев М. А. Метод функциональной вокселизации полигональных объектов на основе математического аппарата R-функций. *Прикладная информатика*. Том 11. № 1(61). 2016. С. 127–134.
178. Лоторевич Е. А., Пушкарёв С. А., Силантьев Д. А., Толлок А. В., Феофанов А. Н. Анализ конструктивных схем, применимых к проектированию устройств фотосинтеза. *Технология машиностроения*. 2013. №12. С. 31–36.
179. Толлок А. В. Применение воксельных моделей в процессе автоматизации математического моделирования. *Автоматика и телемеханика*. 2009. №6. С. 167–180.
180. Толлок А. В. Графические образы-модели в информационных

технологиях. *Прикладная информатика*. 2009. № 4(22). С. 31–40.

181. Максименко-Шейко К. В., Шейко Т. И., Толок А. В. R-функции как аппарат в приложениях фрактальной геометрии. *Прикладная информатика*. 2010. № 6(30). С. 21–27.

182. Соценко О. В. Компьютерная 3D-реконструкция формы включений графита в высокопрочном чугуне. *Процессы литья*. 2011. № 4. С. 40–46.

183. Туркевич Н. Г. Реконструкция микроскопических объектов по гистологическим срезам. – М.: Медицина, 1967. 175 с.

184. Твердохлеб И. В., Хрипков И. С., Романенко Л. А. и др. Пространственная реконструкция биологических объектов с помощью компьютерного моделирования. III наук. конф. «*Карповські читання*». – Дніпропетровськ, 2006. С. 57–59.

185. Rasband, W. S. Image J. Image Processing and Analysis in Java. – Режим доступа: <http://rsb.info.nih.gov/ij>

186. Image J 1.43m. Processing and Analysis in Java. – Режим доступа: http://portablevv07.ucoz.ru/news/imagej_143m/2009-12-09-1637.

187. Тривимірна графіка [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://ru.wikipedia.org/wiki>

188. Петров Е. Г. Использование технологии 3D моделирования в обучении [Електронний ресурс]. 2017. – Режим доступу: <http://docplayer.ru/46727412-Ispolzovanie-tehnologii-3d-modelirovaniya-v-obuchenii.html>.

189. Расторгуева Ю. С. Технологии трехмерной визуализации в дизайне и архитектуре. «Общие и комплексные проблемы технических и прикладных науки отраслей народного хозяйства». Журнал: *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*. 2010. 308 с.

190. 3D-моделирование и визуализация [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://koloro.ua/3D-modeHrovanie-i-vizualizaciya.html>.

191. Трехмерное моделирование в современном мире [Електронний ресурс]. 2016. Режим доступу: <https://habrahabr.ru/sandbox/103016/>.

192. Толок А.В., Толок Н.Б. Решение задач математического программирования функционально-воксельным методом. *Проблемы управления*. №3. 2017. С. 37–42.
193. Максименко-Шейко К.В. R-функции в математическом моделировании геометрических объектов и физических полей: монография. Харьков: ИПМаш НАН Украины, 2009. 306 с.
194. Рвачев В. Л. Теория R-функций и некоторые ее приложения. – Киев: Наукова думка, 1982. 552 с.
195. Толок А. В. Функционально-воксельный метод в компьютерном моделировании – М.: Физматлит, 2016. 112 с.
196. Васильев С. Н., Локтев М. А., Толок А. В., Толок Н. Б., Ульянов С. А. К планированию маршрутов в 3D-среде с многовариантной моделью. *Тр. СПИИРАН*. 2016. Вып. 2(45). С. 5–25.
197. Григорьев С. Н., Локтев М. А., Толок А. В. Построение воксельных моделей геометрических объектов. *Прикладная информатика*. 2013. № 4(46) С. 50–55.
198. Скобло Т. С., Ключко О. Ю., Белкин Е. Л. Применение компьютерного анализа металлографических изображений при исследовании структуры высокохромистого чугуна /Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. № 6 (78) С. 35–42.
199. Скобло Т. С., Ключко О. Ю., Белкин Е. Л. Исследование структуры высокохромистого комплекснолегированного чугуна с применением методов математического анализа. *Сталь*. 2012. №3. С. 46–52.
200. Силантьев Д. А., Лоторевич Е. А., Пушкарев С. А., Толок А. В. Воксельно-математическое моделирование при решении задач определения площади для поверхностей деталей. *Информационные технологии в проектировании и производстве*. 2013. №3. С. 29–33.
201. Боровинская И. П. Образование тугоплаких соединений при горении гетерогенных конденсированных систем. В кн.: Горение и взрыв: Матер. IV Всес. симпоз. по горению и взрыву. М. : Наука, 1977. С. 138–148.

202. Ткаченко С. М. Поверхностное упрочнение высокоуглеродистых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст]: дис. канд. техн. наук: 05.02.01– Материаловедение. Запорізька державна інженерна академія – Запоріжжя, 2015. 144 с.
203. Богомолова Н. А. Практическая металлография: Учеб. для сред. ПТУ - 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1987. 240 с.
204. Кельнер Р., Мерме Ж. М., Отто М., Видмер Г. М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2-х томах. М. : Мир-АСТ, 2004. 728 с.
205. Коваленко В. С. Металлографические реактивы. Справ. Изд. – 3-е изд., перераб. и доп. М.:Металлургия, 1981. 120 с.
206. Новик Ф. С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем. М: Metallurgia, 1985. 255 с.
207. Ольшанецкий В. Е. О физических подходах к математическому моделированию функциональных связей. *Нові матеріали в металургії та машинобудуванні*. 2003. №1. С. 80–86.
208. Кононюк А. Е. Основы научных исследований (Общая теория эксперимента) в 4-х кн. К.2. – К. : 2011. 452с.
209. Спирин Н. А., Лавров В. В. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента. Конспект лекцій: отдельные главы из учебника для вузов. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2004. 257 с.
210. Красовский Г. И., Филаретов Г.Ф. Планирование эксперимента. Мн: Изд-во БГУ им. В.И. Ленина, 1982. 302 с.
211. Хикс Ч. Основные принципы планирования эксперимента. Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 406 с.
212. Штерензон В. А. Моделирование технологических процессов. Екатеринбург: Изд-во Рос. гос. проф.-пед. ун-та, 2010. 66 с.
213. ГОСТ 8.636-2007. Микроскопы электронные растровые. Методика калибровки. – М. : Стандартинформ, 2008. 12 с.
214. Глазов В. М. Вигдарович В. Н. Миктвёрдость металлов и полупроводников. М. : Metallurgia, 1969. 248 с.

215. Мамонова М. В., Прудников В. В., Прудникова И. А. Физика поверхности. Теоретические методы и модели и экспериментальные методы. М. : Физматлит. 2011. 400 с.

216. ГОСТ Р57172-2106 Техническая диагностика. Определение поверхностных остаточных напряжений методом инструментального идентифицирования. М. : Стенда ртмформ. 2016. 16 с.

217. ГОСТ 9391-80 Сплавы твердые спеченые. Методы определения пористости и микроструктуры (с изменениями №1). М. : Издательство стандартов. 1985. 30с.

218. ГОСТ 23.216-84 Метод испытаний материалов на трение и изнашивание при смазывании маслохладоновыми смесями. М. : Стандарт мформ. 2005. 11 с.

219. ГОСТ 3048-97 Обеспечение износостойкости изделий. Методы испытаний на износостойкость. М. : Издательство стандартов. 1998. 15с.

220. Тарасов В.В. Нові способи визначення зносостійкості покриттів. Тертя і знос. 1993. Т.14. №6. С.1087-1091.

221. ГОСТ 27640-88 Материалы конструкционные и смазочные. Методы экспериментальной оценки коэффициента трения. М. : Издательство стандартов. 1988. 22с.

222. ГОСТ 6130-71 Металлы. Методы определения жаростойкости. – М.: Издательство стандартов. 1971. 16с.

223. ГОСТ 9.905-2007 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Методы коррозионных испытаний. М. : Издательство стандартов. 1971. 20 с.

224. ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. М. : Издательство стандартов. 1999. 17 с.

225. Серета Б. П., Банніков Л. П., Нестеренко С. В., Гайдаєнко О. С. Кругляк И. В., Серета Д. Б. Поверхневе зміцнення матеріалів працюючих в

умовах комплексного впливу агресивних речовин: монографія. Кам'янське: ДДТУ. 2019. 173 с.

226. Стацюк В. Н., Фогель Л. А., Айт С., Иманбаева А. Б. Электродные реакции на латунном и медном электродах в растворах ингибиторов коррозии на основе фосфоновых кислот. *Вестник ТГУ. №18(5)*. 2013. С. 2325–2329.

227. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Гайдаенко А. С., Серeda Д. Б. Анализ термодинамических характеристик при получении покрытий на сталях, работающих в условиях коксохимического производства *Зб. наук. пр. ДДТУ*. 2018. № 2(33). С. 41–45.

228. Духанин Г. П., Козловцев В. А. Термодинамические расчеты химических реакций: учеб. пособие. Волг–ГТУ. Волгоград, 2010. 96с.

229. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. М. : Наука, 1978. – 496 с., 1979. – 344 с.; Т. II. Кн. 1. 1979. – 440 с.; Т. II. Кн. 2., 1979. – 344 с., Т. III. Кн. 1, 1981. – 472 с.; Т. III. Кн. 2., 1981. – 400 с.; Т. IV. Кн. 2., 1982. 560 с.

230. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.

231. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Проблемы горения в химической технологии и металлургии*. Черноголовка: ОИХФ, 1975. С. 174–188.

232. Равделя А. А., Понаморева А. М. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. 232 с.

233. Мамян С. С., Ширяев А. А., Мержанов А. Г. Термодинамические исследования возможности образования неорганических материалов в режиме СВС восстановительной стадией. *Инженерно-физический журнал*. 1993. №4. С. 431–438.

234. Едильбаев А. И. Исследование возможности обезжелезивания марганцевых концентратов. Вестник Национальной инженерной академии РК. Алматы – 2008. Вып.4. С. 125–133.
235. Белов Г. В., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем [Электронный ресурс]: учеб. пособие по курсу "Термодинамика". МГТУ им. Н.Э. Баумана, Фак. "Энергомашиностроение". М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2013. 96 с.
236. Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф., Хина Б. Б., Ловшенко З. М., Лозиков И. А. Термодинамическое моделирование гетерогенного взаимодействия при механическом легировании в системах на основе меди. *Вестник Белорусско-Российского университета*. 2012. №1(34). С. 23–35.
237. Белов Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М. : Научный мир, 2002. 184с.
238. Shiryayev A. Thermodynamics of SHS processes: *An advanced approach. International Journal of SHS*. 1995. № 4. P. 351–362.
239. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов К. Моисеев; М.: Наука, 1982. 264 с.
240. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М. : Металлургия, 1994. 352 с.
241. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1979. 197 с.
242. Chase M. W. Thermochemical Tables. *Journal of Physics and Chemistry Reference Data*. 4th edition. 1998. Monograph 9. P. 1–19.
243. Binnewies M., Milke. E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. Weinheim: Wiley –VCHVerlag GmbH, 2002. 928 p.
244. Термодинамические свойства индивидуальных соединений / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1982. Т.1–4.

245. Хина Б. Б., Ильющенко А. Ф., Беляев А. В. Термодинамическое моделирование многокомпонентной порошковой СВС-системы. *Порошковая металлургия*. 2003. № 26. С. 35–42.
246. Binary Alloy Phase Diagrams: ed. by Т. В. Massalski etc. Metals Park: ASM International, 1990. 1824 p.
247. Лякишева Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: Т.2. М. : Машиностроение, 1996. 1024 с.
248. Дриц М. Е. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справочник. М: Наука, 1979. 248 с.
249. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ: справочник. Л.: Химия, 1977. – 390 с.
250. Лебедев Б. В., Смирнова Н. Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов – Н. Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 1999. 274 с.
251. Козловцев В. А., Голованчиков А. Б., Ильин А. В. Методы расчета химических равновесий при синтезе ВМС: учебное пособие. ВолгГТУ. Волгоград, 2003. 61 с.
252. The National Bureau of Standards Tables of Chemical Thermodynamic Properties. – NBS, 1982.
253. Kruglyak I. V., Khina V. B., Goranskiy G. G. Obtaining complex diffusion layers using composite saturating environment. *Вісник НТУ «ХПІ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії*. 2019. № 11(1336). С. 27–30.
254. Серета Б. П., Кругляк І. В., Баскевич О. С., Белоконь Ю. О., Кругляк Д. О., Серета Д. Б. Поверхнєве зміцнення конструкційних матеріалів з використанням композиційних насичуючих середовищ: монографія. Кам'янське : ДДТУ, 2019. 242 с.
255. Серета Б. П., Кругляк І. В., Белоконь Ю. А., Кругляк Д. О. Термодинамічний аналіз реакцій СВС-систем одержання багатоконден-

тних покриттів у режимі горіння. *Металургія: зб. наук. праць*. 2009. Вип. 19. С. 67–72.

