

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Янцевич Кароліна Віталіївна

УДК: 620.193.4, 620.193.2, 621.793.6

**ПРОТИКОРОЗІЙНИЙ ЗАХИСТ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ ДИФУЗІЙНИМИ
ПОКРИТТЯМИ НА ОСНОВІ ХРОМУ ТА СИЛІЦІЮ**

05.17.14 - Хімічний опір матеріалів та захист від корозії

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ-2025

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Погребова Інна Сергіївна,
Національний технічний університет
України «Київський політехнічний інститут імені
Ігоря Сікорського» МОН України,
кафедра технології електрохімічних
виробництв, професор

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Татарченко Галина Олегівна,
Східноукраїнський національний університет
імені Володимира Даля МОН України,
завідувач кафедри будівництва, урбаністики
та просторового планування

кандидат технічних наук, старший дослідник
Клименко Анатолій Володимирович,
Київський науково-дослідний інститут
судових експертиз (КНДІСЕ) Міністерства
юстиції України, старший науковий співробітник

Захист відбудеться «4» червня 2025 р. о «14» годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»: 03056, м. Київ, просп. Берестейський, 37, корп. 21, ауд. 220.

З матеріалами дисертації можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (03056, м. Київ-56, просп. Берестейський, 37).

Автореферат розісланий «2» травня 2025 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 26.002.24
кандидат технічних наук



Наталія ДОРОГАНЬ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Збереження від корозійного руйнування елементів металевих конструкцій, вузлів та механізмів обладнання машинобудування, хімічної, нафтогазовидобувної, нафтопереробної та інших галузей промисловості є одним із найважливіших питань в економічно розвинених країнах світу. Втрати від корозії у цих країнах досягають від 2 до 5% від їхнього національного доходу і полягають не тільки у пошкодженні та роз'їданні металу, але й в погіршенні функціональних властивостей виробів, зниженні надійності, довговічності конструкцій та обладнання. Для України, яка відноситься до однієї з найбільш металонасичених держав Центрально-Східної Європи, ця проблема є надзвичайно важливою, і вирішення їх, є актуальним та першочерговим завданням науково-дослідних розробок в нашій країні.

Відомо, що одним із найбільш розповсюджених методів протикорозійного захисту виробів і деталей з вуглецевих сталей від високотемпературного окиснення, електрохімічної корозії та корозійно – механічного зношування є нанесення на їхні поверхні захисних дифузійних покриттів. До таких покриттів, які відрізняються цінним комплексом захисних властивостей (насамперед, жаростійкістю), відносяться дифузійні шари, що формуються при насиченні сталей силіцієм. Проте, одержані за сучасними технологіями силіцидні покриття не знаходять широкого використання у промисловості внаслідок їх високої крихкості, поруватості, низького зчеплення з матрицею матеріалу основи та інше. Значно кращий комплекс протикорозійних властивостей мають дифузійні шари на основі хрому та силіцію, отримані при комплексному дифузійному насиченні цими елементами вуглецевих сталей. Але літературні дані щодо способів отримання хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях, їхнього складу та будови, корозійної стійкості у промислово важливих агресивних середовищах мають неоднозначний характер і суттєво обмежені. Використання таких покриттів дозволить не тільки підвищити жаростійкість, зносостійкість та корозійну стійкість металевих конструкцій та виробів, але зможе також забезпечити заміну дорогих високолегованих сталей на більш дешеві вуглецеві сталі.

Таким чином, актуальним завданням роботи є вирішення проблеми захисту вуглецевих сталей від високотемпературної корозії в атмосферному повітрі, електрохімічної корозії у ряді водних агресивних середовищах та корозійно – механічного зношування шляхом нанесення в одному технологічному циклі дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію газовим методом.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота була виконана на кафедрі технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в рамках науково-дослідної теми №2401ф «Розвиток наукових основ комплексної (хімічної, електрохімічної та хіміко – термічної) обробки поверхні сталей» (№ ДР 0100U000634, 2000–2001 рр.) та міжнародного гранту № 1721 «Високоєфективні покриття та їх нанесення на тверді сплави та сталі» (міжнародний проект УНТЦ, 2001–2005 рр.).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи - підвищення стійкості до високотемпературного окиснення в атмосферному повітрі, корозійної стійкості у водних агресивних середовищах та зносостійкості вуглецевих сталей шляхом нанесення дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію, встановлення механізму протикорозійного захисту вуглецевих сталей покриттями в різних агресивних середовищах.

Відповідно до мети в роботі були поставлені наступні **завдання**:

1. На основі аналізу теоретичних розрахунків можливих фізико – хімічних умов нанесення дифузійних покриттів визначити раціональні склади насичуючих сумішей та режими дифузійного насичення сталей силіцієм та хромом в атмосфері хлору. На базі отриманих даних запропонувати способи отримання хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях з метою підвищення їх стійкості до високотемпературної корозії в атмосферному повітрі, зносостійкості і корозійної стійкості у водних агресивних середовищах.

2. Встановити взаємозв'язок між складом і структурою отриманих хромосиліцидних дифузійних шарів на поверхнях вуглецевих сталей та їхнім впливом на стійкість сталей до високотемпературної корозії в атмосферному повітрі.

3. Дослідити вплив отриманих дифузійних хромосиліцидних покриттів на електрохімічну корозію вуглецевих сталей та встановити механізм їх захисної дії у деяких агресивних водних середовищах.

4. Встановити можливість підвищення корозійної стійкості вуглецевих сталей з хромосиліцидними покриттями в розчинах кислот за рахунок окиснення їхніх поверхневих дифузійних шарів (попереднього високотемпературного окиснення в атмосферному повітрі, введення неорганічних добавок - окисників у агресивне середовище).

5. Провести лабораторні випробування хромосиліцидних покриттів, нанесених на вуглецеві сталі запропонованим способом.

Об'єктом дослідження є високотемпературна корозія в атмосферному повітрі та корозія у деяких водних агресивних середовищах вуглецевих сталей з нанесеними на їхні поверхні дифузійними покриттями на основі хрому та силіцію.

Предметом дослідження є вплив агресивних середовищ та високих температур на корозію вуглецевих сталей з нанесеними дифузійними покриттями на основі хрому та силіцію.

Методи дослідження: рентгеноструктурний, мікрорентгеноспектральний, мікроструктурний, дюрметричний аналізи. Масометричний метод визначення швидкості корозії, електрохімічні поляризаційні вимірювання, термогравіметричний метод визначення жаростійкості, триботехнічні дослідження. Термодинамічне моделювання вихідних систем проводили з використанням програмних комплексів «АСТРА» та «HSC Chemistry 5.0» з базою термодинамічних даних. Статистичну обробку результатів експериментальних досліджень проводили за допомогою програмних пакетів Microsoft Office 2010 (Microsoft Excel).

Наукова новизна отриманих результатів.

У роботі наведені результати досліджень, які спрямовані на вирішення проблеми підвищення стійкості вуглецевих сталей проти високотемпературної

корозії в атмосферному повітрі та корозії у водних агресивних середовищах шляхом нанесення захисних дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію.

1. Запропоновано спосіб захисту вуглецевих сталей від високотемпературної корозії в атмосферному повітрі та електрохімічної корозії у водних агресивних середовищах шляхом їх дифузійного насичення газовим методом хромом та силіцієм в єдиному технологічному циклі в атмосфері хлору. Встановлено рівноважні склади газової і конденсованої фаз та показана термодинамічна вірогідність перебігу хімічних реакцій, що підтверджується термодинамічними розрахунками фізико-хімічних умов процесу комплексного насичення вуглецевих сталей силіцієм та хромом в середовищі хлору. На основі отриманих даних визначено і експериментально підтверджено оптимальний склад насичуючої суміші та температурні інтервали насичення. Запропоновано механізм формування дифузійних шарів.

2. Вперше встановлено взаємозв'язок між структурою, фазовим та хімічним складом-хромосиліцидних покриттів, нанесених на вуглецеві сталі, та опірністю їх до високотемпературної корозії в атмосферному повітрі. Показано, що нанесення захисних хромосиліцидних покриттів дозволяє підвищити жаростійкість вуглецевих сталей в атмосферному повітрі за рахунок утворення на поверхні покриттів оксиду хрому та, в глибині дифузійного шару - оксиду силіцію, що виконує роль бар'єрного шару запобігаючи проникненню кисню у глиб основи.

3. Встановлено, що корозійна стійкість хромосиліцидованих вуглецевих сталей та захисна дія дифузійних покриттів залежать від природи агресивного середовища, характеру деполяризації корозійного процесу. В умовах корозії з водневою деполяризацією (розчини сульфатної, хлоридної кислот) отримані покриття виявляють невисоку захисну дію, вищу при корозії з кисневою або з киснево-водневою деполяризацією (розчини солей, оцтова кислота), найбільшу – переважно з окиснювальною деполяризацією за рахунок відновлення аніонів кислоти (розчини нітратної кислоти). Нанесення покриттів призводить до зниження перенапруги виділення водню (за рахунок її меншого значення на карбідах хрому, ніж на сталях), гальмування процесу відновлення кисню (внаслідок дифузійних обмежень крізь дифузійний шар) та гальмування анодного розчинення сталей (завдяки високій хімічній стійкості карбідів хрому). Виявлено, що за довготривалих корозійних випробуваннях захисна дія покриттів у розчинах сульфатної і хлоридної кислот знижується, що пов'язано з відновленням оксидних плівок Cr_2O_3 , SiO_2 та утворенням гальванічної пари покриття – основа. У воді, розчинах 3% NaCl , оцтовій та нітратній кислоті їхня захисна дія з часом підвищується за рахунок утворення оксидних плівок хрому та силіцію, які мають високу хімічну стійкість у цих розчинах.

4. Запропоновано способи підвищення захисної дії отриманих хромосиліцидних покриттів шляхом високотемпературного окиснення їхніх поверхневих шарів в атмосферному повітрі або введення неорганічного окисника (молібдату натрію, молібдату амонію) в розчини сульфатної та хлоридної кислот. Показано, що окиснення хромосиліцидних покриттів запропонованими способами призводить до зміщення E_c - потенціалу сталі в область корозії з кисневою деполяризацією і забезпечує її перехід в область стійкого пасивного стану.

Практичне значення одержаних результатів.

Встановлено, що дифузійне хромосиліціювання за обраними режимами насичення в спеціально розробленій камері дозволяє отримати на поверхнях вуглецевих сталей комплексні дифузійні покриття на основі хрому та силіцію, які дають можливість підвищити її жаростійкість, зносостійкість і корозійну стійкість в ряді агресивних середовищ.

