

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

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Янцевич Кароліна Віталіївна

УДК 620.193.4, 620.193.2, 621.793.6

ДИСЕРТАЦІЯ

**Протикорозійний захист вуглецевих сталей дифузійними покриттями на
основі хрому та силіцію**

05.17.14 - Хімічний опір матеріалів та захист від корозії

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

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

_____ К.В. Янцевич

Науковий керівник: **Погребова Інна Сергіївна**, доктор технічних наук,
професор

Київ – 2025

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 обладнання шляхом нанесення дифузійних хромосиліцидних покриттів.

Збереження від корозійного руйнування металевих конструкцій, обладнання та споруд є одним із найважливішим питанням у промислово розвинених країнах світу. Збиток країнам від корозії і витрати на боротьбу з нею за даними NACE (National Association of Corrosion Engineers) сягає ~3% від ВВП і полягає не тільки у пошкодженні та роз’їданні металу, але й в погіршенні функціональних властивостей виробів, зниженні їх надійності, довговічності. Для України, яка є однією з найбільш металонасичених країн Центрально-Східної Європи, ця проблема також надзвичайно важлива. Тому вирішення проблеми протикорозійного захисту металів, підвищення надійності обладнання є актуальним та першочерговим завданням в Україні. Одним із найбільш розповсюджених методів протикорозійного захисту виробів і деталей з вуглецевих сталей від високотемпературного окиснення, електрохімічної корозії та механічного руйнування є нанесення на їхні поверхні захисних дифузійних покриттів. І тому, вирішення проблеми захисту вуглецевих сталей від високотемпературної корозії в атмосферному повітря, електрохімічної корозії у ряді водних агресивних середовищах та корозійно - механічного зношування шляхом нанесенням дифузійних

покриттів на основі хрому та силіцію газовим методом в одному технологічному циклі є актуальною.

Метою роботи було підвищення стійкості до високотемпературного окиснення в атмосфері повітря, корозійної стійкості у водних агресивних середовищах та зносостійкості вуглецевих сталей шляхом нанесення на їхні поверхні 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 наукові *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 основі отриманих даних запропонувати спосіб отримання хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях з метою підвищення їх стійкості до високотемпературної корозії в атмосфері повітря, зносостійкості і корозійної стійкості у водних агресивних середовищах.

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

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

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

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

Термодинамічні розрахунки вихідних систем проводили з використанням програм «АСТРА» та «HSC Chemistry 5.0» з базою термодинамічних даних. Структуру та фазовий склад дифузійних хромосиліцидних покриттів досліджували за допомогою мікроструктурного, дюрOMETричного та рентгеноструктурного аналізу. Жаростійкість в атмосферному повітрі досліджували термогравіметричним методом з безперервною фіксацією зміни тепла, зміни маси зразків до температури 1000°C. Кінетику високотемпературного окиснення зразків зі сталей та сталей з покриттями оцінювали по збільшенню маси при різних температурно-часових умовах. Корозійні та електрохімічні дослідження сталей та сталей з покриттями проводили у різних водних агресивних середовищах. Дослідження абразивної стійкості та зносостійкості шляхом ковзання без змащувального матеріалу оцінювали за втратою маси зразків.

За результатами проведених досліджень встановлено, що експлуатаційні властивості вуглецевих сталей (корозійна стійкість, жаростійкість, опір зносу) можуть бути суттєво підвищені за рахунок дифузійного насичення хромом та силіцієм в атмосфері хлору в єдиному технологічному циклі.

В роботі наведено результати теоретичних розрахунків рівноважного складу багатокомпонентних систем за участю хрому, силіцію, вуглецю, заліза, кисню, хлору, що дало можливість спрогнозувати 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. Запропоновано удосконалену конструкцію реакційної камери для дифузійного насичення сталей силіцієм та хромом, яка дозволяє зменшити витрати порошків силіцію і хрому на 25–30% (по масі), усунути можливе легування покриттів елементами, які входять до складу матеріалу, з якого

виготовлена камера (сталь 12X18H10T), а також необхідність введення до складу вихідних реагентів твердих вуглецьмістких речовин.