256. Середа Б. П., Кругляк И. В., Белоконь Ю. О. Термодинамический анализ процесса формирования защитных покрытий на высокоуглеродных материалах, полученных в условиях СВС. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. Науковий журнал*. 2008. №2. С. 21–24.

257. Середа Б. П., Палехова И. В., Кругляк И. В. Оптимизация технологии получения многокомпонентных покрытий на основе титана в условиях СВС. *Математичне моделювання*. 2017. 2 (37). С. 38–49.

258. Sereda B. P., Palekhova I. V., Kruglyak I. V. Using the method of mathematical modeling for obtaining multicomponent titanium SHS-coatings. *Математичне моделювання*. 2018. №1(38). С. 83–87. DOI:[https://doi.org/10.31319/2519-8106.1\(38\)2018.129029](https://doi.org/10.31319/2519-8106.1(38)2018.129029)

259. Середа Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О. Инновационная технология получения хромированных диффузионных покрытий с использованием композиционных насыщающих сред. *Вісник НТУ «ХПИ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії*. 2018. № 31(1307). С. 82–87.

260. Sereda B., Khina B. Kruglyak I. Thermodynamic analysis of the gas environment in the formation of diffusion coatings using composite saturating charges. *Металургія: зб. наук. праць*. 2020. Вип. 2 (43). С. 43–49.

261. Sereda B. P., Kruglyak I.V. Surface hardening of construction materials with the use of composite saturating charges. *Перспективні технології та прилади*. Луцьк: Луцький НТУ. 2020. Вип. 17. С. 114–121.

262. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Kruglyak D., Kruglyak I., Sereda D. Thermodynamics analysis of flowing for SHS-reactions in system Ni-Al alloys. *Materials Science and Technology 2019 Portland, Ore., USA, 2019*. pp. 1395–1400. https://DOI 10.7449/2019/ MST_2019_ 1395_1400 - SCOPUS.

263. Середа Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Середа Д. Б. Термодинамічне моделювання газової фази при отриманні титанових покриттів з

використанням композиційних насичуючих середовищ. «*Priority directions of science and technology development*»: materials the 2nd International scientific and practical conference “Priority directions of science and technology development” Київ. 2020. С. 331–334.

264. Kryglyak I., Sereda B., Kruglyak D., Sereda D. Formation of bored coatings using composite saturating charges. *Eurasian scientific congress: materials the 11th International scientific and practical conference «Eurasian scientific congress»*. Barcelona. 2020. 613 p. P. 199–204.

265. Sereda B., Hina B., Kruglyak I., Sereda D. Mathematical modeling of diffusion layers formation using compositional saturating batches charges. *Математичне моделювання*. 2020. №2(43). С. 79–85. [https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(43\)2020.219273](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(43)2020.219273)

266. Sereda B., Kryglyak I., Sereda D. Advanced materials for getting heat-resistant protective coating under SHS conditions. *Materials 10th International Conference : Advanced materials and technologies: From idea to market* (Ninghai 24–26 October 2018). AMT. 2018. P 171.

267. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетика. М. : Физматлит, 2012. 400 с.

268. Khina B. B. *Combustion Synthesis of Advanced Materials*. New York, NY: Nova Science Publ., Inc., 2010. 110 pp.

269. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе. *Физика горения и взрыва*, 1971. Т.7. №1. С.19–28.

270. Алдушин А. П., Хайкин Б. Е. К теории горения смесевых систем, образующих конденсированные продукты реакции. *Физика горения и взрыва*. 1974. №3. С. 313–323.

271. Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г. О закономерностях спинового режима распространения фронта горения. *Физика горения и взрыва*. 1980. Т 16. №2. С. 3–10.

272. Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г. О горении безгазовых составов при наличии теплопотерь. *Физика горения и взрыва*, 1987. Т 23. № 3. С.46-52.
273. Хусид Б. М., Хина Б. Б., Баштовая Е. А. Численное исследование тепловых процессов при закалке вещества в волне СВЧ. *Физика горения и взрыва*, 1991. Т. 27. № 6. С. 64–72.
274. Кубашевский О., Оллокк С. Б. *Металлургическая термехимия*. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
275. Barin I., Knacke O. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. – Berlin: Springer–Verlag, 1973. 949 pp.
276. Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. 3rd Edition. – New York, NY: VCH Publishers, Inc., 1995. 2003 pp.
277. Chase M.W., jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th edition // *Journal of Physics and Chemistry Reference Data*. Monograph 9, 1998, p.1–1951.
278. Binnewies M., Milke E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. 2nd edition. – Weinheim: Wiley–VCH Verlag GmbH, 2002. 928 p.
279. *Smithells Metals Reference Book*. 8th edition. Ed. by W.F. Gale and T.C. Totemeier. – Amsterdam: Elsevier Inc., 2004. 2072 p.
280. Самарский А. А. *Введение в теорию разностных схем*. – М.: Наука, 1971. 552 с.
281. Калиткин Н. Н. *Численные методы*. – М.: Наука, 1978. 512с.
282. Годунов С. К., Рябенький В. С. *Разностные схемы: введение в теорию*. – М.: Наука, 1977. 440с.
283. *ASM Handbook*, vol. 3. Alloy Phase Diagrams. – ASM International, Materials Park, OH, 1992. 1741p.
284. Ворошнин Л. Г. *Борирование промышленных сталей и чугунов: (Справ. пособие)*. – Мн. : Белорусь 1981. 205 с.
285. Павлов П. В., Хохлов А. Ф. *Физика твердого тела: Учеб. 3-е изд., стер.* – М.: Высш. шк.; 2000. 494с.
286. Лариков Л. Н., Исайчев В. И. *Диффузия в металлах и сплавах: справочник*. – Киев : Наукова думка, 1987. 510 с.

287. Мерер Х. Диффузия в твердых телах. Пер. с англ. – Москва : Интеллект, 2011. 536 с.
288. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах: учеб. Пособие. Москва : Металлургия, 1978. 248 с.
289. Лобанов М. Л., Зорина М. А. Методы определения коэффициентов диффузии: учеб. пособие. Екатеринбург:Изд-во Урал. ун-та, 2017.100 с.
290. Термическая обработка в машиностроении: справочник. /Под редакцией д-ра техн. наук проф. Ю. М. Лахтина и д-ра техн. наук проф. А.Г. Рахштадта. Москва: Машиностроение, 1980. 783с.
291. Фирстов С. А., Саржан Г. Ф. О температурной зависимости коэффициента диффузии. *Электронная микроскопия и прочность материалов*: Сб. науч. тр. – К.: ІПМ НАН України, 2014. Вип.20. С. 71–75
292. Середа Б. П., Шейко С. П., Белоконь Ю. А., Кругляк И. В., Падалка В. П. Исследование влияния легирующих элементов на процессы структурообразования в штамповой стали. *Металургія: зб.наук. праць*. 2012. Вип. 2(27). С. 38–41
293. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов. – Черноголовка: ИСМАН, 1998. 512 с.
294. Тепломассообмен в процессах горения. /Под. ред. Мержанова А.Г. Черноголовка: ОИХФ АН, 1980. 152 с.
295. Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф. Восстановление окислов металлов алюминием М., «Металлургия», 1967. 248 с.
296. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф., Лапко С. И. Алюмотермия. М., «Металлургия», 1978. 424 с.
297. Середа Б. П., Палехова И. В., Кругляк И. В. Моделирование основных закономерностей формирования хромированных и титано-хромированных покрытий на сталях при нестационарных температурных условиях. *Математичне моделювання*. 2017. Вип. 1(36). С. 36–39.

298. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Kruglyak D. O., Adamchuk S. I., Sereda, D. B. Modeling the process of complete coatings using composite basic environments. *Математичне моделювання*. 2018. № 2(39). С. 206–212.
299. Кругляк И. В. Моделирование процесса отримання покриттів в композиційних насичуючих середовищах. *Математичне моделювання*. 2019. № 1(40). С.186–194. DOI:[https://doi.org/10.31319/2519-8106.1\(40\)2019.166203](https://doi.org/10.31319/2519-8106.1(40)2019.166203)
300. Kruglyak I. V. Modeling of diffusion coatings structure with vanadium and tungsten in composition-filling environments. *Математичне моделювання*. 2020. № 1(42). С. 56–63.
301. Sereda B., Gaydayenko A., Kryglyak I., Sereda D. Protective coatings obtained under conditions of SHS for work in coke production. *Перспективні технології та прилади. Зб. наук. праць*. 2018. Вип. 13. С. 121–124.
302. Sereda B., Zherebtsov A., Belokon' Y., Kruglyak I., Sheyko S. The Modeling of Products Pressing in SHS-Systems. *Material Science & Technology* 2008 Pittsburgh, Pa., USA, 2008, pp. 827–831
303. Sereda B., Sereda D., Kovalenko A., Kryglyak I. Simulations and modeling of metallurgical phenomena produced on pressing in SHS-conditions *Materials Science and Technology* 2017, Pittsburgh, Pa., USA, 2017, pp. 727–732.
304. Sereda B., Belokon Y., Sereda D., Kruglyak I. Modeling of processes for the production of based TiAl and NiAl in the conditions of SHS for aerospace applications. *Materials Science and Technology* 2019, Portland, Ore., USA, 2019. pp. 137–142.
305. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Kruglyak I., Sereda D. Modeling of the processes of obtaining porous materials under SHS conditions. *Materials Science and Technology* 2019, Portland, Ore., USA, 2019. pp. 1331–1335.
306. Sereda B., Kruglyak I., Sheyko S., Belokon Y. Application of activation of substrate by aluminum and copper for increase of adhesive durability of sheeting's received in self-propagating high-temperature synthesis. *Euradh'08. The 10 International Conference on the Science and Technology of Adhesion and Adhesives*. Oxford, UK. 2008. P. 437–439.

307. Процесы горения в химической технологии и металлургии под ред. Мержанова А. Г. Черноголовка 1975. 289с.
308. Edition Edited by W.F. Gale and T.C. Totemeier. Gale W.F., Totemeier T.C. (Eds.) Smithells Metals Reference Book
309. Особо тугоплавкие элементы и соединения. /Под ред. Котельникова С. Башлыков, Заки Галиакбаров, А. Каштанов: справочник. М: Металлургия, 1970. 376с.
310. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения: справочник по свойствам и применению. М. 1963.
311. Косолапова Т. Я. Карбиды. Тугоплавкие материалы в машиностроении: справочник.– М. : Металлургия, 1968. 300с.
312. Особо тугоплавкие элементы и соединения: справочник. М., 1969; Тугоплавкие карбиды [Сборник], под ред. Г. В. Самсонова, К., 1970.
313. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Жеребцов А. А., Белоконь Ю. А., Падалка В. П. Исследование получения интерметаллических соединений методом самороспостраняющегося высокотемпературного синтеза. *Металургія: зб. наук. праць*. 2008. Вип.18 С. 118–122.
314. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov A., Belokon' Y. The influence of deformation process at titan aluminides retrieving by SHS-compaction technologies. *Metallurgical and Mining Industry*. 2011. №7. P. 59–63.
315. Серeda Б., Кругляк Д., Кругляк І., Онищенко А. Підвищення експлуатаційних властивостей деталей з СВС-покриттям методом пластичної деформації. *Машинознавство*. 2012. №9–10. С. 43–46.
316. Серeda Б. П., Михайлин В. М., Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Повышение износо- и коррозионной стойкости деталей оборудования металлургических предприятий. *Металургія: зб. наук. праць*. 2013. Вип. 2 (30). С. 146–152.
317. Серeda Б. П. Белоконь Ю. О. Кругляк І. В. Серeda Д. Б. Комбіноване деформування матеріалів з інтерметалідним хромоалітованим покриттям, отриманим в умовах саморозповсюджувального високотемпе-

ратурного синтезу. *Обработка материалов давлением. Зб. наук. праць ДДМА*. 2015. № 1 (40). С.103–107.

318. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov A., Sheyko S., Belokon Y. The Processes Research of Structurization of Titan Aluminides Received by SHS. *Material Science & Technology* 2009. Pittsburgh, Pa., USA, 2009, pp. 2069–2073.

319. Sereda B., Kruglyak I., Kruglyak D., Sereda D., Sheyko S. The protective coverings obtaining on copper alloys in condition of SHS. *Materials Science and Technology* 2010. Houston, Tx., USA, 2010, pp. 2115–2119.

320. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Krugljak I., Sereda D., Korobochka A. The formation of intermetallic catalysts porous structures. *Materials Science and Technology*. 2019 Portland, Ore., USA, 2019. pp. 1324–1328. https://DOI.10.7449/2019/MST_2019_1324_1328.

321. Середя Б. П., Кругляк И. В., Белокопъ Ю. А., Жеребцов А. А. Обробка металів тиском при нестационарних температурних умовах: монографія. Запоріжжя: ЗГИА, 2009. 230с.

322. Середя Б. П., Кругляк И. В., Белокопъ Ю. О., Жеребцов А. А., Падалка В. П. Высокотемпературные покрытия на графите, полученные с использованием газотранспортной СВС-технологии. *Металургия: зб. наук. праць*. 2008. Вип.17. С. 66–70.