Запропоновано спосіб нанесення в атмосфері хлору захисних дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію газовим методом в єдиному технологічному циклі на поверхні вуглецевих сталей (деклараційний патент України на винахід «Спосіб нанесення дифузійних покриттів» №50165А). Насичення вуглецевих сталей хромом та силіцієм підвищує її стійкість до високотемпературної корозії – у 23,0 разів при температурі 800 °С, зносостійкість у ~13,0 разів. Встановлено, що формування покриттів на поверхнях вуглецевих сталей зменшує швидкість їх корозії у технічній воді в 5,7 – 8,8 разів, у 3% розчині NaCl в 8,5 разів, у розчинах оцтової кислоти в 7,0 - 18,0 разів, у 20% розчині нітратної кислоти в 720,0 разів.

Запропонована удосконалена реакційна камера для нанесення дифузійних покриттів, яка відрізняється від раніше застосованої використанням у робочому просторі стакану, виготовленого з інертного жаростійкого матеріалу зі змінним графітовим дном. Використання такої конструкції дозволяє знизити на 25 - 30% (за масою) витрати металізатору, усуває необхідність додаткового введення в склад вихідних реагентів вуглецьмісних речовин, попереджає утворенню безвуглецевих зон під шаром карбідного покриття.

Запропоновано спосіб підвищення у 140,0 - 298,0 раз корозійної стійкості хромосиліційованих вуглецевих сталей в розчинах сульфатної та хлоридної кислот шляхом їх ізотермічної витримки в атмосферному повітрі (деклараційний патент України на винахід «Спосіб нанесення силіцидних покриттів на поверхню сталей» № 62739А).

Проведені лабораторні випробування (НАУ, Київ) на зносостійкість з наступним впливом агресивного середовища протягом 10 діб (3% розчин хлориду натрію) показали підвищення стійкості сталі 45 нанесенням хромосиліцидних покриттів у 3,6 разів. Використання хромосиліцидних покриттів у робочих елементах металевих обладнання (втулки, клапани, осі, диски) дозволить замінити дорогі високолеговані сталі на більш дешеві вуглецеві сталі з дифузійними покриттями.

Особистий внесок здобувача. Аналіз науково-технічної інформації, основний обсяг експериментальної роботи, виконання розрахунків термодинамічних умов дифузійного насичення сталей силіцієм та хромом, аналіз структурно-фазового складу, проведення корозійно-електрохімічних експериментів, дослідження жаростійкості, зносостійкості, вимірювання мікротвердості хромосиліцидних покриттів виконано автором особисто. Постановка мети і формулювання завдань дослідження, обговорення результатів та висновків, підготовка матеріалів до публікацій проводились спільно з науковим керівником д.т.н., професором І.С. Погребовою.

Рентгеноструктурні дослідження покриттів проводилися спільно з д. ф.- м.н., професором М.В. Карпцем (кафедра МТО НТУУ «Київський політехнічний інститут

імені Ігоря Сікорського»), мікрорентгеноспектральні дослідження проводилися спільно з к.ф.-м.н. В.Д. Добровольським (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України).

Автор вдячний д.т.н., професору В.Ф. Лоскутову за цінні поради та критичні зауваження при виконанні дисертаційного дослідження. Автор висловлює свою подяку декану хіміко-технологічного факультету НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» д.т.н., професору О.В. Лінючевій та колективу кафедри технології електрохімічних виробництв за всебічну підтримку.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові положення дисертації були представлені та обговорювались на міжнародних та всеукраїнських конференціях, а саме: *“Electrochem - 2001”* (Великобританія, Лафборо, 2001), 53 *Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry* (Німеччина, Дюссельдорф, 2002), *«EUROCORR - 2003»* (Угорщина, Будапешт, 2003), «Проблеми корозійно – механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи» (Львів, 2005), *«Молодіжний електрохімічний форум – 2009»* (Харків, 2009), II Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2009), Міжнародна наукова конференція *«Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8, 10»* (Київ, 2018, 2020), VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів *«Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи»* (Луцьк, 2020), XVIII наукова конференція *«Львівські хімічні читання – 2021»* (Львів, 2021), 9 електрохімічний з'їзд (Київ, 2021), VIII Всеукраїнська науково-технічна конференція *«Сучасні технології у промисловому виробництві»* (Суми, 2021), XVI міжнародна конференція *«Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів»* (Львів, 2022), Всеукраїнська науково-технічна конференція *«Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»* (Житомир, 2023), конференція молодих вчених *ІЗНХ – 2023* (Київ, 2023).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 25 наукових праць, у тому числі 8 статей у наукових фахових виданнях (з них 1 стаття, що індексується базою даних Scopus, 1 стаття у науковому виданні іншої держави, що входить до ОЕСР, 6 статей у фахових виданнях України), 2 патенти України, 15 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 208 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Текст містить 28 таблиць, 70 рисунків. Список використаних джерел налічує 195 найменувань та викладений на 20 сторінках, 2 додатки розміщені на 7 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі висвітлено актуальність теми роботи, її зв'язок з науковими програмами, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт і предмет дослідження, зазначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів, зазначено особистий внесок здобувача в публікаціях, викладено інформацію про апробацію результатів роботи.

У першому розділі, який є оглядовим за темою дослідження, наведені основні конструкційні матеріали, які використовують у машинобудуванні, хімічний,

нафтогазовидобувній, нафтопереробній промисловостях для виготовлення деталей машин, вузлів, конструкцій, що працюють за підвищених температурах та при контакті з агресивними середовищами. Наведені літературні дані щодо способів захисту від корозії вуглецевих сталей шляхом нанесення захисних дифузійних покриттів та використання інгібіторів. Проаналізована корозійна стійкість залізокремнієвих сплавів, силіцидних, хромових та хромосиліцидних дифузійних покриттів. Показана ефективність використання при протикорозійному захисті вуглецевих сталей інгібіторів, насамперед, добавок-окисників. Встановлена роль українських та закордонних вчених в теорії та практику протикорозійного захисту металів. На основі критичного аналізу літературних даних за темою дисертації проведено вибір напрямлення дослідження, сформовані мета та основні завдання.

У другому розділі наведені об'єкти та методи досліджень. В якості основного об'єкту дослідження було обрано широкий спектр вуглецевих сталей, які використовують при виготовленні деталей машин та конструкцій, і експлуатуються в промисловості (сталі 20, 40, 45, У8А, У10А). Дифузійні хромосиліцидні покриття наносили газовим методом на базі шахтної печі СШОЛ 1.1.6/12, яка була удосконалена нами за рахунок використання жаростійкого графітового стакану (деклараційний патент України на винахід 50165А.). В якості вихідних реагентів використовували порошки феросиліцію, хрому, чотирехлористий вуглець. Термодинамічні розрахунки вихідних систем за участю хрому, силіцію, вуглецю, заліза, кисню, хлору проводили з використанням пакету прикладних програм «АСТРА» та «HSC Chemistry 5.0».

Жаростійкість в атмосферному повітрі визначали термогравіметричним методом на установці "Дериватограф Q-1500D". Кінетику високотемпературного окиснення зразків зі сталей та сталей з покриттями досліджували масометричним методом за зміною маси при температурі ізотермічної витримки 700, 800, 900, 1000 °С протягом 1-6 годин.

Швидкість електрохімічної корозії сталей та сталей з покриттями визначали масометричним методом за зміною маси зразків після експозиції у різних водних агресивних середовищах: технічній воді, 10 % розчині Na_2CO_3 , 3% розчині NaCl , та у розчинах 5, 10, 15% сульфатної, 5, 10, 15% хлоридної, 5, 10, 15% оцтової, 5, 10, 20% нітратної кислот за температури 20 °С. Тривалість корозійних випробувань обирали в залежності від матеріалу та складу агресивного середовища. Електрохімічні дослідження проводили шляхом зняття потенціодинамічних поляризаційних кривих на потенціостаті ПИ – 50. 1.1 при швидкості розгортки 2 мВ/с. В якості електроду порівняння використовували ртутно-сульфатний закисний або хлорид-срібний електроди. Дослідження абразивної стійкості та зносостійкості шляхом ковзання без змащувального матеріалу оцінювали за втратою маси зразків. При терті ковзанні без змащувального матеріалу триботехнічні характеристики досліджували на машині терті МТ-68М по схемі вал-вкладка. Металографічний аналіз зразків з покриттями проводили на мікроскопах МИМ-8, Neophot-21, дюрOMETричний аналіз - на приладі ПМТ-3, рентгенофазовий аналіз - на дифрактометрі ДРОН УМ-1, мікрорентгеноспектральний аналіз - на установці «Сamebaх SX50». Мікропоруватість дифузійних шарів визначали на автоматичному аналізаторі «Квантиметр – 720».

У *третьому розділі* дисертації наведені результати теоретичних розрахунків рівноважного складу багатокомпонентних систем за участю хрому, силіцію, вуглецю, заліза, хлору, що дало можливість визначити основні реакції, які протікають в реакційному просторі при хромосиліціюванні, запропоновано оптимальні параметри процесу насичення сталей хромом та силіцієм (температура, тиск, склад реакційного середовища), а також представлені результати досліджень фазового, хімічного складів та структури отриманих покриттів.

Аналіз термодинамічних даних показує, що при прийнятих умовах насичення в реакційному просторі газової фази в присутності хрому, силіцію, вуглецю, хлору можуть утворюватися хлориди силіцію та хрому різної валентності, які мають різні значення питомої густини та пружності парів. При взаємодії вказаних хлоридів із залізом сталі можливі реакції обмінного типу внаслідок яких на їх поверхні повинні утворюватися активні атоми силіцію та хрому. Показано, що при проведенні комплексного насичення сталей силіцієм та хромом необхідно підвищений вміст хрому в системі Si-Cr-Cl-C, оскільки парціальні тиски хлоридів силіцію, в інтервалі температур 600-1500 К, значно вищі за парціальні тиски хлоридів хрому. Зазначено, що максимальне значення парціальних тисків як хлоридів силіцію, так і хрому спостерігається в інтервалі температур 1200-1500К. Останні, адсорбуючись на сталі, будуть дифундувати вглиб металу, утворюючи спочатку тверді розчини хрому та силіцію в α залізі, а потім і карбідні фази Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 . Виявлено, що серед конденсованих фаз, які характеризують термодинамічну можливість існування фазового складу покриття, фіксується карбід хрому Cr_7C_3 , який був визначений нами експериментально, та карбід SiC (система 3 таблиці 1), і, також, можуть утворюватися силіциди хрому Cr_3Si , Cr_2Si_3 (система 1, 2 таблиці 1).