Встановлено, що склад, структура та властивості хромосиліцидних покриттів суттєво залежать від вмісту вуглецю в сталі. На поверхні сталей з вмістом вуглецю (0,20-0,60)% дифузійний шар складається з двох зон - зовнішньої, до 15-20 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 $\text{Fe}\alpha(\text{Si}, \text{Cr})$). На поверхні сталей з вмістом вуглецю (0,70-1,2)% утворюється дифузійний шар, який складається з карбідів хрому Cr_{23}C_6 та Cr_7C_3 . Загальна товщина дифузійних покриттів складає 90 - 120 мкм.

Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що на поверхні сталей 20 та 45 вміст силіцію у зовнішній зоні дифузійних покриттів складає, відповідно, 0,39 та 0,15 ат.%, у внутрішній – до 3,01 і 8,24 ат.%; вміст хрому у зовнішній зоні покриття складає 71,14 та 52,3 ат.%, у внутрішній, відповідно, 18,97 та 10,01 ат.%. На поверхні сталей У8А та У10А в карбідній зоні вміст силіцію складає (0,40-0,45) ат.%, вміст хрому - (89,9 – 92,1)ат.% та поступово знижується до 78,0 ат.%. Запропоновано механізм формування хромосиліцидних шарів на вуглецевих сталях.

Термогравіметричні дослідження на дериватографі зразків зі сталі 45 з хромосиліцидним покриттям показали відсутність зміни маси, що свідчать про їхню жаростійкість до 1000 °С. Масометричним методом досліджено вплив температури, часу ізотермічної витримки та марки сталі на жаростійкість хромосиліційованих сталей (20, 45, У10А). Встановлено, що процес окиснення хромосиліційованих сталей підпорядковується параболічному закону зростання захисних плівок у всьому дослідженому температурному інтервалі 700-1000 °С, що свідчить про дифузійний механізм процесу. Нанесення на поверхню сталі 45 хромосиліцидного покриття призводить до підвищення її опірності високотемпературній корозії за температур 700, 800 °С у 14,0; 23,0 рази, відповідно. Експериментально

показано, що жаростійкість хромосиліцидних покриттів, нанесених на вуглецеві сталі, підвищується в ряду: сталь У10А→ сталь 20→сталь 45. Проведеними дослідженнями показано, що підвищення жаростійкості обумовлено утворенням в шарі покриттів оксиду хрому та оксиду силіцію.

Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що після окиснення протягом однієї години при температурі 1000 °С на поверхнях середньовуглецевих сталей з покриттями зберігаються фази карбідів хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , твердий розчин хрому та силіцію в α - залізі та фіксується поява оксиду хрому Cr_2O_3 та на глибині 10-15 мкм оксиду силіцію SiO_2 . Встановлено, що оксид силіцію, розташований на межі розподілу карбідна фаза – твердий розчин хрому та силіцію в α -залізі, виконує роль бар'єрного шару, запобігає проникненню кисню вглиб покриття та не дає можливості утворюватися в ньому крихким та корозійно нестійким оксидам заліза.

Виявлено, що висока жаростійкість хромосиліцидних покриттів, нанесених на сталь 20 і сталь 45 у порівнянні зі сталлю У10А, пов'язана з невеликим вмістом заліза в їх карбідних фазах, значно більшою часткою в них карбіду хрому Cr_{23}C_6 та наявністю оксиду силіцію SiO_2 в шарі покриття. На основі проведених розрахунків було побудовано параметричну діаграму жаростійкості хромосиліційованої сталі 45, яка дозволяє провести оцінку її довговічності при різних температурах (800 - 1000 °С) та тривалості витримки (1 - 6 годин) в атмосфері повітря.

Мікротвердість поверхневого шару хромосиліцидного покриття на сталі 45 дорівнює 19,5 ГПа і зменшується до 6,0 ГПа на відстані 40-60 мкм від поверхні, що відповідає шару на основі твердого розчину хрому та силіцію в α -залізі. Такий розподіл мікротвердості по перерізу дифузійних шарів сприяє зменшенню внутрішніх напружень в покритті, покращенню його зчеплення з основою та підвищенню корозійної стійкості під впливом механічних напружень та зношування.