323. Кругляк И. В., Середя Д. Б., Кругляк Д. О. Получение многокомпонентных силицированных покрытий в режиме горения СВС-систем. *Перспективні технології та прилади*. 2017. № 10(1). С. 89–97.

324. Sereda B., Sereda D., Kruglyak I. Selection of materials for use in corrosive environments using SHS technology for automobile parts. *Materials Science and Technology* 2018, Columbus, Oh., pp.1414–1418.

325. Свирневский Н. Моделирование и распознавание 2D/3D образов. (Modeling and recognition of 2D/3D images) [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: https://api-2d3d-cad.com/3d_reconstruction_android/

326. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочное издание. – М.: Металлургия, 1986. 440 с.

327. Середя Б. П., Белоконь Ю. О., Середя Д. Б., Кругляк И. В. Получение хромоалитированных покрытий на углеродистых материалах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. научн. трудов*. 2015. Вып. 81. С. 296–301.

328. Kruglyak I. V. Research of residual stresses on coatings obtained using composite powder materials. *Зб. наук. праць ДДТУ*. 2019. Вип. 2(35). С. 47–50. DOI 10.31319/2519-2884.35.2019.42

329. Sereda B., Kryglyak I., Kruglyak D., Sereda D., Sheyko S. The protective coverings obtaining on copper alloys in condition of SHS. *Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2010*, P. 2115–2119.

330. Sereda B., Kryglyak I., Sereda D., Gaydaenko A., Kruglyak D. Development of wear-resistant coatings for automotive parts after processing in SHS conditions. *Journal of Sustainable Development of Transport and Logistics*, 4(1). 2019. P. 25–30. DOI.10.14254/jsdtl.2019.4-1.3

331. Sereda B., Kruglyak I., Sheyko S. The Reception of Borized Coatings Eutectic Type on Steel in SHS-Conditions. *Material Science & Technology 2008 Pittsburgh, Pa., USA, 2008*, pp. 1884–1889.

332. Kruglyak I. V. Technology for the production of chrome diffusion coatings in composite media. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем: матеріали X Міжн. наук.-практ. конф. Чернігів: НУЧП*. 2020. С. 43–45.

333. Kryglyak I., Sereda B., Kruglyak D., Sereda D. Research of physical and mechanical properties of diffusion coatings obtained with the use of composite saturating charges. *The world of science and innovation: materials the 4th International scientific and practical conference*. London, UK. 2020. 746 p. P. 84–90.

334. Кругляк И. В., Серeda Б. П. Дослідження експлуатаційних характеристик дифузійних шарів, отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ. *Приладобудування та метрологія. Сучасні проблеми, тенденції розвитку*: матеріали IV Всеукр. наук.-практ. конф. Луцьк: ЛНТУ. 2020. С. 44–45.

335. Sereda B., Kruglyak I., Sereda D., Kruglyak D. Obtaining molybdenum diffusion coatings on structural materials using composite saturating charges. *Science and education: problems, prospects and innovations: materials the 2th International scientific and practical conference*. Kyoto, Japan. 2020. 746 p. P. 117–121.

336. Кругляк И. В. Отримання дифузійних шарів, легованих вольфрамом, з використанням композиційних насичуючих середовищ. *Теорія, технологія та машини обробки металів*: матеріали Міжнародній науково-технічній конференції. Кам'янське: ДДТУ. 2020. С. 8.

337. Захисне покриття вуглеграфітових матеріалів: пат. 30444 Україна: МПК С25С 3/06 (2007.01). №u200712381; заявл. 07.11.2007; опубл. 25.02.2008, Бюл. № 4. 4с.

338. Склад для захисного покриття на вуглеграфітових та вуглець-вуглецевих композиційних матеріалах: пат. №80428 Україна: МПК С25С3/06. № u201214424; заявл. 17.12.2012; опубл. 27.05.2013, Бюл. №10. 3с.

339. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О. Поверхностное упрочнение меди и медных сплавов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Металургія: зб. наук. праць*. 2010. Вип. 21. С. 132–136.

340. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Бондаренко Ю. В. Многокомпонентные защитные покрытия на основе титана на бронзах и латунях, полученные в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Теория и практика металлургии*. Днепропетровск. 2010. № 5–6. С. 64–66.

341. Середя Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Бондаренко Ю. В. Исследование физико–механических свойств многокомпонентных защитных покрытий на медных сплавах. *Металургия: зб. наук. праць*. 2011. Вип. 24. С. 97–101.

342. Sereda B., Kruglyak I., Kruglyak D., Sereda D., Sheyko S. The Researching of Deformational Parameters at Copper Alloys Rolling with Protective Coatings. *Material Science & Technology* 2011, Columbus, Oh., 2011, pp.1710–1714.

343. Sereda B., Sereda D., Kruglyak I. Production of highly effective SHS coatings operating in oxidizing and corrosive environments. *Materials Science & Technology* 2017, Pittsburgh, Pa., USA, 2017, pp. 424–429.

344. Склад захисного покриття мідних сплавів: пат. 65211 Україна: МПК С23С 10/28, С23С 10/06, С23С 10/38, С23С 10/48 (2006.01). №u201106517; заявл. 24.05.2011; опубл. 25.11.2011, Бюл. № 22. 4с.

345. Титлянов А. Е., Радюк А. Т., Кузнецов В. Е. и др. Создание износостойких слоев на медных изделиях. *Материаловедение*. 1998. № 12. С. 42–44.

346. Середя Б. П., Кругляк И. В., Середя Д. Б., Кругляк Д. О. Получение защитных покрытий на медных сплавах при нестационарных температурных условиях. *Зб. наук. праць ДДТУ*. 2018. Вип. 2(33). С. 45–49.

347. 3D ML. Часть 1: формы представления 3D-данных. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://habr.com/ru/company/itmai/blog/503358/>

348. Tatarchenko, Maxim & Dosovitskiy, Alexey & Brox, Thomas. (2017). Octree Generating Networks: Efficient Convolutional Architectures for High-resolution 3D Outputs <https://habr.com/ru/company/itmai/blog/503358/>

349. Novotni, Marcin and Reinhard Klein. “Shape retrieval using 3D Zernike descriptors.” *Computer-Aided Design* 36 (2004): P.1047–1062.

350. Kruglyak I. V. Study of physical and mechanical properties of diffusion layers obtained using composite saturative environments. *Вісник НТУ*

«ХПІ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії. 2019. № 12 (1337). С. 27–30.

351. Kruglyak I. V. Formation of diffusion allitated layers using compositive saturating environments working in conditions of complex influence of aggressive environments of cox-chemical production. *Вісник НТУ «ХПІ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії. 2020. № 2(1351). С. 34–38.*

352. Середа Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О. Инновационная технология получения хромированных диффузионных покрытий с использованием композиционных насыщающих сред. *Ресурсозбереження та енерго-ефективність процесів і обладнання обробки тиском у машинобудуванні та металургії: мат. X Міжнар. наук.-техн. конф. Харків: НТУ «ХПІ». 2018. С. 86–87*

353. Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Середа Б. П. Формування дифузійних шарів конструкційних матеріалів з використанням композиційних насичуючих середовищ на основі алюмінію. *Машини і пластична деформація металу: матеріали IV Міжнар. наук.-техн. конф. Кам'янське: ДДТУ. 2018. С. 27.*

354. Захисне покриття на титанових сплавах: пат. №44533 Україна: МПК (2009) С23С 14/00. № u200913317; заявл. 07.04.2009; опубл. 2009. 12.10.2009, Бюл. №19. 4с.

355. Собачкин А. В. Микротвердость и износостойкость покрытий из механоактивированных СВС-материалов, наплавленных электродуговым методом. *Современные техника и технологии: материалы XVIII Межд. науч.-практ. конф. 2012. С. 223–224*

356. Евграфов В. А., Орлов Б. Н. Влияние твердости поверхностного слоя на абразивный износ рабочих органов почвообрабатывающих машин. Ремонт, восстановление, модернизация. 2004. №3. С. 2–22.

357. Каковкин О. С., Дарахвелидзе Ю. Д., Старченко Г. Г. Особенности легирования наплавленного металла карбидом титана при дуговой износостойкой наплавке. Сварочное производство. 1989. № 5. С. 41–42.

358. Серета Б. П., Кругляк И. В., Кочнева О. В., Коровкін А. А. Отримання зносостійких силіційованих покритті для деталей автотранспортної техніки сільськогосподарського призначення. *Актуальні задачі сучасних автотехнологій*: матеріали VI Міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів. Тернопіль: ТДТУ. 2017. С. 44–45.

359. Долгов Н. А., Букетова Н. Н. Особенности измерения остаточных напряжений в полимерных композиционных покрытиях. *Науковий вісник Херсонської державної морської академії*. 2012. №1(6). С. 235–242.

360. Стухляк П. Д., Добротвор І. Г., Букетов А. В., Сорівка І. Т. Вплив об'єму зовнішніх поверхневих шарів на залишкові напруження у епоксикомпозитах. *Наукові нотатки*. 2011. № 31. С. 375–380.

361. Петушков В. Г., Кудинов В. М., Фадеенко Ю. И. Обработка взрывом сварных соединений металлоконструкций. М. : Металлургия, 1993. 160 с.

362. Буркин С. П., Шимов Г. В., Андрюкова Е. А. Остаточные напряжения в металлопродукции: учебное пособие. Екатеринбург: Изд. Урал. ун-та. 2015. 248 с.

363. [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Адгезія#:text=Адгезія%20\(лат.,язки%20між%20матеріалами%2C%20що%20склеюються](https://uk.wikipedia.org/wiki/Адгезія#:text=Адгезія%20(лат.,язки%20між%20матеріалами%2C%20що%20склеюються).

364. Тополянский П. А., Ермаков С. А., Соснин Н. А. Твердость тонкопленочного покрытия, наносимого методом финишного плазменного упрочнения. Санкт-Петербург. С.291–315. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://doc.pla.yer.ru/90463091-Tverdost-tonkoplenochnogo-pokrytiya-nanosimogo-metodom-finishnogo-plazmen-nogo-uprochneniya.html>.

365. Научные основы материаловедения / общ. ред. Б. Н. Арзамасова. М.: МГТУ, 1994. 366 с.

366. Серета Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О. Отримання зносостійких захисних покриттів на мідних сплавах в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу. *Приладобудування та метрологія. Сучасні проблеми, тенденції розвитку*: матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф. Луцьк: ЛНТУ. 2016. С. 37–40.

367. Серета Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Падалка В. П., Онищенко А. Н., Серета Д. Б. Диффузионное титанирование как метод повышения износостойкости латуни и бронзы в агрессивных средах. *Металургія: зб. наук. праць*. 2012. Вип. 1(26). С. 76–80.

368. Sereda B., Korobochka A., Sereda D., Kruglyak I. Control of zinc coatings obtained under SHS conditions. *Materials Science and Technology 2019* P. 557–562.

369. Коровкин А. А., Серета Б. П., Кругляк И. В. Получение многокомпонентных износостойких покрытий с использованием нанопорошков для повышения качества ГТД в условиях СВС. *Людина і Космос: матеріали XVIII Міжн. молод. науч.-практ. конф. Дніпропетровськ: НЦАОМ ім. О.М. Макарова*, 2016. С. 375.

370. Гаркунов Д.Н. Триботехника. – М.: Машиностроение, 1989. 328 с.

371. Поклад В. А., Шкретов Ю. П., Абраимов Н. В. Покрытия для защиты от высокотемпературной газовой коррозии лопаток ротора турбины ГТД. *Двигатель*. 2010. №4 (70). С. 4–8.

372. Бейгул О. А., Серета Д. Б., Кругляк И. В., Шиллер А. Г., Токаев В. Н., Чернета О. А. Получение защитных жаростойких покрытий для деталей автомобильной техники. *Перспективні технології та прилади*. Луцьк: Луцький НТУ. 2017. Вип. 11. С. 13–16.

373. Зима І. Е., Кругляк І. В. Корозійна стійкість багатоконпонентних силіційованих покриттів, отриманих в композиційних насичуючих середовищах. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій*: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. присвячена 80-річчю кафедри хімії ХНУМН. Харків: ХНУМГ. 2019. С. 146.

374. Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Серeda Б. П. Дослідження жаростійкості алітованих покриттів, отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ. *Нові сталі та сплави і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів*: матеріали XIV Міжнар. наук.-техн. конф. Запоріжжя: ЗНТУ. 2019. С. 199–200.

375. Углеродные материалы. [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.sohim.by/rus/production/carbon/fabric>

376. Серeda Б. П., Белоконь Ю. О., Серeda Д. Б., Кругляк И. В. Получение хромоалитированных покрытий на углеродистых материалах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: матеріали XXV Міжн. наук. конф. «*Стародубовські читання-2015*». Дніпропетровськ: ПГАСА. 2015. С. 296–301.

377. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Гайдаенко А. С., Нестеренко С. В., Банніков Л. П., Серeda Д. Б. Дослідження корозійної стійкості конструкційних матеріалів, працюючих в умовах сульфатних розчинів коксохімічного виробництва. *Зб. наук. праць ДДТУ*. 2019. Вип. 1(34). С. 54–59.