Таблиця 1 – Розрахунки рівноважного складу реакційного середовища при хромосиліціюванні (температура 1200...1400 К, тиск 10^2 Па)

№ системи	Склад системи, моль	Склад реакційного середовища	
		Газова фаза	Конденсована фаза
1	Si-Cr-Cl=2,5:2,5:1	SiCl_4 , SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl , CrCl , CrCl_2 , CrCl_3	CrSi , Cr_5Si_3
2	Si-Cr-C-Cl=0,5-4,5-1,0-2,0	SiCl_4 , SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl , CrCl , CrCl_2 , CrCl_3	Cr_7C_3 , Cr_3Si , Cr_2Si_3
3	Si-Cr-C-Cl=3,5-5,0-1,0-2,0	SiCl_4 , SiCl_3 , SiCl_2 , SiCl , CrCl_2 , CrCl_3	Cr_7C_3 , SiC

Встановлено, що максимальна товщина покриття, за умов ізотермічної витримки і достатньої щільності зовнішньої зони, на основі карбідів хрому спостерігається при співвідношенні компонентів в складі вихідних реагентів: хрому – (90...95)% мас., силіцію – (10...5)%мас. Збільшення вмісту силіцію вище, ніж 10% за масою, супроводжується небажаним зростанням поруватості зовнішньої карбідної зони покриття (з 1-2 пор/см², при співвідношенні Cr/Si = 9/1, до 3-4 пор/см² при співвідношенні Cr/Si = 4/1, для сталі У10А) та різким зменшенням товщини карбідної зони до її повного зникнення. Раціональною витратою реакційної суміші, виходячи із розрахунку 1 м² поверхні, є маса (40...60)·10⁻³ кг. Раціональною

температурою введення активатору CCl_4 в реакційний простір є температура ізотермічної витримки 1323К. Рациональна кількість активатору CCl_4 визначається вмістом вуглецю в сталі, яку насичують, і зменшується від $(7,5-8,0) \cdot 10^{-3} \text{ л/м}^3$ – для сталі 20, до $(4,0-4,5) \cdot 10^{-3} \text{ л/м}^3$ – для сталі У10А. Зменшення рекомендованої кількості CCl_4 призводить до формування карбідної зони малої товщини ($<5 \text{ мкм}$), що пов'язано з утворенням невеликої кількості хлоридів, які переносять хром до поверхні сталі.

На базі проведених розрахунків було запропоновано склад і раціональні витрати вихідних реагентів та оптимальні температурні інтервали проведення дифузійного насичення сталей хромом та силіцієм (таблиця 2).

Таблиця 2 – Раціональні склади вихідних реагентів та технологічні параметри процесу насичення сталей хромом та силіцієм

Вихідні реагенти та їх співвідношення	Кількість реагентів	Технологічні параметри			
		Температура процесу, К	Тиск, мм рт. ст.		Тривалість насичення, годин
Хром (Х2) Силіцій (ФС) Cr:Si=9:1	$(40-60) \cdot 10^{-3} \text{ кг}$		В початковий момент введення CCl_4	Протягом всього періоду насичення	
CCl_4	$(4-8) \cdot 10^{-3} \text{ л/м}^2$	1323	38-40	3-4	4-6

Встановлено, що склад, структура та властивості отриманих хромосиліцидних покриттів суттєво залежать від вмісту вуглецю в сталі. Мікроструктурним аналізом виявлено, що на поверхні сталей 20, 45 дифузійний шар складається з двох зон – зовнішньої, до 20 мкм, яка містить карбіди хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , та внутрішньої зони 80-100 мкм, що представляє собою твердий розчин хрому та силіцію в α - залізі (шар $\text{Fe}_\alpha(\text{Si}, \text{Cr})$) (рис.1). На поверхні сталей У8А, У10А утворюється дифузійний шар, який складається з карбідів хрому (Cr_{23}C_6 та Cr_7C_3) та перехідної зони.

Методом локального рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що вміст силіцію у зовнішній зоні хромосиліцидних покриттів складає на сталі 20 та сталі 45 (рис.2), відповідно, 0,26 та 0,15 ат.; у внутрішній - до 4,65 і 8,24 ат.%, вміст хрому складає 71,14 та 52,64 ат. % та знижується до 15,56 та 8,84 ат.%, відповідно.

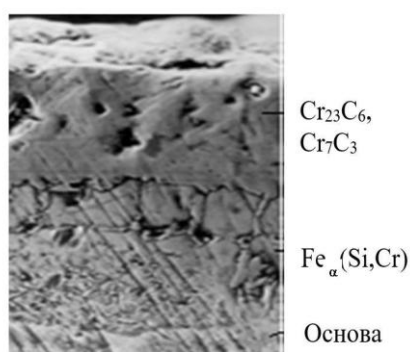


Рис. 1. Мікроструктура хромосиліцидного покриття на сталі 45 ($\times 500$)

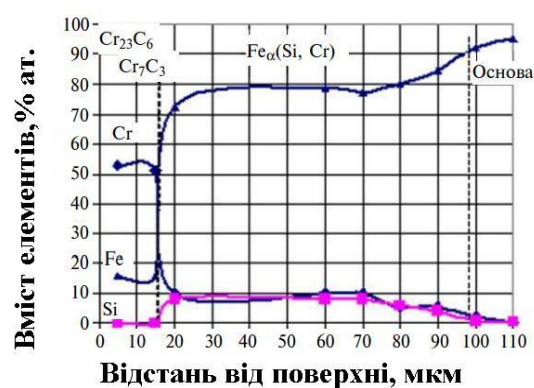


Рис. 2. Розподіл елементів (Fe, Cr, Si) по перерізу хромосиліцидного покриття на сталі 45

Для сталі У10А в шарі покриття вміст хрому складає 89,9 ат.% та поступово знижується до 78,6 ат.%, вміст силіцію складає (0,40-0,45) ат.%,

Товщина покриттів, нанесених на поверхню сталей 20, 45, У10А, складає 100, 125, 90 мкм, відповідно.

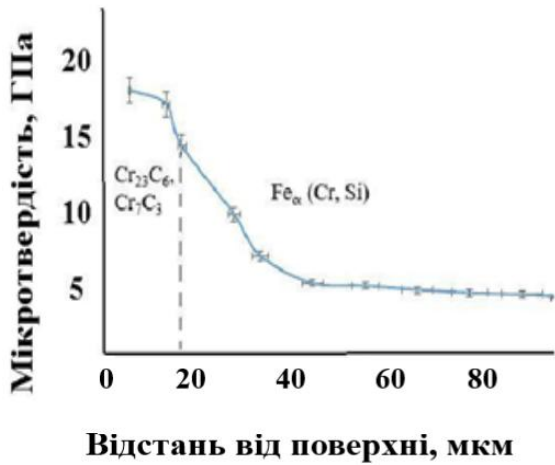


Рис. 3. Розподіл мікротвердості по перерізу покриття на сталі 45 після хромосиліціювання

Вимірювання мікротвердості покриттів показали, що її значення змінюється по перерізу дифузійного шару, що згідно з даними пошарового рентгеноструктурного аналізу, обумовлено зміною їх фазового складу. Так, на поверхні сталі 45 утворюється шар карбідів хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3), товщиною до 20 мкм, мікротвердість яких дорівнює 19,5 ГПа (рис.3). Інтенсивне падіння мікротвердості покриття до 6 ГПа спостерігається після зняття з поверхні 30-60 мкм дифузійного шару, що відповідає поступовому зменшенню піків від карбідів хрому і появи в шарі покриття фази на основі твердого розчину силіцію і хрому в α -залізі. Такий розподіл мікротвердості по перерізу

хромосиліцидних покриттів буде призводити до зменшення внутрішніх напружень в покриттях, покращенню зчеплення їх з основою, підвищенню корозійної стійкості, жаростійкості та зносостійкості. Мікропоруватість покриттів не перевищує 3 пор./см².

Запропоновано механізм формування на вуглецевих сталях отриманих хромосиліцидних покриттів, який складається з декількох етапів (рис.4).

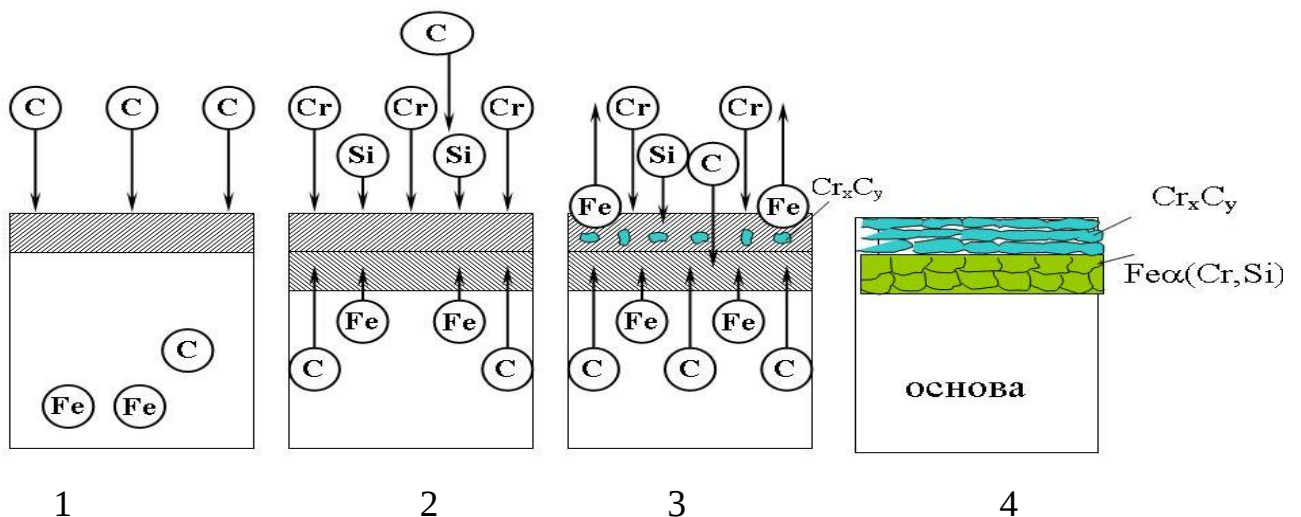


Рис. 4. Механізм формування дифузійних хромосиліцидних покриттів на сталі 45

На першому етапі (1) протікає збагачення поверхневої зони оброблюваної сталі вуглецем. На другому етапі (2) відбувається адсорбція атомів хрому та силіцію на сталь і утворення в поверхневих зонах оброблюваного матеріалу зародків карбідів хрому Cr_xC_y (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) з подальшим проникненням атомів хрому та

силіцію вглиб основи (3). На останньому етапі (4) відбувається формування дифузійних хромосиліцидних покриттів.

У *четвертому розділі* наведені результати досліджень впливу хромосиліціювання на високотемпературну корозію в атмосферному повітрі, корозійну стійкість в розчинах електrolітів, зносостійкість вуглецевих сталей.

Дослідження жаростійкості хромосиліційованої сталі 45 в атмосферному повітрі, які проводили протягом однієї години на установці „Дериватограф Q-1500D“, показали їх стійкість до температури 1000 °С. Нанесення на поверхню сталі 45 хромосиліцидного покриття призводить до підвищення її опірності до високотемпературної корозії до температур 700 °С, 800 °С, відповідно у 14,0; 23,0 рази.