Встановлено, що швидкість корозії хромосиліційованих сталей 20, 45 і захисні властивості отриманих покриттів залежать як від природи

агресивного середовища, виду деполяризації корозійного процесу, так і часу експозиції зразків у розчинах. Масометричними випробуваннями було виявлено, що хромосиліціювання запропонованим способом призводить до підвищення корозійної стійкості сталі 45 від сульфатної та хлоридної кислот до розчинів солей, технічної води та розчинів оцтової і нітратної кислот.

В умовах корозії з водневою деполяризацією (розчини сульфатної та хлоридної кислот) отримані покриття виявляють невисоку захисну дію ($\gamma = 2,1-3,2$), значно вищу мають при корозії з кисневою деполяризацією (технічна вода, розчини солей, $\gamma = 4,6-5,7$) та з киснево-водневою деполяризацією (оцтова кислота, $\gamma = 7,5-18,0$) деполяризацією, найбільшу – переважно з окиснювальною деполяризацією (розчини нітратної кислоти, $\gamma = 12,0-720,0$). За довготривалих корозійних випробувань (після 576 годин випробувань) захисна дія хромосиліцидних покриттів у технічній воді, 3% розчині хлориду натрію та оцтовій кислоті зростає і забезпечує підвищення корозійної стійкості вуглецевої сталі 45 в 8,5-18,0 разів. Високу захисну дію вуглецевих сталей при довготривалих випробуваннях (1522 годин) показали хромосиліцидні покриття у розчинах нітратної кислоти ($Z=99,98\%$). Виявлено, що з підвищенням часу експозиції покриттів у розчинах сульфатної і хлоридної кислот їхня захисна дія 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 захисна дія покриттів з часом підвищується за рахунок утворення на поверхні та в глибині покриття оксидних плівок хрому та силіцію, які мають високу хімічну стійкість у цих розчинах.

Результати вольтамперометричних досліджень показали, що у розчинах сульфатної та хлоридної кислот корозія сталі 45 та сталі 45 з покриттям протікає в активній області з водневою деполяризацією. Процес виділення водню на сталі 45 без покриття та сталі з покриттям у розчинах кислот описуються рівнянням Тафеля. Виявлено, що дифузійне хромосиліціювання сталі призводить до підвищення швидкості катодної

реакції корозійного процесу (внаслідок низької перенапруги виділення водню на карбідах хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) і до гальмування анодної реакції розчинення сталі за рахунок високої хімічної стійкості карбідів хрому у розчинах сульфатної та хлоридної кислоти. У 3% розчині NaCl корозія сталі 45 з покриттям протікає з кисневою деполяризацією. Нанесення на поверхню сталей хромосиліцидних 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). У розчинах оцтової кислоти корозія протікає зі змішаною воднево-кисневою деполяризацією. Виявлено, що нанесення на поверхню сталі 45 хромосиліцидного покриття призводить до гальмування процесу відновлення кисню та виділення водню, та анодного розчинення її в активній області та в області пасивного стану. У розчинах нітратної кислоти корозійний процес протікає за рахунок відновлення аніонів кислоти. Показано, що нанесені на поверхню сталей покриття зменшують швидкість катодної та анодної реакцій процесів корозії.

Триботехнічні дослідження показали, що процес дифузійного насичення хромом та силіцієм призводить до підвищення зносостійкості сталі 45 в умовах абразивного зношування $\sim 13,0$ разів. в умовах тертя без змащувального матеріалу $\sim 7,5$ разів, що пов'язано з високою мікротвердістю хромосиліцидних покриттів.