378. Sereda B., Korobochka A., Sereda D., Krugljak I. Obtaining zinc coatings on a sheet steel in SHS conditions. *Materials Science and Technology 2019 Portland, Ore., USA*, 2019. pp. 563–567.

379. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov, A., Belokon' Y., Belokon, K., Sereda D. The retrieving of heat-resistant alloys on intermetallic base for details of gas turbine engine hot track in SHS conditions. *Materials Science and Technology 2010. Houston, Tx., USA*, 2010, pp. 2097–2102

380. Колотыркин Я. М. *Металл и коррозия*. М.:Металлургия.1985. 88с.

381. Sereda B., Sereda D., Gaydaenko A., Kruglyak I. Obtaining surface coatings providing protection against extreme conditions of coke production. *Materials Science and Technology 2019 Portland, Ore., USA*, 2019. pp. 1318-1323

382. Руководящий технический материал: РТМ 26-01-21-68. Методы коррозионных испытаний металлических материалов. Основные требования.

Оценка результатов. Всесоюзн. науч.-исслед. и констр. ин-т хим. машиностроения. М, 1969.

383. Nesterenko S. V., Troshin V. M., Bannikov L. P., Karchakova V. V. Improving the corrosion resistance of steel and alloys in coal-tar processing *Coke and Chemistry*, 2016. vol. 59. №10. P. 389–395.

384. Cheshko F. Microscopic Study of the Coal Tar Carbonaceous Dispersed Phase. *Chemistry & Chemical Technology*. 2011. № 5(3). P. 355–362.

385. Бехтер А. А., Федькова Г. Я., Гайдаенко А. С., Чешко Ф. Ф. Перспективы расширения сбыта электродного пека на ЧАО «Запорожжкокс». *Углекхимический журнал*. 2019. №1-2. С. 38–44.

386. Нестеренко С. В., Ханин А. М. Защита оборудования сульфатных отделений от коррозии. *Кокс и химия*. 1988. №5. С. 15-19.

387. Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыксин И. Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите /Под ред. Я. М. Колотыркина. Л.: Химия, 1972. 238 с.

388. Mansfeld F. Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements. *Corrosion*. 1973. № 19. № 10. P. 397.

389. Стацюк В. Н., Фогель Л. А., Айт С., Иманбаева А. Б. Электродные реакции на латунном и медном электродах в растворах ингибиторов коррозии на основе фосфоновых кислот. *Вестник ТГУ*. №18 (5). 2013. С. 2325–2329.

390. Кобелев А. Г., Титлянов А.Е, Кузнецов В.Е. Особенности холодной прокатки композиционных материалов с резкой послойной анизотропией механических свойств. *Труды III конгресса прокатчиков*. М.: 2000.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Середа Б. П., Кругляк І. В., Баскевич О. С., Белоконь Ю. О., Кругляк Д. О., Середа Д. Б. Поверхнєве зміцнення конструкційних матеріалів з використанням композиційних насичуючих середовищ : монографія. Кам'янське : ДДТУ, 2019. 242 с. ISBN 978-966-175-187-2

2. Середа Б. П., Банніков Л. П., Нестеренко С. В., Гайдаєнко О. С., Кругляк І. В., Середа Д. Б. Поверхнєве зміцнення матеріалів працюючих в умовах комплексного впливу агресивних речовин : монографія. Кам'янське : ДДТУ, 2019. 173 с. ISBN 978-966-175-185-8

3. Середа Б. П., Кругляк І. В., Белоконь Ю. А., Жеребцов А. А. Обробка металів тиском при нестационарних температурних умовах : монографія. Запоріжжя : ЗГИА, 2009. 230с.

4. Середа Б. П., Кругляк І. В., Белоконь Ю. О. Термодинамический анализ процесса формирования защитных покрытий на высокоуглеродных материалах, полученных в условиях СВС. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. Науковий журнал.* 2008. № 2. С. 21–24.

5. Середа Б. П., Кругляк І. В., Белоконь Ю. О., Жеребцов А. А., Падалка В. П. Высокотемпературные покрытия на графите, полученные с использованием газотранспортной СВС-технологии. *Металургія: зб. наук. праць.* 2008. Вип.17. С. 66–70.

6. Середа Б. П., Кругляк І. В., Жеребцов А. А., Белоконь Ю. А., Падалка В. П. Исследование получения интерметаллических соединений методом самороспостраняющегося высокотемпературного синтеза. *Металургія: зб. наук. праць.* 2008. Вип.18. С. 118–122.

7. Серета Б. П., Кругляк І. В., Белоконь Ю. А., Кругляк Д. О. Термодинамічний аналіз реакцій СВС-систем одержання багатоконпонентних покриттів у режимі горіння. *Металургія: зб. наук. праць*. 2009. Вип. 19. С. 67–72.

8. Серета Б. П., Кругляк І. В., Кругляк Д. О. Поверхностное упрочнение меди и медных сплавов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Металургія: зб. наук. праць*. 2010. Вип. 21. С. 132–136.

9. Серета Б. П., Кругляк І. В., Кругляк Д. О., Бондаренко Ю. В. Многокомпонентные защитные покрытия на основе титана на бронзах и латунях, полученные в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Теория и практика металлургии*. Днепропетровск. 2010. № 5–6. С. 64–66.

10. Серета Б. П., Кругляк І. В., Кругляк Д. О., Бондаренко Ю. В. Исследование физико–механических свойств многокомпонентных защитных покрытий на медных сплавах. *Металургія: зб. наук. праць*. 2011. Вип. 24. С. 97–101.

11 Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov A., Belokon' Y. The influence of deformation process at titan aluminides retrieving by SHS-compaction technologies. *Metallurgical and Mining Industry*. 2011. №7. P.59–63.

12. Серета Б. П., Кругляк І. В., Кругляк Д. О., Падалка В. П., Онищенко А. Н., Серета Д. Б. Диффузионное титанирование как метод повышения износостойкости латуни и бронзы в агрессивных средах. *Металургія: зб. наук. праць*. 2012. Вип. 1 (26). С. 76–80.

13. Серета Б., Кругляк Д., Кругляк І., Онищенко А. Підвищення експлуатаційних властивостей деталей з СВС-покриттям методом пластичної деформації. *Машинознавство*. 2012. №9–10. С. 43–46.

14. Серета Б. П., Михайлин В. М., Кругляк І. В., Кругляк Д. О., Повышение износо- и коррозионной стойкости деталей оборудования металлургических предприятий. *Металургія: зб. наук. праць*. 2013. Вип. 2 (30). С. 146–152.

15. Серeda Б. П., Белоконь Ю. О., Серeda Д. Б., Кругляк И. В. Получение хромоалитированных покрытий на углеродистых материалах в условиях само-распространяющегося высокотемпературного синтеза. *Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. научн. трудов.* 2015. Вып. 81. С. 296–301.
16. Серeda Б. П., Белоконь Ю. О., Кругляк И. В., Серeda Д. Б. Комбіноване деформування матеріалів з інтерметалідним хромоалітованим покриттям, отриманим в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу. *Обработка материалов давлением. Зб. наук. праць ДДМА.* 2015. № 1 (40). С.103–107.
17. Кругляк И. В., Серeda Д. Б., Кругляк Д. О. Получение многокомпонентных силицированных покрытий в режиме горения СВС-систем. *Перспективні технології та прилади.* 2017. № 10(1). С. 89–97.
18. Серeda Б. П., Палехова И. В., Кругляк И. В. Моделирование основных закономерностей формирования хромированных и титанохромированных покрытий на сталях при нестационарных температурных условиях. *Математичне моделювання.* 2017. Вып. 1(36). С. 36–39.
19. Серeda Б. П., Палехова И. В., Кругляк И. В. Оптимизация технологии получения многокомпонентных покрытий на основе титана в условиях СВС. *Математичне моделювання.* 2017. 2 (37). С. 38–49.
20. Бейгул О. А., Серeda Д. Б., Кругляк И. В., Шиллер А. Г., Токаев В. Н., Чернета О. А. Получение защитных жаростойких покрытий для деталей автомобильной техники. *Перспективні технології та прилади.* Луцьк: Луцький НТУ. 2017. Вып. 11. С. 13–16.
21. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Гайдаенко А. С., Серeda Д. Б. Анализ термодинамических характеристик при получении покрытий на сталях, работающих в условиях коксохимического производства *Зб. наук. пр. ДДТУ.* 2018. № 2(33). С. 41–45. DOI:<https://doi.org/10.31319/2519-2884.33.2018.196>
22. Sereda B. P., Palekhova I. V., Kruglyak I. V. Using the method of mathematical modeling for obtaining multicomponent titanium SHS-coatings.

Математичне моделювання. 2018. № 1(38). С. 83–87.
DOI:[https://doi.org/10.31319/2519-8106.1\(38\)2018.129029](https://doi.org/10.31319/2519-8106.1(38)2018.129029)

23. Sereda B., Gaydayenko A., Kryglyak I., Sereda D. Protective coatings obtained under conditions of SHS for work in coke production. *Перспективні технології та прилади. Зб. наук. праць.* 2018. Вип. 13. С. 121–124.

24. Середя Б. П., Кругляк И. В., Гайдаенко А. С. Получение инновационных алитированных покрытий на конструкционных материалах, работающих в условиях коксохимического производства. *Вісник НТУ «ХПИ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії.* 2018. № 30 (1306). С.75–79.

25. Середя Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О. Инновационная технология получения хромированных диффузионных покрытий с использованием композиционных насыщающих сред. *Вісник НТУ «ХПИ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії.* 2018. № 31 (1307). С.82–87.

26. Sereda B. P., Kruglyak I. V., Kruglyak D. O., Adamchuk S. I., Sereda, D. B. Modeling the process of complete coatings using composite basic environments. *Математичне моделювання.* 2018. № 2(39). С. 206–212.
DOI:[https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(39\)2018.154247](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(39)2018.154247)

27. Sereda B., Kryglyak I., Sereda D., Gaydaenko A., Kruglyak D. Development of wear-resistant coatings for automotive parts after processing in SHS conditions. *Journal of Sustainable Development of Transport and Logistics,* 4(1). 2019. P. 25–30. DOI.10.14254/jsdtl.2019.4-1.3

28. Середя Б. П., Кругляк И. В., Гайдаенко А. С., Нестеренко С. В., Банніков Л. П., Середя Д. Б. Дослідження корозійної стійкості конструкційних матеріалів, працюючих в умовах сульфатних розчинів коксохімічного виробництва. *Зб. наук. праць ДДТУ.* 2019. Вип.1(34). С. 54–59.
<https://doi.org/10.31319/2519-2884.34.2019.11>

29. Kruglyak I. V., Khina B. B., Goranskiy G. G. Obtaining complex diffusion layers using composite saturating environment. *Вісник НТУ «ХПИ»: зб.*

наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії. 2019. № 11 (1336). С. 27–30.

30. Кругляк І. В. Моделювання процесу отримання покриттів в композиційних насичуючих середовищах. *Математичне моделювання*. 2019. № 1(40). С.186–194. DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.1\(40\)2019.166203](https://doi.org/10.31319/2519-8106.1(40)2019.166203)

31. Kruglyak I. V. Modeling obtaining of diffusion layers by using a composite powder material. *Математичне моделювання*. 2019. Вип. № 2(41). С. 124–129. DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(41\)2019.185070](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(41)2019.185070)

32. Kruglyak I. V. Study of physical and mechanical properties of diffusion layers obtained using composite saturative environments. *Вісник НТУ «ХПІ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії*. 2019. № 12 (1337). С. 27–30.

33. Kruglyak I. V. Modeling of diffusion coatings structure with vanadium and tungsten in composition-filling environments. *Математичне моделювання*. 2020. № 1(42). С. 56–63. DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.1\(42\)2020.206954](https://doi.org/10.31319/2519-8106.1(42)2020.206954)

34. Kruglyak I. V. Formation of diffusion allitaded layers using compositive saturating environments working in conditions of complex influence of aggressive environments of сох-chemical production. *Вісник НТУ «ХПІ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії*. 2020. № 2 (1351). С. 34–38.

35. Kruglyak I. V. Research of residual stresses on coatings obtained using composite powder materials. *Зб. наук. праць ДДТУ*. 2019. Вип. 2(35). С. 47–50. DOI 10.31319/2519-2884.35.2019.42

36. Sereda B., Khina B. Kruglyak I. Thermodynamic analysis of the gas environment in the formation of diffusion coatings using composite saturating charges. *Металургія: зб. наук. праць*. 2020. Вип. 2 (43). С. 43–49.

37. Sereda B. P., Kruglyak I.V. Surface hardening of construction materials with the use of composite saturating charges. *Перспективні технології та прилади*. Луцьк: Луцький НТУ. 2020. Вип. 17. С. 114–121.

38. Sereda B., Hina B., Kruglyak I., Sereda D. Mathematical modeling of diffusion layers formation using compositional saturating batches charges. *Математичне моделювання*. 2020. № 2(43). С. 79–85. DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(43\)2020.219273](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(43)2020.219273).