Кінетика окиснення вуглецевих сталей 20, 45, У10А з покриттями, досліджена масометричним методом, підпорядковується параболічному закону зростання плівок, що свідчить про дифузійний механізм їх окиснення (рис. 5). Справедливість дифузійного механізму окиснення хромосиліційованих сталей в атмосфері повітря підтверджується побудованими нами графічними залежностями $\lg(\Delta m/st) - \lg t$ (рис. 6) та $\lg(\Delta m/st) - 1/T$, які для всіх досліджених температур являють собою пряму лінію, а коефіцієнт кореляції дорівнює 0,96-0,99.

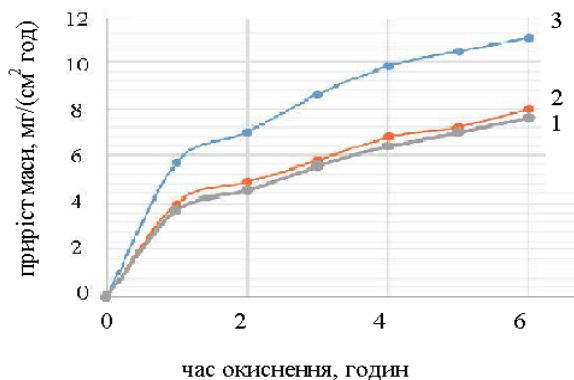


Рис.6. Залежність швидкості окиснення хромосиліційованої сталі 45 від часу витримки (в логарифмічних координатах).
1- 800 °С; 2 - 900 °С, 3 - 1000 °С

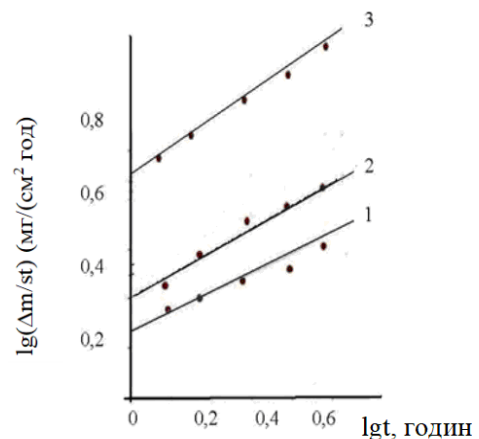


Рис. 5. Кінетичні криві окиснення хромосиліційованих сталей при температурі 1000 °С в атмосферному повітрі. 1 – сталь 45, 2 – сталь 20, 3 – сталь У10А

Ефективні енергії активації за температур до 1000 °С для покриттів на сталях У10А, 20, 45, складають, відповідно, (кДж/моль): 27,3; 28,9; 29,3, що також підтверджують дифузійні обмеження процесів їхнього окиснення.

Згідно даних рентгеноструктурного аналізу після окиснення дифузійних шарів покриття на сталі 45 та сталі 20 зберігаються вихідні складові покриттів: карбіди хрому ($Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3), твердий розчин хрому та силіцію в α - залізі, і фіксується поява оксиду хрому Cr_2O_3 та, на межі карбідної фази та твердого розчину хрому та

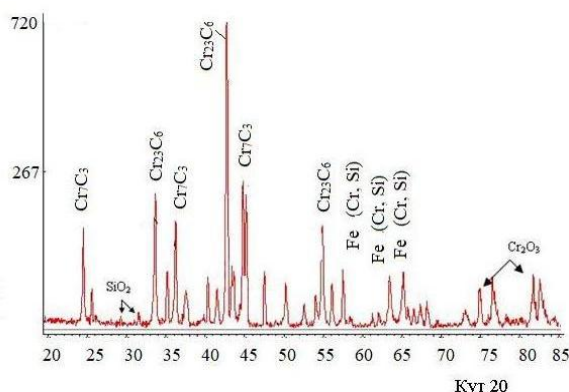


Рис. 7. Дифрактограма хромосиліційованої 45 після однієї години окиснення при температурі 1000 °С в атмосферному повітрі

силіцію в α -залізі, на глибині 10-15 мкм, з'являються слабкі піки оксиду силіцію SiO_2 (рис.7). На покритті, нанесеному сталь У10А, після окиснення наявність оксиду силіцію не фіксується.

Мікрорентгеноспектральним аналізом було встановлено, що після окиснення хромосиліційованої сталі 45 кількість хрому, за товщиною покриття, змінюється від 52,3 до 42,9 ат.%, вміст силіцію, що здатний суттєво підвищити жаростійкість матеріалів, складає 0,42 ат.% у зовнішній зоні покриття, та 6,75 ат.% у його внутрішній зоні.

Мікротвердість хромосиліційованої сталі 45 після окиснення дещо збільшується

і складає 20,5 ГПа.

Таким чином, високий опір високотемпературній корозії хромосиліційованих вуглецевих сталей в атмосферному повітрі обумовлений утворенням на зовнішній зоні покриттів тонкої плівки оксиду хрому, високій хімічній стійкості до окиснення карбідів хрому та наявністю в глибині покриття оксиду силіцію SiO_2 , виконуючи роль бар'єрного шару, запобігає проникненню кисню вглиб покриття та не дає можливості утворюватися крихким та корозійнонестійким оксидам заліза.

Жаростійкість хромосиліційованих вуглецевих сталей підвищується в ряду: сталь У10А $\rightarrow$ сталь 20 $\rightarrow$ сталь 45, що пов'язано з різними складом і структурою отриманих дифузійних покриттів і, насамперед, з формуванням у покритті під

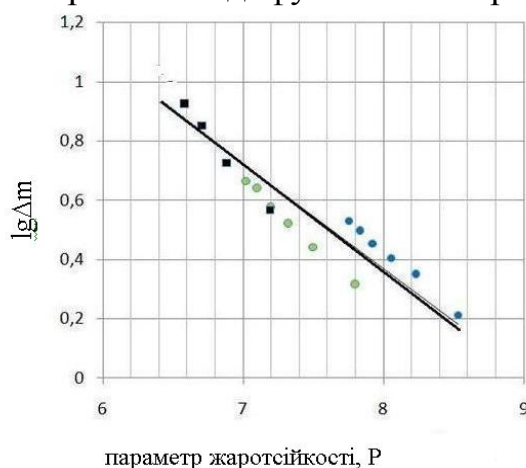


Рис. 7. Параметрична діаграма жаростійкості хромосиліційованої сталі 45

карбідним шаром оксиду силіцію, який виконує функцію бар'єрного шару. Невисока швидкість окиснення хромосиліцидних покриттів на сталях 20 і 45 пов'язана з невеликим вмістом заліза в їх карбідних фазах; значно більшою часткою в них карбіду Cr_{23}C_6 , що має більш високу стійкість до окиснення, ніж карбід хрому Cr_7C_3 ; наявність силіцію в карбідній зоні покриття (4,65 і 8,24 ат.%, відповідно). Отримані результати узгоджуються з даними дослідників (А. Борисова, Ю. Дзядичевич, Т. Лоскутова, П. Попович, А. Вітров), згідно до яких, утворення бар'єрних шарів між покриттям і основою значно підвищує їх жаростійкість.

Побудована параметрична діаграма жаростійкості хромосиліційованої сталі 45 при температурах 800...1000 °С протягом 1...6 годин,

яка дозволяє графічно спрогнозувати середню швидкість корозії протягом заданого часу в зазначеному температурному інтервалі (рис. 7).

Корозійну стійкість та електрохімічну поведінку хромосиліційованої сталі досліджували у технічній воді та у водних розчинах солей та кислот.

Встановлено, що швидкість електрохімічної корозії хромосиліційованих сталей і захисні властивості нанесених на їх поверхні покриттів залежать як від природи агресивного середовища, так і часу експозиції зразків у розчинах. Так, корозійна стійкість хромосиліційованих сталей 20, 45, як і самих необроблюваних сталей, підвищується в наступному ряду: 10% H_2SO_4 , 10% HCl , 10% CH_3COOH , 10% розчин Na_2CO_3 , 3% розчин NaCl , технічна вода. Але, на відміну від необроблюваних сталей, хромосиліційовані сталі виявляють більшу стійкість у розчинах HNO_3 , ніж у H_2SO_4 та HCl . Нанесення покриттів призводить до незначного гальмування корозії сталі 45 в розчинах 10% H_2SO_4 , 10% HCl (після 24 годин випробувань $\gamma = 2,5 \div 3,2$). З підвищенням часу корозійних випробувань (до 196 годин) швидкість корозії хромосиліційованих сталей у цих розчинах значно зростає. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу показали, що після 48 годин корозійних випробувань в 10% розчині H_2SO_4 відбувається значне корозійне руйнування дифузійного шару покриття на основі карбідів хрому (зменшення вмісту хрому з 52,87 до 18,74 ат.%) і майже повне розчинення заліза (зменшення з 31,24 до 0,62 ат.%).

Більш високу захисну дію виявляють покриття у 3% розчині NaCl , у технічній воді, у розчині CH_3COOH (після 24 годин випробувань $\gamma = 4,6 \div 8,5$). З підвищенням часу корозійних випробувань захисна дія покриттів у цих розчинах зростає (після 576 годин випробувань $\gamma = 8,5 \div 18,0$) (рис. 8). Найбільшу захисну дію отримані дифузійні шари виявляють у концентрованих розчинах нітратної кислоти. Нанесення покриттів призводить до зменшення в 22,0 та 720,0 разів швидкість корозії сталі 45 у 5% HNO_3 і 20% розчинах HNO_3 , відповідно забезпечуючи ступінь її захисту на рівні 95,45 - 99,86% (рис. 9).

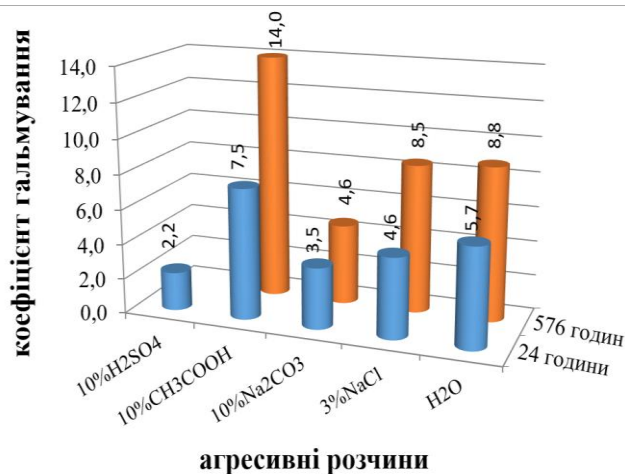


Рис. 8. Коефіцієнти гальмування корозії сталі 45 з хромосиліцидними покриттями в різних агресивних середовищах

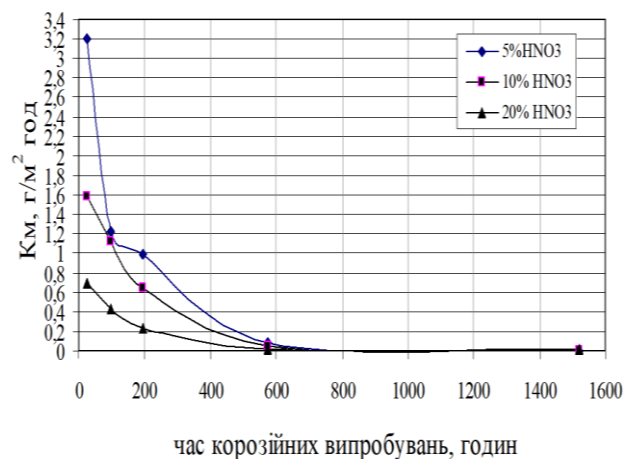


Рис. 9. Зміна швидкості корозії сталі 45 з хромосиліцидними покриттями від часу експозиції у розчинах нітратної кислоти

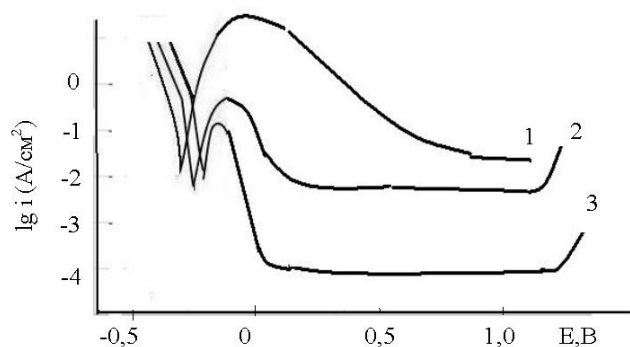


Рис. 10. Поляризаційні криві сталі 45 (1) та сталі 45 з хромосиліцидним покриттям (2, 3) в 10% H_2SO_4 після 0,25 годин (2) та 24 години (3) витримки у розчині

Тривалими масометричними дослідженнями (1522 годин випробувань) підтверджено високу корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів на сталі 45 у 5, 10, 20% розчинах нітратної кислоти (рис. 9). Методом РСФА встановлено, що фазовий склад хромосиліцидних покриттів на сталі 45 після тривалих корозійних випробувань у розчинах нітратної кислоти залишався незмінний - на їх поверхнях фіксуються фази карбідів хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 .

Встановлена селективність у захисній дії покриттів пов'язано як з різним впливом їх парціальних реакцій корозійних процесів, так із різною хімічною стійкістю їх захисних плівок.

Результати вольтамперометричних досліджень показали, що в розчинах сульфатної та хлоридної кислот корозія сталей з покриттями, як і необроблюваних сталей, протікає з водневою деполяризацією і процес виділення водню в широкому діапазоні потенціалів описується рівнянням Тафеля. Нанесення покриттів призводить до підвищення швидкості катодної реакції цих процесів, оскільки перенапряга виділення водню на карбідах хрому значно менша, ніж на сталях.

Анодне розчинення хромосиліцидированої сталі 45, як і необроблюваної сталі, поблизу E_c – потенціалу в розчинах сульфатної кислоти перебігає в активній області і лише при більш високих поляризаціях спостерігається їх перехід у пасивний стан (рис. 10). Нанесення покриття призводить до гальмування швидкості анодного розчинення сталі як в активній області, так і в області її пасивації. Останнє пояснюється впливом на анодний процес низки різних чинників: хімічною стійкістю карбідів хрому і схильністю карбідухрому Cr_7C_3 до самопасивації, невеликим вмістом заліза в карбідах хрому, високою сукупною концентрацією (~20 ат.%) хрому та силіцію в $\text{Fe}\alpha(\text{Si}, \text{Cr})$, що забезпечує пасивність сталі, утворенням при окисненні покриття захисних пасивних плівок Cr_2O_3 , SiO_2 . Область пасивного стану хромосиліцидированої сталі описується широким діапазоном потенціалів (від 0,1 до 1,3В) і тільки при $E_c > 1,3\text{В}$ спостерігається її транспасивація з утворенням аніону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Після тривалої витримки зразків з покриттями в розчині (до 24 годин) вплив хромосиліцидування на електрохімічну поведінку сталі підвищується, що свідчить про вплив часу на формування захисних оксидних плівок на поверхні покриття. Аналогічно хромосиліцидне покриття впливає на електрохімічну поведінку сталі 45 в розчинах хлоридної кислоти.

У 3% NaCl корозія сталі 45 і сталі 45 з хромосиліцидним покриттям перебігає з кисневою деполяризацією, у 10% розчинах оцтової кислоти - зі змішаною воднево-кисневою деполяризацією. На катодних поляризаційних кривих, знятих на сталі та сталі з покриттям у цих розчинах в області невисоких поляризацій спостерігаються ділянки граничного струму відновлення кисню, а при більш високих - фіксується перехід до лінійних тафелевих залежностей процесу катодного виділення водню.

Анодне розчинення сталі і сталі з покриттям поблизу E_c – потенціалу перебігає в активній області, а при більш високих поляризаціях у розчинах оцтової кислоти спостерігається перехід сталі і сталі з покриттям у пасивний стан. У 3% NaCl в широкому діапазоні потенціалів пасивація електроду не спостерігається, що обумовлено активуючою дією іонів Cl^- . Нанесення покриттів призводить до гальмування як катодної реакції корозійного процесу (за рахунок гальмування швидкості дифузії кисню крізь дифузійний шар), так і анодної (за рахунок високої хімічної стійкості карбідів хрому) (рис. 11).

Найбільш суттєвий вплив на корозію та електрохімічну поведінку сталі у водних середовищах виявляють отримані покриття у розчинах нітратної кислоти, в яких корозія перебігає зі змішаною воднево-окиснювальною деполяризацією і супроводжується виділенням водню та відновленням аніонів кислоти. Нанесення покриття призводить до поляризації катодних і анодних реакцій корозійних процесів, зменшенням струмів пасивації, значного зміщення у позитивний напрямок E_c – потенціалу (рис. 12).

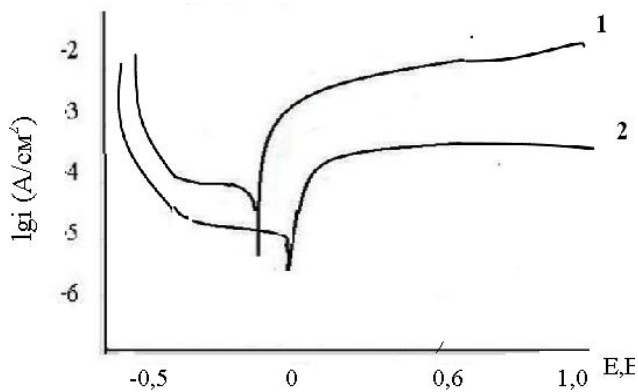


Рис.11. Поляризаційні криві сталі 45 (1) та сталі 45 з хромосиліцидним покриттям (2) в 3%NaCl

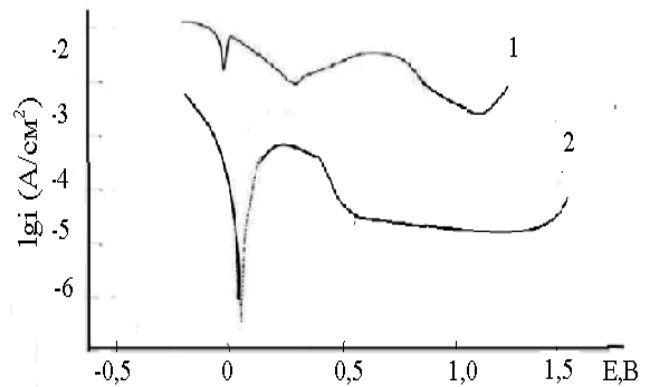


Рис.12. Поляризаційні криві сталі 45 (1) та сталі 45 з хромосиліцидним покриттям (2) в 20% HNO_3

Таким чином, в умовах корозії з водневою деполяризацією (розчини сульфатної та хлоридної кислот) отримані покриття виявляють невисоку захисну дію, значно вищу мають вони при корозії з кисневою (розчини солей, технічна вода) або з киснево-водневою деполяризацією (розчини оцтової кислоти), найбільшу - переважно з окислювальною деполяризацією (концентровані розчини нітратної кислоти). Це обумовлено селективним впливом покриттів на парціальну катодну реакцію корозійних процесів. Зменшення з часом захисної дії хромосиліцидних покриттів у водних розчинах сульфатної та хлоридної кислот пов'язано з невисокою перенапругою водню на карбідах хрому, відновленням поверхневих оксидних плівок, утворенням гальванічної пари покриття – основа. Підвищення з часом захисної дії в технічній воді, розчинах 3% NaCl та оцтової кислоти обумовлено утворенням на поверхні покриттів більш щільних захисних плівок, накопиченням продуктів корозії на поверхнях зразків.

Триботехнічними дослідженнями встановлено, що насичення вуглецевої сталі 45 хромом та силіцієм призводить до підвищення її зносостійкості в умовах абразивного зношування у $\sim 13,0$ разів (рис. 13), в умовах тертя без змащувального матеріалу у $\sim 7,5$ разів. Висока зносостійкість хромосиліцидних покриттів пов'язана з високою мікротвердістю поверхневих шарів на основі карбідів хрому та утворенням на поверхні окисних плівок Cr_2O_3 , які виконують роль твердого мастила.

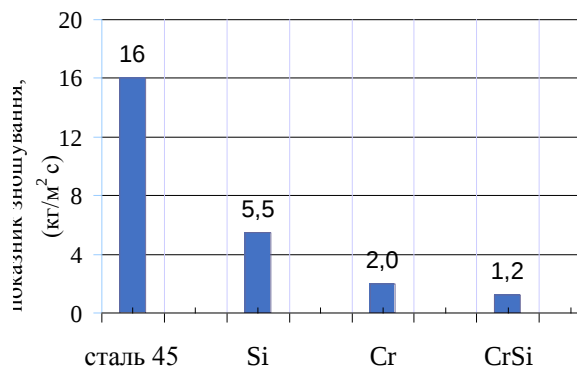


Рис.13. Гістограма зносостійкості в умовах абразивного зношування сталі 45 після гартування, силіціювання, хромування та хромосиліціювання

У *п'ятому розділі* запропоновано способи підвищення корозійної стійкості хромосиліцидованих сталей у розчинах кислот шляхом їхнього окиснення в атмосферному повітрі або введенням в розчини сульфатної та хлоридної кислот добавки-окисника.