39. Sereda B., Kruglyak I., Sheyko S. The Reception of Borized Coatings Eutectic Type on Steel in SHS-Conditions. *Material Science & Technology 2008 Pittsburgh, Pa., USA, 2008*, pp. 1884–1889 - *SCOPUS*.

40. Sereda B., Zherebtsov A., Belokon' Y., Kruglyak I., Sheyko S. The Modeling of Products Pressing in SHS-Systems. *Material Science & Technology 2008 Pittsburgh, Pa., USA, 2008*, pp. 827–831- *SCOPUS*.

41. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov A., Sheyko S., Belokon Y. The Processes Research of Structurization of Titan Aluminides Received by SHS. *Material Science & Technology 2009. Pittsburgh, Pa., USA, 2009*, pp. 2069–2073.

42. Sereda B., Kruglyak I., Kruglyak D., Sereda D., Sheyko S. The protective coverings obtaining on copper alloys in condition of SHS. *Materials Science and Technology 2010. Houston, Tx., USA, 2010*, pp. 2115–2119- *SCOPUS*.

43. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov, A., Belokon' Y., Belokon, K., Sereda D. The retrieving of heat-resistant alloys on intermetallic base for details of gas turbine engine hot track in SHS conditions. *Materials Science and Technology 2010. Houston, Tx., USA, 2010*, pp. 2097–2102- *SCOPUS*.

44. Sereda B., Kruglyak I., Kruglyak D., Sereda D., Sheyko S. The Researching of Deformational Parameters at Copper Alloys Rolling with Protective Coatings. *Material Science & Technology 2011, Columbus, Oh., 2011*, pp.1710–1714 - *SCOPUS*.

45. Sereda B., Sereda D., Kruglyak I. Production of highly effective SHS coatings operating in oxidizing and corrosive environments. *Materials Science & Technology 2017, Pittsburgh, Pa., USA, 2017*, pp. 424–429. https://DOI.10.7449/2017/MST_2017_424_429- *SCOPUS*.

46. Sereda B., Sereda D., Kovalenko A., Kryglyak I. Simulations and modeling of metallurgical phenomena produced on pressing in SHS-conditions *Materials Science and Technology* 2017, Pittsburgh, Pa., USA, 2017, pp. 727–732. [https://DOI 10.7449/2017/MST_2017_727_732](https://DOI.10.7449/2017/MST_2017_727_732) - SCOPUS.

47. Sereda B., Sereda D., Kryglyak I. Selection of materials for use in corrosive environments using SHS technology for automobile parts. *Materials Science and Technology* 2018, Columbus, Oh., pp. 1414–1418. [https://DOI 10.7449/2018/MST_1414_1418](https://DOI.10.7449/2018/MST_1414_1418) - SCOPUS.

48. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Krugljak I., Sereda D., Korobochka A. The formation of intermetallic catalysts porous structures. *Materials Science and Technology*. 2019 Portland, Ore., USA, 2019. pp. 1324–1328. [https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_1324_1328](https://DOI.10.7449/2019/MST_2019_1324_1328) - SCOPUS.

49. Sereda B., Belokon Y., Sereda D., Kruglyak I. Modeling of processes for the production of based TiAl and NiAl in the conditions of SHS for aerospace applications. *Materials Science and Technology* 2019, Portland, Ore., USA, 2019. pp. 137–142. [https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_137_142](https://DOI.10.7449/2019/MST_2019_137_142) - SCOPUS.

50. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Kruglyak I., Sereda D. Modeling of the processes of obtaining porous materials under SHS conditions. *Materials Science and Technology* 2019, Portland, Ore., USA, 2019. pp. 1331–1335. [https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_1331_1335](https://DOI.10.7449/2019/MST_2019_1331_1335) - SCOPUS.

51. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Kruglyak D., Kruglyak I., Sereda D. Thermodynamics analysis of flowing for SHS-reactions in system Ni-Al alloys. *Materials Science and Technology* 2019 Portland, Ore., USA, 2019. pp. 1395–1400. [https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_1395_1400](https://DOI.10.7449/2019/MST_2019_1395_1400) - SCOPUS.

52. Sereda B., Korobochka A., Sereda D., Krugljak I. Obtaining zinc coatings on a sheet steel in SHS conditions. *Materials Science and Technology* 2019 Portland, Ore., USA, 2019. pp. 563–567. [https://DOI 10.7449/2019/MST_563_567](https://DOI.10.7449/2019/MST_563_567) - SCOPUS.

53. Sereda B., Sereda D., Gaydaenko A., Kruglyak I. Obtaining surface coatings providing protection against extreme conditions of coke production.

Materials Science and Technology 2019 Portland, Ore., USA, 2019. pp. https://DOI.10.7449/2019/MST_2019_1318_1323 - SCOPUS.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

54. Sereda B., Kruglyak I., Sheyko S., Belokon Y. Application of activation of substrate by aluminum and copper for increase of adhesive durability of sheeting's received in self-propagating high-temperature synthesis. *Euradh'08. The 10 International Conference on the Science and Technology of Adhesion and Adhesives.* (Oxford, 3–5 September 2008). Oxford, UK. 2008. P. 437–439.

55. Серєда Б. П., Белоконь Ю. О., Серєда Д. Б., Кругляк И. В. Получение хромоалитированных покрытий на углеродистых материалах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: матеріали XXV Міжн. наук. конф. «*Стародубовські читання-2015*» (Дніпропетровськ, 20–24 квітня 2015). Дніпропетровськ: ПГАСА. 2015.

С. 296–301.

56. Коровкин А. А., Серєда Б. П., Кругляк И. В. Получение многокомпонентных износостойких покрытий с использованием нанопорошков для повышения качества ГТД в условиях СВС. *Людина і Космос: матеріали XVIII Міжн. молод. науч.-практ. конф.* (Дніпропетровськ, 06–08 квітня 2016). Дніпропетровськ: НЦАОМ ім. О.М. Макарова, 2016. С. 375.

57. Серєда Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О. Отримання зносостійких захисних покриттів на мідних сплавах в умовах саморозповсюджувального высокотемпературного синтезу. *Приладобудування та метрологія. Сучасні проблеми, тенденції розвитку:* матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф. (Луцьк, 06–07 жовтня 2016). Луцьк: ЛНТУ. 2016. С. 37–40.

58. Серєда Б. П., Кругляк И. В., Кочнева О. В., Коровкін А. А. Отримання зносостійких силіційованих покритті для деталей автотранспортної техніки сільськогосподарського призначення. *Актуальні задачі сучасних автотехно-логій:* матеріали VI Міжнар. наук.-техн. конф.

молодих учених та студентів (Тернопіль, 16–17 листопада 2017). Тернопіль: ТДТУ. 2017. С. 44–45.

59. Серета Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О. Инновационная технология получения хромированных диффузионных покрытий с использованием композиционных насыщающих сред. *Ресурсозбереження та енерго-ефективність процесів і обладнання обробки тиском у машинобудуванні та металургії*: матеріали X Міжнар. наук.-техн. конф. (Харків, 21–23 листопада 2018). Харків: НТУ «ХП». 2018. С. 86–87.

60. Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Серета Б. П. Формування дифузійних шарів конструкційних матеріалів з використанням композиційних насичуючих середовищ на основі алюмінію. *Машина і пластична деформація металу*: матеріали IV Міжнар. наук.-техн. конф. (Кам'янське, 17–20 жовтня 2018р.). Кам'янське: ДДТУ. 2018. С. 27.

61. Sereda B., Kryglyak I., Sereda D. Advanced materials for getting heat-resistant protective coating under SHS conditions. *Materials 10th International Conference : Advanced materials and technologies: From idea to market* (Ninghai 24–26 October 2018). AMT. 2018. P 171.

62. Зима І. Е., Кругляк І. В. Корозійна стійкість багатокомпонентних силіційованих покриттів, отриманих в композиційних насичуючих середовищах. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій*: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. присвячена 80-річчю кафедри хімії ХНУМН (Харків, 7–8 листопада 2019р.). Харків: ХНУМГ. 2019. С. 146.

63. Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Серета Б. П. Дослідження жаростійкості алітованих покриттів, отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ. *Нові сталі та сплави і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів*: матеріали XIV Міжнар. наук.-техн. конф. (Запоріжжя, 08–10 жовтня 2019). Запоріжжя: ЗНТУ. 2019. С. 199–200.

64. Кругляк И. В. Отримання дифузійних шарів, легованих вольфрамом, з використанням композиційних насичуючих середовищ.

Теорія, технологія та машини обробки металів: матеріали Міжнародній науково-технічній конференції (Кам'янське, 8–10 жовтня 2020р.). Кам'янське: ДДТУ. 2020. С. 8.

65. Кругляк И. В., Серeda Б. П. Дослідження експлуатаційних характеристик дифузійних шарів, отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ. *Приладобудування та метрологія. Сучасні проблеми, тенденції розвитку*: матеріали IV Всеукр. наук.-практ. конф. (Луцьк, 29–30 жовтня 2020 р.) Луцьк: ЛНТУ. 2020. С. 44–45.

66. Kruglyak I. V. Technology for the production of chrome diffusion coatings in composite media. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем*: матеріали X Міжн. наук.-практ. конф. (Чернігів, 23–25 вересня 2020 р.) Чернігів: НУЧП. 2020. С.43–45.

67. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Серeda Д. Б. Термодинамічне моделювання газової фази при отриманні титанових покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ. *«Priority directions of science and technology development»*: materials the 2nd International scientific and practical conference “Priority directions of science and technology development” (Київ, 25–27 жовтня, 2020) Київ. 2020. С. 331–334.

68. Kryglyak I., Sereda B., Kruglyak D., Sereda D. Formation of bored coatings using composite saturating charges. *Eurasian scientific congress: materials the 11th International scientific and practical conference «Eurasian scientific congress»* (Barcelona, 1–3 November 2020) Barcelona. 2020. 613 p. P.199–204.

69. Sereda B., Kruglyak I., Sereda D., Kruglyak D. Obtaining molybdenum diffusion coatings on structural materials using composite saturating charges. *Science and education: problems, prospects and innovations*: materials the 2th International scientific and practical conference (Kyoto 4–6 November, 2020) Kyoto, Japan. 2020. 746 p. P. 117–121.

70. Kryglyak I., Sereda B., Kruglyak D., Sereda D. Research of physical and mechanical properties of diffusion coatings obtained with the use of composite

saturating charges. *The world of science and innovation: materials the 4th International scientific and practical conference* (London 11–13 November, 2020) London, UK. 2020. 746 p. P. 84–90.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

71. Захисне покриття вуглеграфітових матеріалів: пат. 30444 Україна: МПК С25С 3/06 (2007.01). №u200712381; заявл. 07.11.2007; опубл. 25.02.2008, Бюл. № 4. 4с.

72. Захисне покриття на титанових сплавах: пат. №44533 Україна: МПК (2009) С23С 14/00. № u200913317; заявл. 07.04.2009; опубл. 2009. 12.10.2009, Бюл. №19. 4с.

73. Склад захисного покриття мідних сплавів: пат. 65211 Україна: МПК С23С 10/28, С23С 10/06, С23С 10/38, С23С 10/48 (2006.01). №u201106517; заявл. 24.05.2011; опубл. 25.11.2011, Бюл. № 22. 4с.

74. Склад для захисного покриття на вуглеграфітових та вуглець-вуглецевих композиційних матеріалах: пат. №80428 Україна: МПК С25С3/06. № u201214424; заявл. 17.12.2012; опубл. 27.05.2013, Бюл. №10. 3с.

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. Генерального директора
ПрАТ «Южжокс», к.т.н.

Гайдаєнко О.С.

« 7 » 10 2020 р.



АКТ

промислової апробації науково-дослідної роботи Дніпровського державного технічного університету: «Розробка технології зміцнення деталей, працюючих в агресивних умовах коксохімічного виробництва ПрАТ «Южжокс»

Ми, що нижче підписалися:

- представник виконавця – Дніпровського державного технічного університету, в особі керівника науково-дослідної роботи, директора науково-дослідного центру матеріалознавства та інноваційних технологій, завідувача кафедри ААГ, д.т.н., проф. Серeda Б.П., з одного боку, і
- представника ПрАТ «Южжокс» директора з інжинірингу Струсевич І.В. з іншого боку, склали цей акт про те, що результати науково-дослідної роботи отримані в період з вересня 2019 року по вересень 2020 року, впроваджені на ПрАТ «Южжокс» м. Кам'янське.

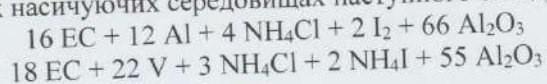
Розроблені склади порошкових композиційних насичуючих середовищ для підвищення експлуатаційних властивостей деталей, що працюють в умовах комплексного впливу агресивних речовин ПрАТ «Южжокс».