Встановлено, що підвищити корозійну стійкість хромосиліцидованих сталей 20 та 45 у розчинах сульфатної, хлоридної кислот можливо шляхом їх окиснення за тривалої витримки при кімнатній температурі на повітрі або за ізотермічної витримки в муфельній печі в повітряній атмосфері. Показано, що після 24 годин корозійних випробувань коефіцієнти гальмування корозії хромосиліцидної сталі 45 в 10% H_2SO_4 та 10% HCl окиснен протягом однієї години при температурах 873K і 1023K в атмосферному повітрі, відповідно, досягають значень 39,0; 122,0 та 23,0; 141,0. З підвищенням часу окиснення, до двох годин за тих самих температур ізотермічної витримки, коефіцієнти гальмування корозії сталі 45 в 10% H_2SO_4 та 10% HCl розчинах хромосиліцидними покриттями, складають, відповідно, 68,0; 298,0 і 38,0; 180,0.

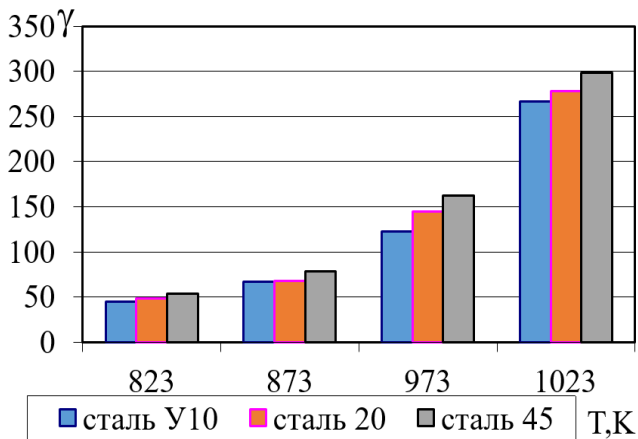


Рис. 14. Коефіцієнти гальмування корозії в 10% розчині H_2SO_4 хромосиліцидованих сталей, окиснених при різних температурах ізотермічної витримки в атмосферному повітрі (час окиснення 2 години, тривалість корозійних випробувань 24 години)

Вольтамперометричні дослідження у розчинах сульфатної кислоти показали, що термічно окиснені протягом однієї години при температурі 750 °С хромосиліцидні покриття мають більш позитивний E_c - потенціал, ніж неокиснені (рис.15).

На базі отриманих результатів запропоновано підвищення корозійної стійкості силіцидних та хромосиліцидних покриттів шляхом їх окиснення в реакційній камері протягом однієї години при температурі 1273K з подальшим охолодженням до температури 750 °С. Застосування такого способу забезпечує ступінь захисту від корозії вуглецевих

сталей у концентрованих розчинах сульфатної та хлоридної кислот на рівні 99,92-99,99 %.

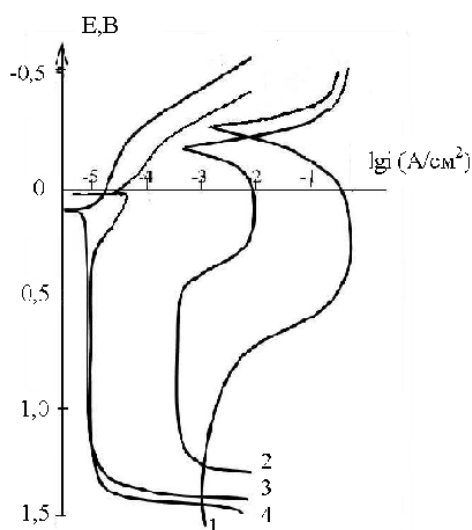


Рис. 15. Поляризаційні криві зняті в 15% H_2SO_4 на сталі 45 (1), сталі 45 з неокисненим хромосиліцидним покриттям (2), з окисненням при 750 °C хромосиліцидним покриттям (3) та на сталі 45 з хромосиліцидним покриттям в присутності 3г/л Na_2MoO_4 (4)

Показано, що введення у 10 % розчини хлоридної, сульфатної кислот 3г/л Na_2MoO_4 підвищує корозійну стійкість сталі 45 з хромосиліцидним покриттям у 7,0 та 36,0 разів, відповідно. За своєю ефективністю захисна дія молібдату натрію не поступається захисній дії хроматів або перманганатів у цих розчинах. Результати вольтамперометричних випробувань показали, що введення у розчини сульфатної та хлоридної кислот 3г/л Na_2MoO_4 призводить до значного підвищення поляризації катодних реакцій корозії хромосиліцидкованої сталі, зміни характеру деполаризації корозійного процесу (зміщенню її E_c - потенціалів в область більш позитивних значень), зниженню на 2-3 порядки струму пасивації (рис. 15).

Таким чином, отримані в роботі експериментальні дані свідчать про те, що нанесення на поверхню вуглецевих сталей дифузійних хромосиліцидних покриттів дозволяє суттєво підвищити їх жаростійкість, зносостійкість та корозійну стійкість в різних водних агресивних середовищах. За комплексом фізико-хімічних властивостей та захисною дією при корозії вуглецевих сталей отримані нами хромосиліцидні покриття не поступаються, а за деякими характеристиками переважають захисні покриття, що отримані іншими методами (таблиця 3).

Другим ефективним способом підвищення захисної дії хромосиліцидних покриттів в умовах кислотної корозії сталей, яка протікає з водневою деполаризацією (концентровані розчини сульфатної та хлоридної кислот), є окиснення їхніх поверхневих шарів шляхом використання добавок - окисників. Добавки - оксоаніони (хромати, перманганати, молібдати, вольфрамати), як відомо, широко використовують в практиці протикорозійного захисту металів, насамперед, у нейтральних середовищах та в деяких кислих середовищах. В останні роки, з метою заміни хроматів та перманганатів на менш токсичні та небезпечні інгібітори корозії, пропонується застосовувати малотоксичні молібдати (М. Донченко, С. Фроленкова – захист сталей у розчинах солей і нітратної кислоти) або поліфункціональні сполуки на основі оксоаніонів Cr , W , Mo і бензотриазолу (З. Слободян, Л. Маглатюк).

Масометричними дослідженнями встановлено, що молібдати натрію та амонію виявляють високу захисну дію при корозії хромосиліцидкованих сталей в розчинах сульфатної та хлоридної кислот.

Таблиця 3 – Порівняльна характеристика фізико-хімічних властивостей захисних покриттів на основі хрому та силіцію

Метод нанесення покриттів	Фазовий склад покриттів	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа	Пористість, пор/см ²	Зносостійкість, кг/м ² с	Жаростійкість, °С	Корозійна стійкість у 3% NaCl, Км(г/м ² год)
Дифузійний	Cr ₂₃ C ₆ Cr ₇ C ₃ Feα(Si,Cr)	90 - 120	19,5	2-3	2,1	1000	0,056
Детонаційний	CrSi Cr ₂ Si ₃ CrSi ₂	140-200	7,5-8,0	5-6	2,2	850	0,070

Високий комплекс захисних властивостей отриманих в роботі хромосиліцидних покриттів дозволяє рекомендувати їх до практичного використання з метою підвищення корозійної стійкості і покращення експлуатаційних характеристик виробів, виготовлених із вуглецевих сталей в умовах впливу високих температур, механічних навантажень та агресивного середовища. Лабораторні випробування на кафедрі прикладної механіки та інженерії матеріалів (НАУ, Київ) свідчать, що зразки з хромосиліцидними покриттями, які піддавалися спочатку абразивному зношуванню з подальшим тривалим корозійним випробуванням у 3% розчині NaCl (10 діб) показали підвищення працездатності деталей, вироблених зі сталі 45 у 3,6 рази. Встановлено, що використання хромосиліцидних покриттів у робочих елементах обладнання хімічної та інших галузях промисловості (втулки, клапани, осі, диски) дозволить замінити дорогі високолеговані сталі на більш дешеві вуглецеві сталі з дифузійними покриттями.

У додатках наведено список публікацій здобувача та акт лабораторних випробувань.

ВИСНОВКИ

В роботі вирішено науково-технічну проблему захисту вуглецевої сталі від високотемпературної корозії в атмосферному повітрі та корозії у різних водних агресивних середовищах нанесенням в єдиному технологічному циклі захисних дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію газовим методом в середовищі хлору. Основні результати полягають у наступному:

1.Грунтуючись на результатах термодинамічних розрахунків фізико-хімічних умов нанесення покриттів визначені найбільш імовірні хімічні реакції, що мають місце при комплексному насиченні хромом та силіцієм вуглецевих сталей. Наведено результати теоретичних розрахунків рівноважного складу багатокомпонентних систем за участю хрому, силіцію, вуглецю, хлору. Встановлено рівноважний склади

газової та конденсованої фаз реакційного середовища. Показано, що при проведенні комплексного насичення сталей силіцієм та хромом необхідно підвищений вміст хрому в системі Si-Cr-Cl-C, оскільки парціальні тиски хлоридів силіцію в інтервалі температур 600-1500 К значно вищі за парціальні тиски хлоридів хрому. Зазначено, що максимальне значення парціальних тисків як хлоридів силіцію, так і хрому, спостерігається в інтервалі температур 1200-1500К. На основі проведених розрахунків запропоновано та експериментально підтверджено раціональний склад насичуваної суміші для отримання комплексних хромосиліцидних покриттів: хрому – 90% мас., силіцію – 10% мас., рекомендовано температуру нанесення 1050 °С та тиск проведення процесу. Представлено механізм формування дифузійних хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях.

Встановлено, що склад, структура та властивості хромосиліцидних покриттів суттєво залежать від вмісту вуглецю в сталі. На поверхні сталей 20, 40, 45 (з низьким вмістом вуглецю (0,20 – 0,6)%) дифузійний шар складається з двох зон – зовнішньої до 20 мкм, яка містить карбіди хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) та внутрішньої зони 80-100 мкм, що представляє собою твердий розчин хрому та силіцію в α -залізі (шар $\text{Fe}\alpha(\text{Si}, \text{Cr})$). Вміст хрому у зовнішній зоні складає 71,14 та 52,64 ат.%; у внутрішній зоні - 18,97 та 10,01 ат.%, відповідно; вміст силіцію 0,26 та 0,15 ат.%, у зовнішній зоні, до 4,65 і 8,23 ат.% - у внутрішній зоні, відповідно.

На поверхні сталей У8А, У10А (з вмістом вуглецю (0,7-1,2)%) утворюється дифузійний шар, який складається тільки з карбідів хрому Cr_{23}C_6 та Cr_7C_3 . Вміст хрому в покритті складає 89,9 ат.% та поступово знижується до 78,6 ат.%, вміст силіцію в карбідній зоні - 0,4-0,45 ат. %. Крім цього, в карбідній зоні покриттів на всіх сталях міститься залізо. Під покриттям на сталях У8А, У10А спостерігається перехідна зона. Загальна товщина покриттів на сталях 20, 45, У10А- складає 100, 125, 90 мкм, відповідно. Мікротвердість покриттів дорівнює 19,5 - 20,0 ГПа, мікропоруватість не перевищує 3 пор/см².