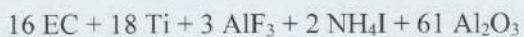
Покриття наносили на ковпачки бензольної та сірковуглецевої колони, форсунки колектору вежі гасіння, форсунки бензольного скрубера та форсунки скрубера уловлювання сірководню (діаметром 4-6 мм) цеху уловлювання, у відділеннях конденсації, сульфатного та бензольного відділення, ректифікації сирого бензолу.

Кислотність маточного розчину підтримується постійною в межах 4–5 %, температура ванни сатуратора 55 - 60 °С.

У бензольно-скруберному відділенні форсунки встановлені на очищенні коксового газу від бензольних вуглеводородів та нафталіну. Процес базується на фізичній особливості парів бензолу коксовугільним мастилом і здійснюється шляхом прямого контактування газу та мастила в режимі противотоку в насадкових абсорберах.

Обробку проводили при температурі 900 – 1050 °С на протязі 2 – 5 годин в композиційних насичуючих середовищах наступного складу:





За даними стендових випробувань стійкість деталей по запропонованій технології підвищилась в 1,7 – 2,2 рази, річний економічний ефект склав 1270 тис. грн.

Директор з інжинірингу

І.В. Струсевич

Виконувач роботи від ДДТУ
керівник д.т.н., професор

Б.П. Серeda

відповідальний виконавець
к.т.н., доцент

І.В. Кругляк

ДОДАТОК В

ЗАТВЕРДЖУЮ

Голова правління

ПРАТ «Полтавський ГЗК,

В.В. Логоус

2020 р



АКТ

впровадження науково-технічної розробки

Рекомендації та технології отримання захисних корозійностійких покриттів, отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ, розроблених в дисертаційній роботі доцента кафедри МБ ДДГУ Кругляк І.В. «Наукові та технологічні основи формування функціональних покриттів на конструкційних матеріалах з використанням композиційних насичуючих середовищ», саме:

- розроблено технологію отримання корозійностійких покриттів для деталей технологічного та гірничого обладнання, трубопроводів (фланців, фланцевих з'єднань, заглушок);

- обрано раціональний склад порошкової суміші.

Обробку проводили при температурі 950 – 1100 °С на протязі 2 годин в композиційних насичуючих середовищах наступного складу:

16 ЕС + 12 Al + 4 NH₄Cl + 2 I₂ + 66 Al₂O₃

16 ЕС + 18 Ti + 3 AlF₃ + 2 NH₄I + 61 Al₂O₃

17 ЕС + 12 В + 2 NH₄F + 2 I₂ + 67 Al₂O₃

Хіміко-термічну обробку деталей проводили при температурах насичення 950-1100 °С на протязі 2 годин.

Впровадження розробленого покриття, технологічного процесу його формування і нанесення на деталі технологічного та гірничого обладнання дозволяє:

- підвищити корозійну стійкість у 1,8-2,3 рази; зносостійкість у 1,9-2,4 рази;

- збільшити міжремонтний ресурс експлуатації деталей у 2,5 рази.

Очікуваний річний економічний ефект від впровадження зазначених розробок передбачається отримати у розмірі 320 000 грн.

Ніяких фінансових зобов'язань за даним актом ПРАТ «Полтавський ГЗК» не несе.

Начальник технічного відділу
к.т.н.

Д.В. Вінівітін

ДОДАТОК Г

ЗАТВЕРДЖУЮ
Генеральний директор
ТОВ «Верхньодніпровський
автомобільний завод»

« 14 » ВІДНОК
20 20 р.

АКТ

впровадження науково-технічної розробки

Ми, що нижче підписались, начальник виробничого підрозділу ТОВ «ВАРЗ» Шишкин П.В. та начальник КТЗ Брой С.М. склали акт впровадження в умовах ТОВ «ВАРЗ» рекомендацій та технологій отримання захисних зносостійких покриттів, отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ, розроблених у дисертаційній роботі доцента кафедри машинобудування ДДГУ Крутляк І.В. «Науково-технологічні засади формування зносо-корозійдостійких покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ», а саме: розроблено технологічний процес отримання зносостійких покриттів для деталей причепів та напівпричепів.

Обробку проводили при температурі 900–1060 °С на протязі двох годин у композиційних насичуючих середовищах наступного складу: 16 ІС + 18 Ті + 3 АІF₃ + 2 NH₃ + 61 АІ₂О₃; 17 ЕС + 12 В + 2 NH₄F + 2 І + 67 АІ₂О₃; 18 ЕС + 35 WО₃ + 4 АІF₃ + 2 NH₄S + 39 АІ₂О₃.

Технологія формування захисного покриття складається з таких операцій:

- підготовка поверхні, що полягає у знежиренні і видаленні забруднень, іржі методом механічної обробки;
- приготування композиційного насичуючого середовища;
- проведення процесу нанесення захисних покриттів;
- контроль якості деталі з покриттям.

Впровадження розробленого покриття, технологічного процесу його формування і нанесення на деталі виробів дозволяє підвипити зносостійкість у 1,7–2,4 рази. Очікуваний річний економічний ефект від впровадження зазначених розробок передбачається отримати у розмірі 150 тис. грн.

Цей акт не є підставою для взаємних фінансових розрахунків.

Начальник виробничого
відділу ТОВ «ВАРЗ»

Начальник КТЗ

П.В. Шишкин

С.М. Брой

ДОДАТОК Д

ЗАТВЕРДЖУЮ

Генеральний директор
ТОВ «Придніпровський
механічний завод»,
канд. техн. наук



М.А. Кашеев
20 20 р.

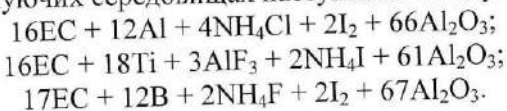
АКТ

впровадження науково-технічної розробки

Ми, що нижче підписались, головний інженер ТОВ «ПМЗ» Оленов С.М. та начальник СТКіМ І.Ю. Малофеева, склали цей акт про впровадження в умовах роботи ТОВ «ПМЗ» рекомендацій та технологій отримання захисних корозійностійких зносостійких покриттів, отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ, розроблених у дисертаційній роботі доцента кафедри машинобудування Дніпровського державного технічного університету Кругляк І.В. «Науково-технологічні засади формування зносостійких корозійностійких покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ», а саме:

- розроблено технологію отримання корозійностійких покриттів для деталей трубопроводів (фланців, фланцевих з'єднань, заглушок);
- обрано раціональний склад порошкової суміші.

Обробку проводили при температурі 950–1100 °С на протязі 2 годин у композиційних насичуючих середовищах наступного складу:



Хіміко-термічну обробку деталей проводили при температурах насичення 950–1100 °С на протязі 2 годин.

Впровадження розробленого покриття, технологічного процесу його формування і нанесення на деталі технологічного обладнання дозволяє:

- підвищити корозійну стійкість у 1,8–2,3 рази; зносостійкість у 1,9–2,4 рази;
- збільшити міжремонтний ресурс експлуатації деталей у 2,5 рази.

Очікуваний річний економічний ефект від впровадження зазначених розробок передбачається отримати у розмірі 320 тис. грн.

Ніяких фінансових зобов'язань за даним актом ТОВ «ПМЗ» не несе.

Головний інженер
ТОВ «ПМЗ»

С.М. Оленов

Начальник СТКіМ

І.Ю. Малофеева

ДОДАТОК Е

ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор Дніпровського державного
технічного університету

д.т.н., професор

Коробочка О.М.

« 5 » 10 2020р.

АКТ

про впровадження у навчальний процес
Дніпровського державного технічного університету
результатів дисертаційної роботи **Кругляк Ірини Василівни**
на тему: «Науково-технологічні засади формування зносо-корозійностійких
покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ»

Комісія у складі: декана механічного факультету Дніпровського державного технічного університету Солода В.Ю., завідувача кафедри «Автомобілі та автомобільне господарство» ДДТУ д.т.н., проф. Середи Б.П., начальника учбового відділу ДДТУ Добрик Л.О. склали цей акт про те, що результати докторської дисертації Кругляк Ірини Василівни використовуються у навчальному процесі при підготовці фахівців третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти, за спеціальністю 132 – «Матеріалознавство» (галузі знань 13 – «Механічна інженерія») з навчальних дисциплін: «Поверхневе зміцнення захисними покриттями», «Методи експериментальних досліджень, аналіз та презентація результатів» та третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти за спеціальністю 274 – Автомобільний транспорт (галузі знань 27 – Транспорт) з навчальних дисциплін: «Способи підвищення зносостійкості деталей автомобілів», «Дослідження технологій зміцнення робочих поверхонь деталей автомобілів», «Моделювання технологічних і фізичних процесів», що дало змогу підвищити рівень теоретичного засвоєння матеріалу, поліпшило практичні навички та забезпечило набуття необхідних компетентностей.

Декан механічного факультету

к.т.н., доцент

Завідувач кафедри «Автомобілі та
автомобільне господарство»

д.т.н., професор

Начальник учбового відділу

Солода В.Ю. Солод

Середи Б.П. Середи

Добрик Л.О. Добрик

ДОДАТОК Ж

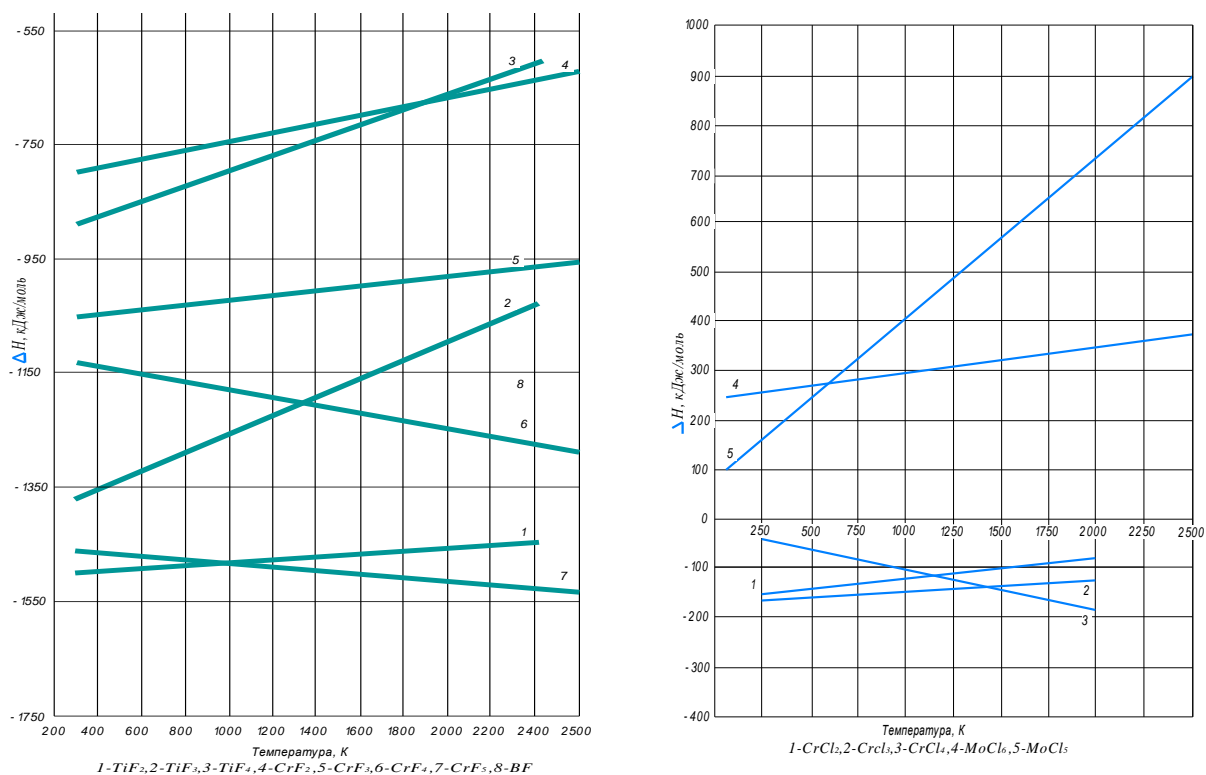


Рисунок 1 – Ентальпія хімічних реакцій при отриманні фторидів і хлоридів

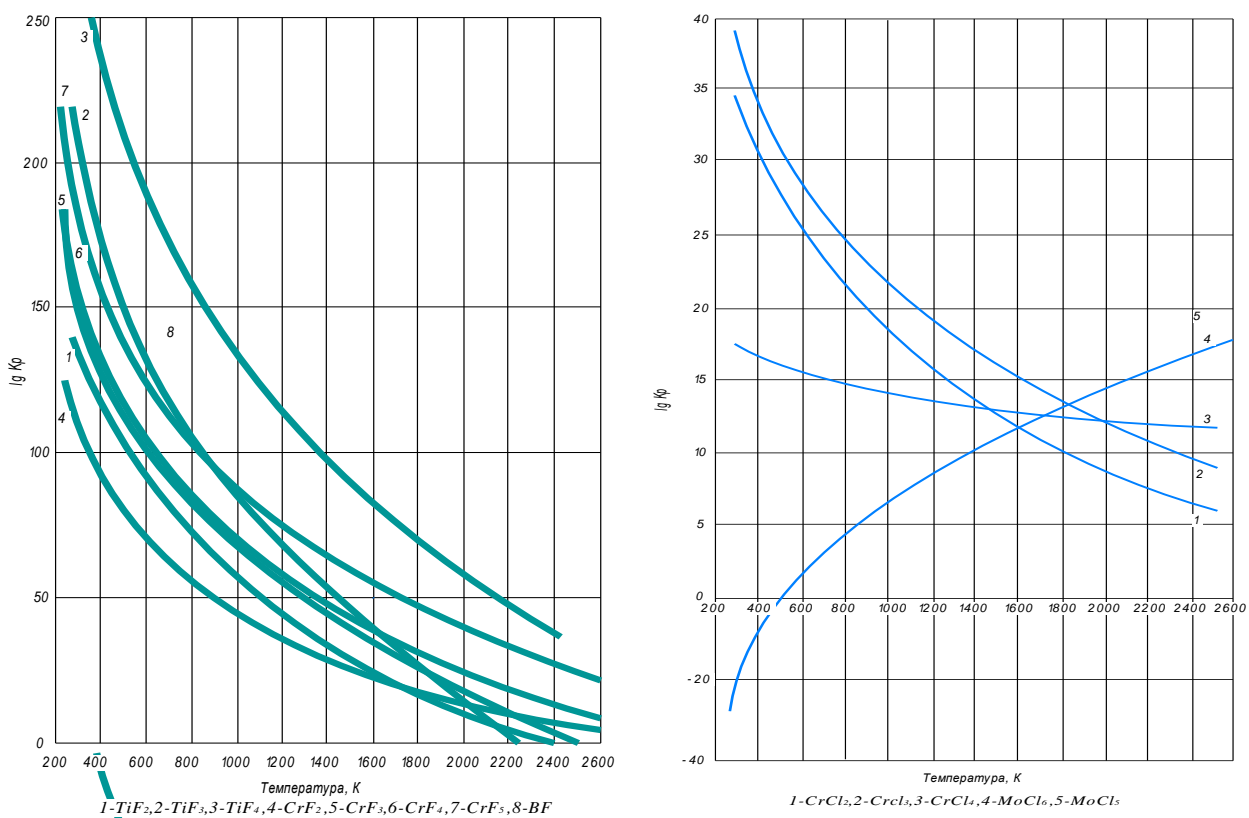


Рисунок 2– Константи рівноваги хімічних реакцій при отриманні фторидів і хлоридів

ДОДАТОК І

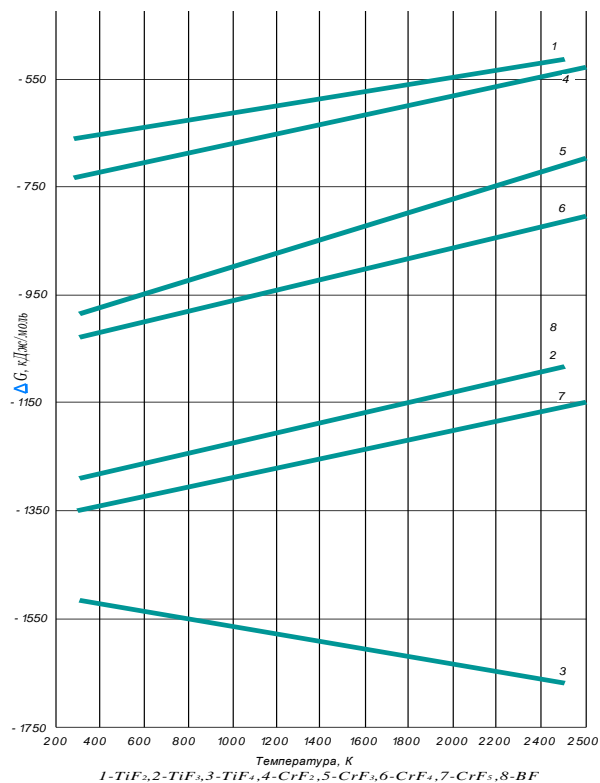


Рисунок 3 – Енергія Гіббса хімічних реакцій при отриманні фторидів

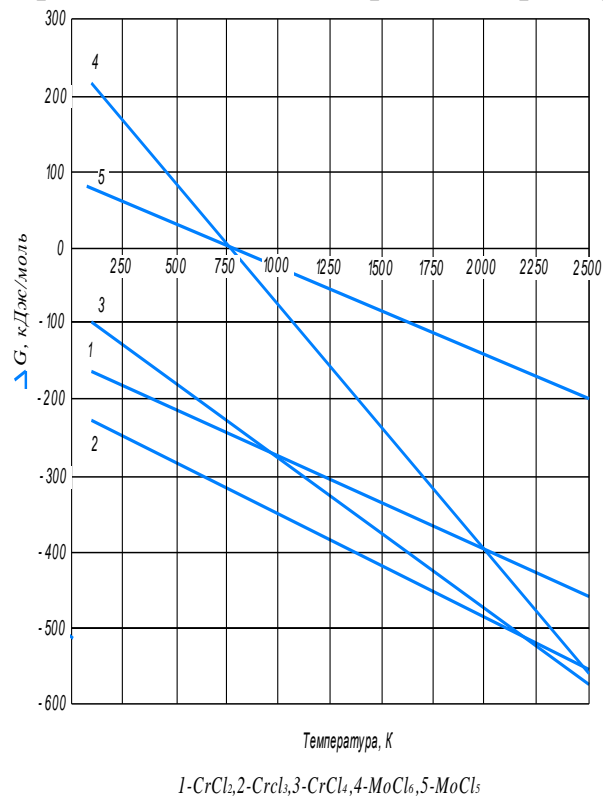
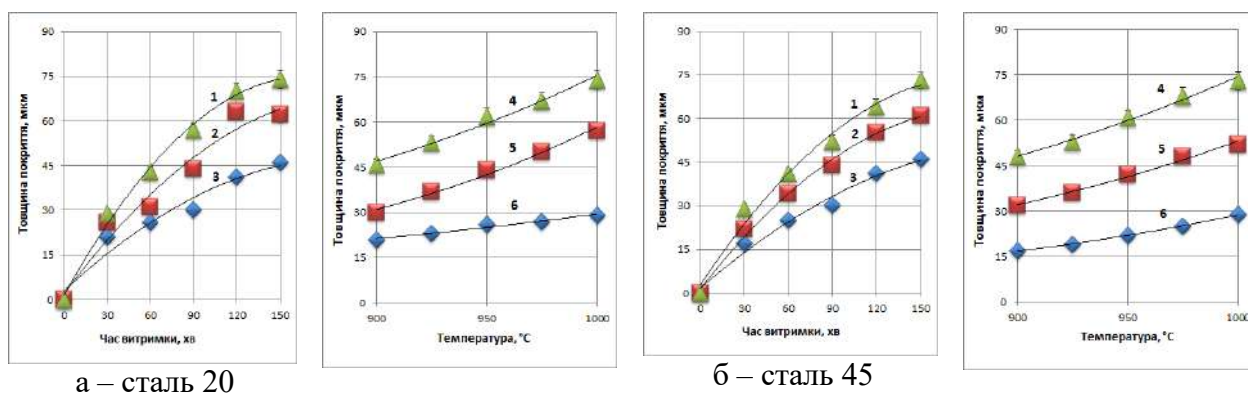


Рисунок 4 – Енергія Гіббса хімічних реакцій при отриманні хлоридів

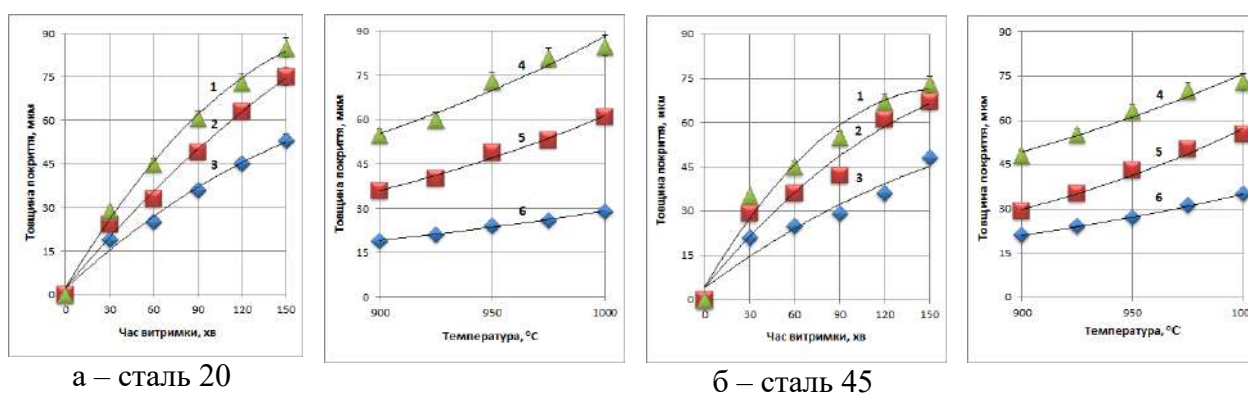
ДОДАТОК 3

Вплив часу витримки та температури процесу на товщину дифузійного шару, з використанням КНС №1



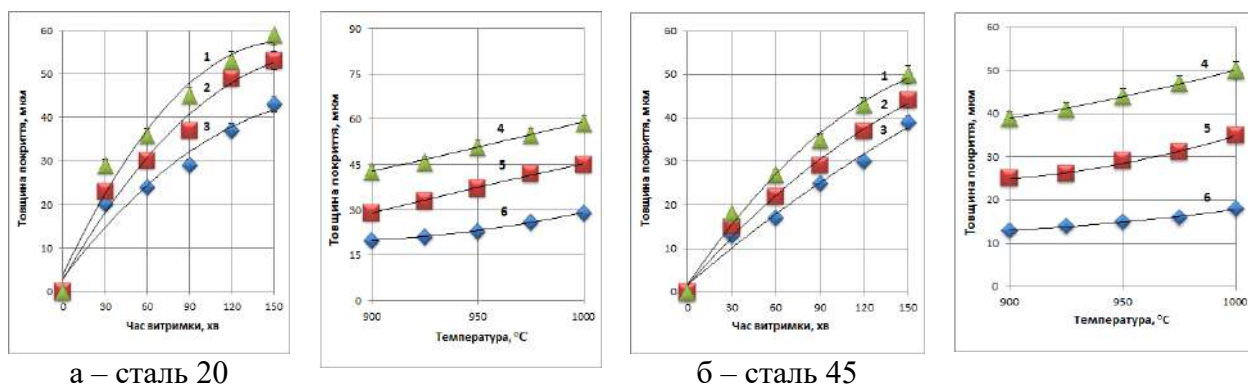
1 – 1000 °C; 2 – 950 °C; 3 – 900 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 1 – Алітований дифузійний шар



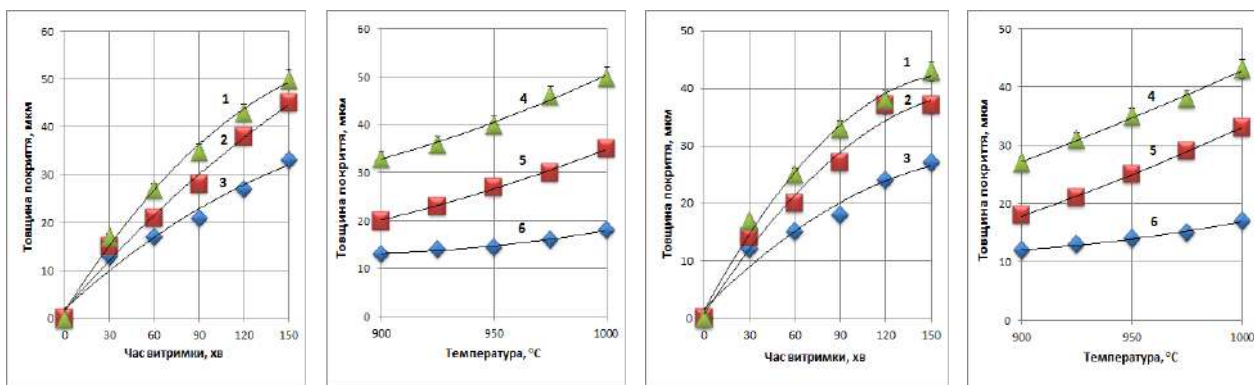
1 – 1100 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 900 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 2 – Ванадієвий дифузійний шар



1 – 1100 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 900 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 3 – Титановий дифузійний шар