2. Встановлено, що отримані хромосиліцидні покриття володіють високою жаростійкістю в атмосферному повітрі до 1000 °С. Процес окиснення хромосиліцидованих сталей 20, 45, У10А у дослідженому інтервалі температур підпорядковується параболічному закону, що свідчить про дифузійний механізм корозії. Жаростійкість хромосиліцидованих сталей зростає в ряду: сталь У10А→сталь 20→сталь 45, що обумовлено різним складом і структурою їхніх дифузійних шарів. Висока жаростійкість хромосиліцидованих сталей 20, 45 обумовлена наявністю на їхніх поверхнях тонкого шару оксиду хрому, хімічною стійкістю його карбідів та утворенням при окисненні в глибинних зонах покриттів оксиду силіцію, який виконує роль бар'єрного шару, запобігаючи проникненню кисню вглиб покриттів. На хромосиліцидованій сталі У10А оксид силіцію не фіксується.

3. Показано, що хромосиліцидні покриття підвищують корозійну стійкість вуглецевих сталей у всіх досліджених водних агресивних середовищах, забезпечуючи ступінь їхнього протикорозійного захисту на рівні 52,0-99,89%. Корозійна стійкість та захисна дія хромосиліцидних покриттів залежить від природи розчинів, виду деполяризації корозійного процесу, часу корозійних випробувань. Отриманні покриття виявляють невисоку захисну дію в умовах корозії з водневою деполяризацією (розчини сульфатної, хлоридної кислот), значно більшу – при

корозії з кисневою (розчини солей, технічна вода) та воднево-кисневою деполяризацією (оцтова кислота), найбільшу – в концентрованих розчинах нітратної кислоти. При тривалих корозійних випробуваннях захисна дія хромоцидних покриттів у розчинах сульфатної та хлоридної кислот зменшується, у воді, у розчинах солей, оцтової та нітратної кислотах значно зростає, що обумовлено різною хімічною стійкістю їх захисних шарів. Селективність захисної дії покриттів пов'язана з різним їх впливом на парціальні реакції корозії та різною хімічною стійкістю утворених захисних плів у цих розчинах.

Електрохімічними дослідженнями показано, що нанесення покриттів призводить до прискорення реакції виділення водню у розчинах сульфатної та хлоридної кислот (внаслідок низької перенапруги виділення водню на карбідах хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3), гальмування відновлення кисню у розчинах 3% NaCl та оцтової кислоти (за рахунок дифузійних обмежень крізь дифузійний шар), зниженню швидкості анодного розчинення сталей в активному та пасивному стані (завдяки високій хімічній стійкості карбідів хрому), підвищенню поляризацій парціальних реакцій корозії у розчинах нітратної кислоти.

Триботехнічними дослідженнями показано, що хромосиліціювання підвищує зносостійкість сталі 45 в умовах абразивного зношування ~ 13,0 разів, в умовах тертя без змащувального матеріалу ~ 7,5 разів.

4. Показано, що окиснення поверхневих шарів хромоцидних покриттів призводить до значного підвищення їхньої захисної дії і забезпечує ефективний протикорозійний захист вуглецевих сталей у водних розчинах сульфатної та хлоридної кислот. Ізотермічна витримка покриттів в атмосферному повітрі (за температур 600 - 750 °C) підвищує їх корозійну стійкість в 39,0 – 298,0 разів в досліджених розчинах, забезпечуючи ступінь їх протикорозійного захисту на рівні 99,30-98,98%. Окисненні покриття мають більш позитивний потенціал корозії, ніж неокиснені, і характеризуються більш стійким пасивним станом. Інший спосіб підвищення (у 7,0 – 124,0 разів) корозійної стійкості хромоцидних сталей, оснований на введенні до розчинів кислот неорганічного окисника (3-5г/л молібдату натрію), що призводить до значного підвищення поляризації парціальних реакцій корозії та зміщенню E_c – потенціалу сталі в область корозії з кисневою деполяризацією. Ступінь захисту вуглецевих сталей окисненими покриттями становить 99,92 – 99,98%.

5. Доцільність отриманих дифузійних хромоцидних покриттів для підвищення стійкості сталей доведена випробуваннями в умовах корозійно - механічного зношування у водному сольовому середовищі. Проведені випробування на зносостійкість з наступним впливом агресивного середовища показали підвищення стійкості сталі 45 нанесенням хромоцидних покриттів у 3,6 разів.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Статті у виданнях, які включені до Переліку фахових видань України:

1. Лоскутов В.Ф., Погребова І.С., Бобіна М.М., **Янцевич К.В.**, Добровольський В.Д., Карпец М.В. Вибір раціонального складу вихідних реагентів та режимів ведення процесу при хромосиліціюванні вуглецевих сталей. *Фізика і хімія твердого тіла*.

2007. Т.8. № 3. С. 618 - 621. **фахове видання** (особистий внесок здобувача полягає у підборі раціонального складу вихідних реагентів та режимів ведення процесу при дифузійному насиченні сталей хромом та кремнієм в середовищі хлору, обговорення результатів дослідження).

2.Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Жаростійкість дифузійних хромосиліцидних покриттів, нанесених на вуглецеві сталі. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*.2011.№2.С.152-155. **фахове видання** (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні дифузійних покриттів на вуглецеві сталі 20, 45 У10А, дослідженні жаростійкості покриттів в атмосфері повітря при різних температурах та ізотермічної витримки).

3.**Янцевич К.В.** Жаростійкість дифузійних покриттів на основі хрому та кремнію нанесених на вуглецеві сталі. *Технічні науки та технології*. 2021. №3(25). С.61-67. **фахове видання категорії Б** (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні дифузійних покриттів на сталь 45, дослідженні жаростійкості покриттів при температурах 800 – 1000 ° С і часі ізотермічної витримки 1-6 годин, проведені розрахунків, а також у написанні статті).

4. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Вплив високотемпературного окислення на корозійну стійкість хромосиліційованої сталі 45. *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. 2021. №6 (131). С.92-97. **фахове видання категорії Б** (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні дифузійних покриттів на сталь 45, дослідженні впливу високотемпературного окиснення на корозійну та електрохімічну поведінку покриттів у розчинах кислот).

5. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Структура та зносостійкість дифузійних покриттів за участю хрому та кремнію. *Вчені записки Таврійського Національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2022. № 4. Т. 33. (72). С. 6-11. **фахове видання категорії Б** (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні та дослідженні на зносостійкість хромосиліцидних покриттів).

6.Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Корозійна стійкість хромосиліцидних покриттів на сталі 45 у різних агресивних середовищах. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. 2023. № 2. С. 71-75. **фахове видання категорії Б** (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні дифузійних покриттів на сталь 45 та дослідженні корозійної стійкості у розчинах кислот, обговорення результатів дослідження).

7. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Фізико-хімічні умови процесу дифузійного хромосиліціювання вуглецевих криць в середовищі хлору. *Металофізика та новітні технології*. 2024. Т.46. №2. С. 189-198. **Індексується базою даних Scopus, фахове видання категорії А** (особистий внесок здобувача - проведення термодинамічних розрахунків рівноважного складу реакційного простору при насиченні вуглецевих сталей хромом та кремнієм, встановлення фазового складу покриттів, проведені корозійних випробувань у різних агресивних розчинах, обговорення результатів дослідження).

Статті у наукових виданнях інших держав, які входять до ОЕСР або Європейського Союзу:

8. Pogrebova I.S., **Iantsevitch C.V.** Corrosion resistance of diffusion coatings involving chromium and silicon on 45 steel. *Slovak international scientific journal*. 2023. №74. pp.14-17. **іноземне фахове видання, Словаччина** (особистий внесок здобувача

полягає у нанесенні хромосиліцидних покриттів на сталь 45, проведені корозійних випробувань у різних агресивних середовищах).

Патенти на винахід:

9. Бобіна М.М., **Янцевич К.В.**, Погребова І.С., Лоскутов В.Ф., Лоскутова Т.В. Спосіб нанесення дифузійних покриттів: деклараційний патент України на винахід 50165А. МПК (2002) С23С12/00. власник НТУУ «КПІ»; заявл. 01.11.2001; опубл. 15.10.2002, Бюл.№ 10. (особистий внесок здобувача полягає у патентному пошуку, проведені досліджень по підборі складів вихідних реагентів при хромосиліцидуванні вуглецевих сталей).

10. Лоскутов В.Ф., Чернега С.М., **Янцевич К.В.**, Погребова І.С. Спосіб нанесення силіцидних покриттів на поверхню сталей: деклараційний патент України на винахід 62739А. МПК (2003) С23С12/00. власник НТУУ «КПІ»; заявл. 14.05.2003; публ. 15.12.2003, Бюл.№12. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень по впливу попередньої ізотермічної витримки в атмосфері повітря на корозійну стійкість покриттів в розчинах кислот).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

11. Pogrebova I.S., Iantsevitch C.V., Loskutova T.V. The effect of silicided coatings alloyed by chromium on corrosion and electrochemical behavior carbon steels in solutions of acids. Poster abstracts: «Electrochem – 2001». 16 -19 September. Loughborough. 2001. P. 63. (особистий внесок здобувача полягає у дослідженні корозійної стійкості хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).

12. Loskutov V.F., Pogrebova I.S., **Iantsevitch C.V.**, Loskutova T.V., Marinich M.A. Corrosion and electrochemical properties alloyed by chromium silicided and carbide coatings. Abstracts books: *Electrochemistry in Molecular and Microscopic dimensions*. Dusseldorf. 2002. P. 165. (особистий внесок здобувача полягає у дослідженні електрохімічної поведінки хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).

13. **Iantsevitch C.V.** Corrosion stability alloyed by chromium silicide protective coatings. Book of Abstract International Conference «EUROCORR -2003». 28 September-3 October 2003. P. 303. (особистий внесок здобувача полягає у дослідженні корозійної стійкості покриттів у розчинах кислот).

14. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Корозійна та електрохімічна поведінка хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот. Збірка тез доповідей конференції «Проблеми корозійно – механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи» 21-23 вересня 2005 р., Львів. С. 62 – 65. (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні хромосиліцидних покриттів на сталь 20, дослідженні корозійної стійкості покриттів у розчинах кислот).

15. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Коррозионная стойкость хромосилицидных диффузионных покрытий на углеродистых сталях и ее повышение ингибиторами. Збірка тез доповідей науково-технічної конференції «Молодіжний електрохімічний форум». 22-25 вересня 2009 р., Харків. С.71. (особистий внесок здобувача полягає у дослідженні корозійної стійкості хромосиліцидних покриттів у різних кислотах).

16. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Влияние хромосилицидных диффузионных покрытий на коррозионно – электрохимическое поведение углеродистых сталей в растворах азотной кислоты. Збірка тез доповідей II Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. 22-24 квітня

2009 р., Київ. С.115. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах нітратної кислоти).

17. Погребова И. С., **Янцевич К.В.**, Лоскутова Т. В. Комплексное насыщение стали 45 кремнием и хромом в среде хлора. Збірка тез доповідей учасників Міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 8». 6-7 грудня 2018 р., Київ. С.190-192. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).

18. Погребова И. С., **Янцевич К.В.** Кислотостійкість хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот. Збірка тез доповідей учасників Міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 10». 10-11 грудня 2020 р., Київ. С.157-158. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).

19. Погребова И.С., **Янцевич К.В.** Структура та властивості хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях. Збірка тез доповідей VI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи». 16-17 жовтня 2020р., Луцьк. С.25-26. (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні хромосиліцидних покриттів, дослідженні корозійної стійкості покриттів у різних агресивних середовищах).

20. Погребова И.С., **Янцевич К.В.** Вплив хромосиліцидних покриттів на кислотну корозію вуглецевої сталі 20. Збірник наукових праць XVIII наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2021». Львів, 31 травня - 2 червня 2021 року, Львів. С. М7. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні корозійних випробувань хромосиліцидних покриттів, нанесених на сталь 20, у розчинах кислот).

21. Погребова И.С., **Янцевич К.В.** Вплив окислення на корозійну поведінку хромосиліцидних покриттів. Електрохімія сьогодення: здобутки, проблеми та перспективи: колективна монографія. Київ: МПБП «Гордон», 2021. С. 123. (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні покриттів та дослідженні корозійної стійкості хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).

22. **Янцевич К.В.** Зносостійкість та корозійна стійкість комплексних хромосиліцидних дифузійних покриттів на сталі 45. Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали VIII Всеукраїнської науково-технічної конференції. 20–23 квітня 2021 р., м. Суми. С. 89-90. (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні покриттів та проведенні випробувань на зносостійкість та корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів).

23. Pogrebova I., **Iantsevitch C.** Corrosion resistance of diffusion chromosilicide coatings obtained on steel 45. Book of Abstract XVI International Conference “Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials” (Corrosion-2022). 15-17 November 2022. Lviv. p.38. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні корозійних випробувань хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).

24. Погребова И.С., **Янцевич К.В.** Вплив неорганічних речовин на корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів. Збірник матеріалів конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». 19 квітня 2023р., Житомир. 2023. С. 76. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні корозійних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот без та в присутності неорганічних

інгібіторів).

25. Янцевич К.В. Електрохімічні характеристики дифузійних хромосиліцидних покриттів за різної природи агресивного середовища. Збірник тез доповідей конференції молодих вчених ІЗНХ -2023. 30 травня 2023 р., Київ, 2023. С.53. *(особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).*

АНОТАЦІЯ

Янцевич К.В. Протикорозійний захист вуглецевих сталей дифузійними покриттями на основі хрому та силіцію. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена захисту металів від корозії, підвищенню надійності та довговічності сталевих обладнань шляхом нанесення дифузійних хромосиліцидних покриттів газовим методом в атмосфері хлору.

В роботі наведено результати теоретичних розрахунків рівноважного складу багатокомпонентних систем за участю хрому, силіцію, вуглецю, заліза, кисню, хлору, що дало можливість визначити ймовірний склад газової та конденсованої фаз, оптимальні параметри процесу насичення сталей хромом та силіцієм. Визначено найбільш термодинамічно імовірні хімічні реакції, що мають місце при комплексному насиченні сталей силіцієм та хромом. На основі отриманих даних запропоновано і експериментально підтверджено раціональний склад вихідних реагентів, температурні інтервали проведення дифузійного насичення сталей хромом та силіцієм. Встановлено склад, структуру, мікротвердість, мікропоруватість покриттів.

Встановлено, що отримані хромосиліцидні покриття володіють високою жаростійкістю в атмосферному повітрі до 1000 °С. Процес окиснення хромосиліційованих сталей 20, 45, У10А в інтервалі температур 800 – 1000 °С підпорядковується параболічному закону, що свідчить про дифузійний механізм корозії. Показано, що жаростійкість хромосиліцидних покриттів на сталях підвищується в ряду: сталь У10А→сталь 20→сталь 45, що пов'язано з різною структурою та складом отриманих покриттів. Виявлено, що після окиснення в дифузійному шарі покриття на сталях 20, 40, 45 утворюється оксид хрому Cr_2O_3 та оксид силіцію SiO_2 , який виконує роль бар'єрного шару.

Встановлено, що отримані покриття підвищують корозійну стійкість вуглецевих сталей у багатьох водних середовищах. Корозійна стійкість хромосиліційованих сталей і захисна дія покриттів залежить від природи розчинів, виду деполяризації корозійного процесу, часу корозійних випробувань. Вони виявляють невисоку захисну дію в умовах корозії з водневою деполяризацією (концентровані розчини сульфатної та хлоридної кислот, $Z=52,3-76,1\%$), більш високу при корозії з кисневою (технічна вода, $Z=74,8\%$; 3% NaCl , $Z=82,4\%$) та змішаною киснево-водневою (оцтова кислота, $Z=84,8\%$) деполяризацією, найбільшу - в концентрованих розчинах нітратної кислоти ($Z=99,86\%$). Селективність захисної дії покриттів обумовлена їхнім різним

впливом на парціальні реакції корозійних процесів та різною хімічною стійкістю їхніх захисних плівок у різних розчинах. Нанесення покриттів призводить до прискорення реакції виділення водню, гальмування відновлення кисню, зниження швидкості анодного розчинення сталей в активному та пасивному стані.

Запропоновано способи підвищення корозійної стійкості ($Z=99,82\%$) вуглецевих сталей з хромосиліцидними покриттями в розчинах кислот за рахунок окиснення їхніх поверхневих шарів в атмосферному повітрі або введення у розчини кислот добавки-окисника (молібдату натрію). Вольтамперметричними дослідженнями показано, що в розчинах кислоти окисненні покриття характеризуються стійким пасивним станом у широкому інтервалі потенціалів. Триботехнічними дослідженнями встановлено, що хромосиліціювання підвищує зносостійкість сталі 45 в умовах абразивного зношування ($\sim 13,0$ разів) та в умовах тертя без змащувального матеріалу ($\sim 7,0$ разів). Наведені рекомендації щодо практичного використання хромосиліцидних покриттів.

Ключові слова: корозія, сталь, хромосиліцидні покриття, жаростійкість, окиснення, електрохімічна поведінка, водні агресивні середовища, вольтамперометрія, зносостійкість

ABSTRACT

Iantsevitch C.V. Anti-corrosion protection of carbon steels by diffusion coatings based on chromium and silicon.- The manuscript copyright.

The dissertation on competition of a scientific degree of candidate of technical Sciences, specialty 05.17.14 – Chemical resistance of materials and protection against corrosion. – National technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to the protection of metals from corrosion, increasing the reliability and durability of steel equipment by applying diffusion chromium silicide coatings by the gas method in a chlorine atmosphere.

The paper presents the results of theoretical calculations of the equilibrium composition of multicomponent systems involving chromium, silicon, carbon, iron, oxygen, chlorine, which made it possible to determine the possible composition of the gas and condensed phases, the optimal parameters of the process of saturation of steels with chromium and silicon. The most thermodynamically probable chemical reactions that occur during the complex saturation of steels with silicon and chromium have been determined. Based on the data obtained, the optimal composition of the starting reagents and the temperature intervals for diffusion saturation of steels with chromium and silicon have been proposed and experimentally confirmed. The composition, structure, microhardness, and microporosity of the coatings were determined.

It was established that the obtained chromium silicide coatings have high heat resistance in atmospheric air up to 1000 °C. The oxidation process of chromium silicide steels 20, 45, U10A in the temperature range of 800 - 1000 °C obeys a parabolic law, which indicates a diffusion mechanism of corrosion. It was shown that the heat resistance of chromium silicide coatings on steels increases in the following order: steel U10A → steel 20 → steel 45, which is associated with the different structure and composition of the obtained coatings. It was found that after oxidation on the surface of the chromium

silicide coating on steel 20, 40, 45, chromium oxides Cr_2O_3 and silicon oxide SiO_2 are formed, which acts as a barrier layer. It was established that the obtained chromium silicide coatings increase the corrosion resistance of carbon steels in many aggressive aqueous environments. It was shown that the protective effect of the coatings significantly depends on the nature of the solutions and the type of depolarization of the corrosion process. They exhibit a low protective effect in conditions of corrosion with hydrogen depolarization (concentrated solutions of sulfuric and hydrochloric acids, $Z=52.3-76.1\%$), higher in corrosion with oxygen (industrial water, $Z=74.8\%$; 3% NaCl, $Z=82.4\%$) and mixed oxygen-hydrogen (acetic acid, $Z=84.8\%$) depolarization, the highest - in concentrated solutions of nitric acid ($Z=99.86\%$). It has been established that the selectivity of the protective action of coatings in different solutions is due to their different effects on partial reactions of corrosion processes and the different chemical resistance of their protective layers in these solutions. The coatings accelerate the hydrogen evolution reaction, inhibit oxygen reduction, reduce the rate of anodic dissolution of steels in the active and passive state.

The methods are proposed for increasing the corrosion resistance of carbon steels with chromium silicide coatings in aqueous aggressive environments by oxidizing their surface layers in the air atmosphere or introducing an oxidizing additive (sodium molybdate) into acid solutions. Corrosion-electrochemical methods revealed that oxidation of surface layers of chromium-silicide coatings provides effective corrosion protection of steel in solutions of sulfuric and hydrochloric acids ($Z=99.92-99.98\%$). Voltammetric studies have shown that in acid solutions, oxidized coatings are characterized by a stable passive state, which indicates their high protective properties in a wide range of potentials. Tribotechnical studies established that chromium-silicide increases the wear resistance of steel 45 under conditions of abrasive wear (~ 13.0 times) and under conditions of friction without lubricant (~ 7.0 times). The recommendations are given for the practical use of chromium-silicide coatings.

Key words: corrosion, steel, chromo-silicide coatings, heat resistance, oxidation aqueous aggressive media, voltammetry, wear resistance

Підписано до друку 01.05.2025 р. Формат 60x90 / 16.

Ум. друк. арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9

Наклад 100 прим. Замовлення № 0105/01

Надруковано ФОП Гузік О.М.
Реєстраційний номер №2705814113
м. Київ, вул. Б. Гаврилишина, 16
Тел.: 338-16-61.