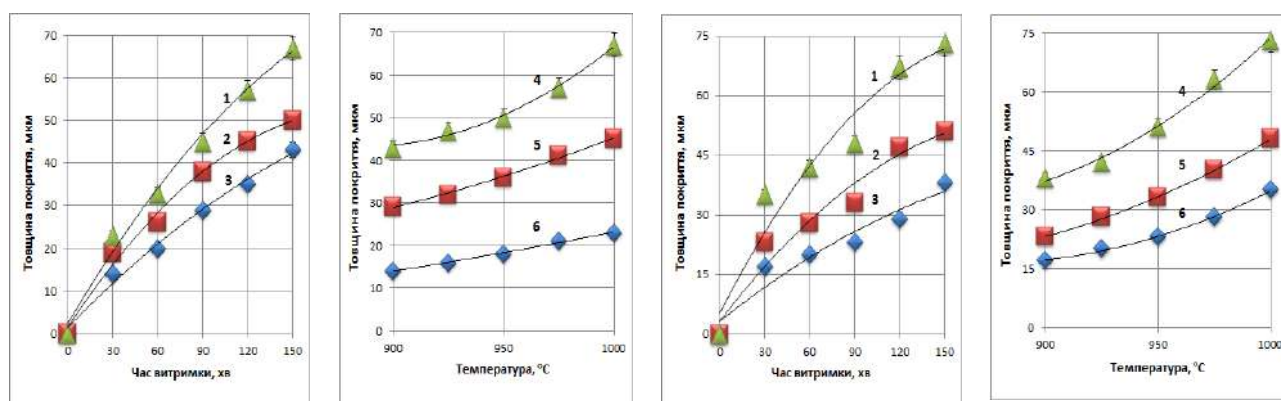


а – сталь 20

б – сталь 45

1 – 1200 °C; 2 – 1050 °C; 3 – 1100 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 4 – Молибденовий дифузійний шар

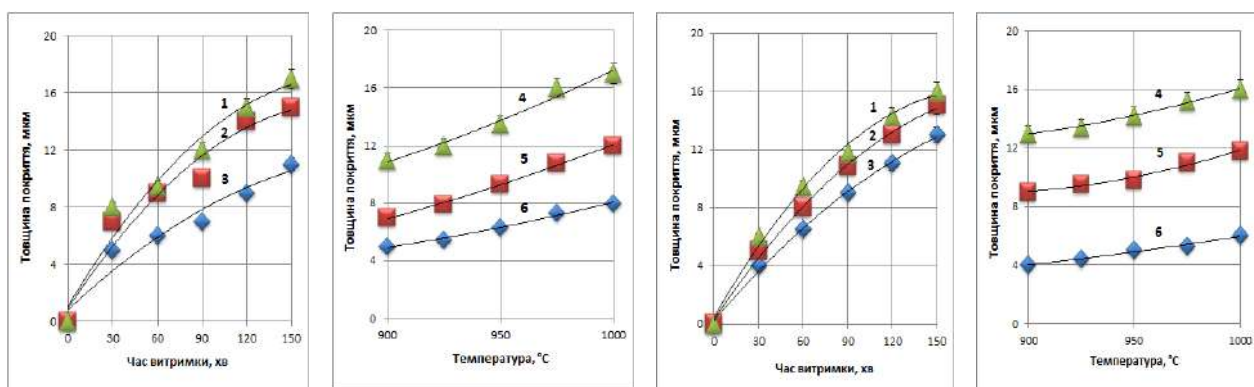


а – сталь 20

б – сталь 45

1 – 1050 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 950 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 5 – Борований дифузійний шар



а – сталь 20

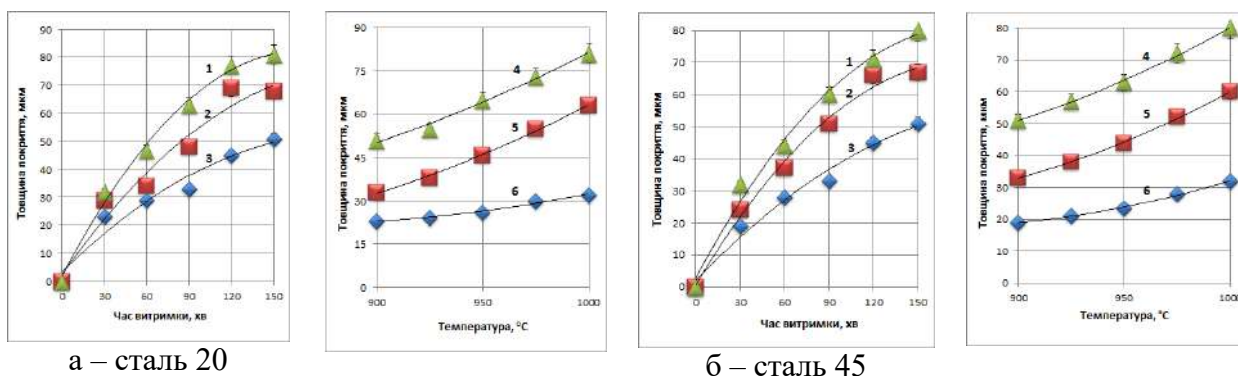
б – сталь 45

1 – 1200 °C; 2 – 1050 °C; 3 – 1100 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 6 – Вольфрамований дифузійний шар

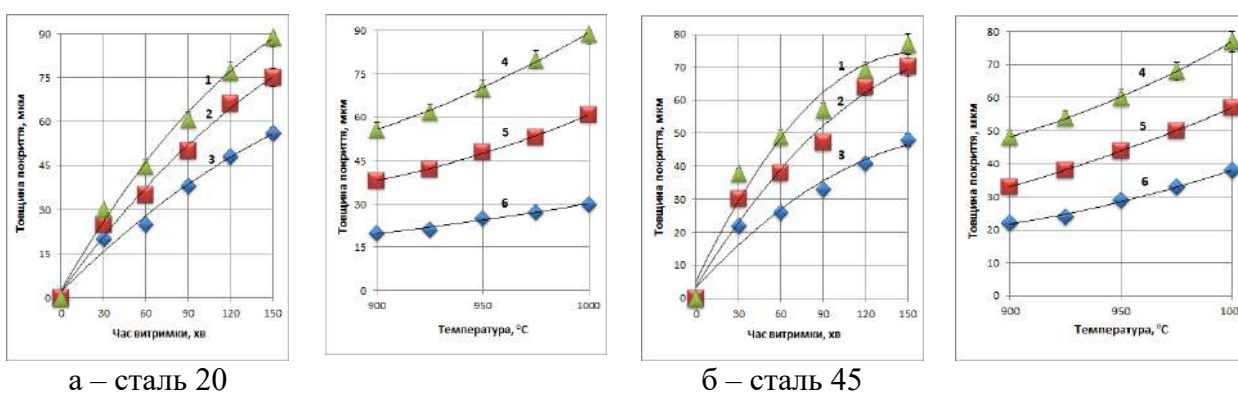
ДОДАТОК К

Вплив часу витримки та температури процесу на товщину дифузійного шару,
з використанням КНС №2



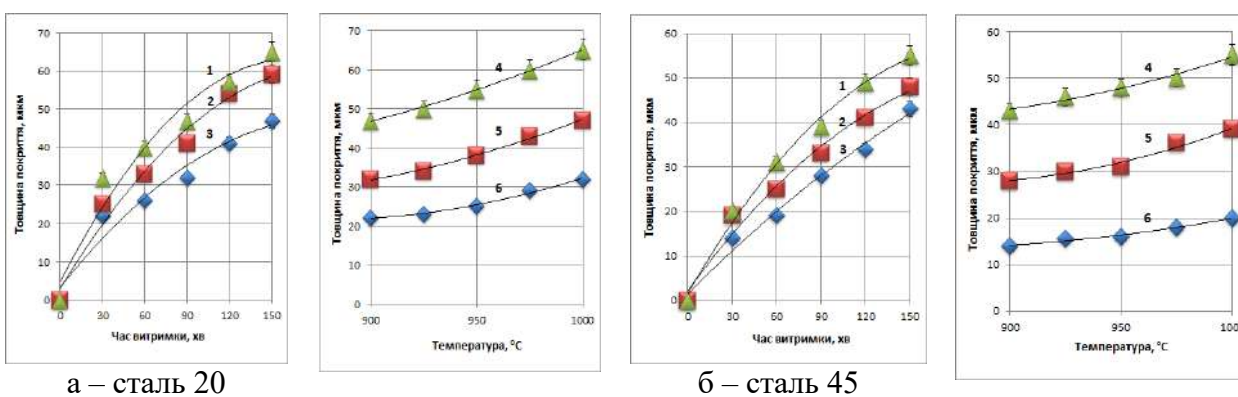
1 – 1000 °C; 2 – 950 °C; 3 – 900 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 1 – Алітований дифузійний шар



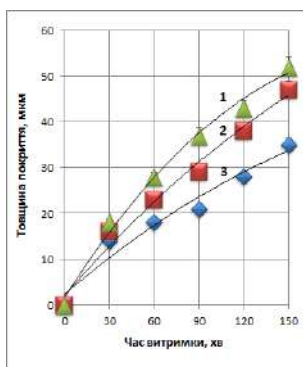
1 – 1100 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 900 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 2 – Ванадієвий дифузійний шар

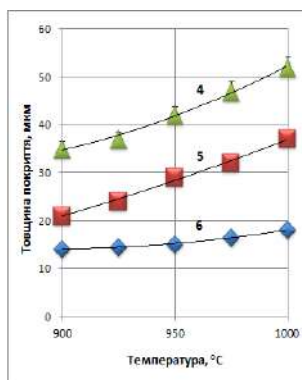


1 – 1100 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 900 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

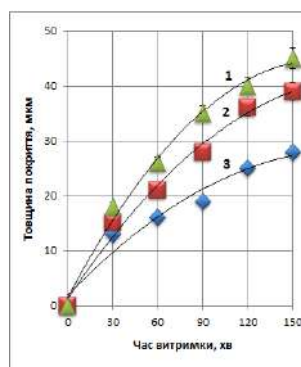
Рисунок 3 – Титановий дифузійний шар



а – сталь 20

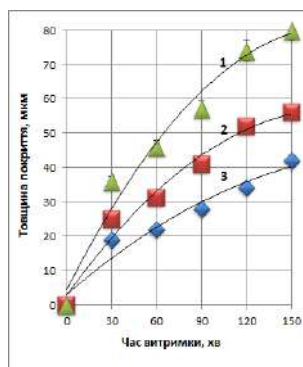
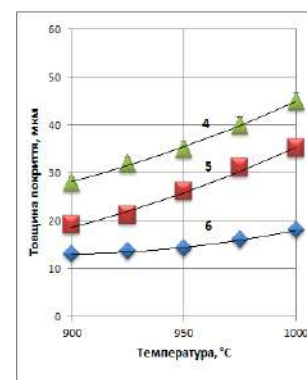


б – сталь 45

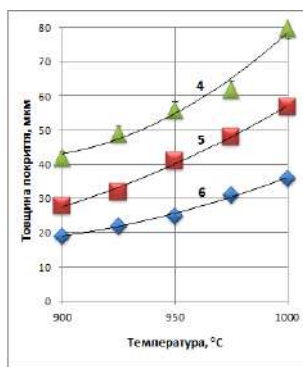


1 – 1200 °C; 2 – 1050 °C; 3 – 1100 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

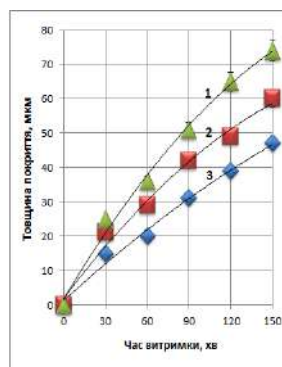
Рисунок 4 – Молибденовий дифузійний шар



а – сталь 20

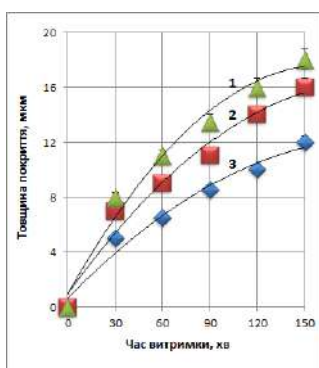
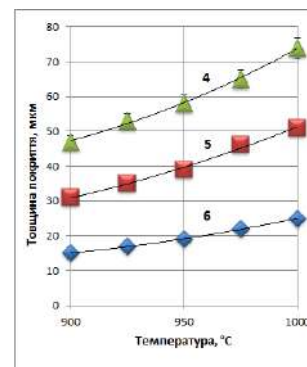


б – сталь 45

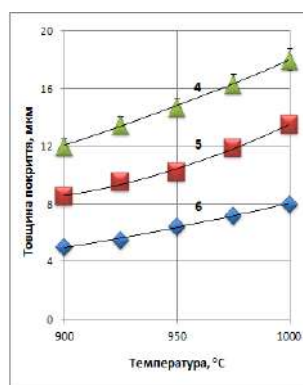


1 – 1050 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 950 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

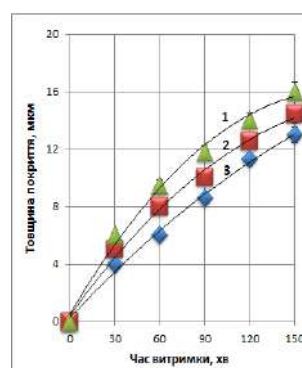
Рисунок 5 – Борований дифузійний шар



а – сталь 20



б – сталь 45



1 – 1200 °C; 2 – 1150 °C; 3 – 1100 °C; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 6 – Вольфрамовий дифузійний шар