Запропоновано ефективні способи підвищення корозійної стійкості вуглецевих сталей (20, 45, У10А) з хромосиліцидними покриттями в водних агресивних середовищах за рахунок окиснення їхніх поверхневих шарів в атмосфері повітря або введення у розчини кислот окисників (молібдату натрію, молібдату амонію). Виявлено, що після ізотермічної витримки сталі 45 з хромосиліцидним покриттям протягом однієї години при температурах 873K і 1023K в атмосфері повітря коефіцієнти гальмування корозії у 10% H_2SO_4 та 10% HCl досягають значень 39,0; 122,0 та 42,0; 141,0, в той час, як для неокиснених покриттів вони не перевищують 2,2 та 3,2, відповідно. З

підвищенням часу ізотермічної витримки сталі 45 з хромосиліцидним покриттям до двох годин за тих самих температур коефіцієнти гальмування корозії у розчинах сульфатної та хлоридної кислот дорівнюють 68,0-298,0 та 84,0-180,0, відповідно. Тривалою експозицією у розчинах кислот (до 720 годин) покриттів окиснених в атмосфері повітря при температурах 873K і 1023K підтверджено їх високу корозійну стійкість (ступінь захисту сягає $Z=98,99\%$). Вольтамперметричними дослідженнями показано, що в розчинах сульфатної кислоти хромосиліцидні покриття, які були окиснені при температурі 750 °C протягом однієї години мають більш позитивний E_c - потенціал, ніж неокисненні; характеризуються стійким пасивним станом, що вказує на їх високі захисні властивості у широкому інтервалі потенціалів. Показано, що ізотермічна витримка хромосиліцидних покриттів протягом однієї-двох годин при температурі 1023K забезпечує ступінь захисту вуглецевих сталей 20, 45, У10А від корозії у розчинах сульфатної та хлоридної кислот на рівні 99,0-99,8 %.

Іншим ефективним способом підвищення корозійної стійкості вуглецевих сталей (20, 45, У10А) з хромосиліцидними покриттями є введення у розчини кислот окисників. Показано, що введення у 10% розчини сульфатної, хлоридної кислот окисника (3-5 г/л молібдату натрію або 3-5 г/л молібдату амонію) підвищує корозійну стійкість хромосиліційованої сталі 45 у 6,0-17,0; 36,0-124,0 разів, відповідно. Виявлено, що введення молібдату натрію до розчину сульфатної кислоти призводить до значного підвищення поляризації катодної реакції корозії хромосиліційованої сталі 45, зміщенню її E_c - потенціалу в область позитивних значень, зниженням (2-2,5 порядки) струму пасивації.

Лабораторними випробуванням на кафедрі прикладної механіки та інженерії матеріалів Національного авіаційного університету (м. Київ) доведена доцільність нанесення хромосиліцидних покриттів запропонованим способом на поверхню вуглецевих сталей для підвищення їх корозійної стійкості та зносостійкості.

Використання запропонованих способів підвищення працездатності робочих елементів обладнання в машинобудуванні, хімічній та інших галузях промисловості (втулки, клапани, осі, диски) дозволить замінити дорогі високолеговані сталі на більш дешеві вуглецеві сталі з дифузійними хромосиліцидними покриттями.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: КОРОЗІЯ, СТАЛЬ, ХРОМОСИЛІЦИДНІ ПОКРИТТЯ, ЖАРОСТІЙКІСТЬ, ОКИСНЕННЯ, ВОДНІ АГРЕСИВНІ СЕРЕДОВИЩА, ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА, ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ, ЗНОСОСТІЙКІСТЬ

ANNOTATION

Iantsevitch C.V. Anti-corrosion protection of carbon steels by diffusion coatings based on chromium and silicon. - Qualification scientific work 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 diffusive chromosilicide coatings.

The protection from corrosion of metal structures, equipment and buildings is one of the most important issues in industrialized countries of the world. The damage to countries from corrosion and the costs of combating it, according to NACE (National Association of Corrosion Engineers), reaches ~3% of GDP and consists not only in damage and corrosion of metal, but also in the deterioration of the functional properties of products, reducing their reliability, durability. The Ukraine, which is one of the most metal-saturated countries in Central and Eastern Europe, this problem is also extremely important. Therefore, solving the problem of anti-corrosion protection of metals, increasing the reliability of equipment is an urgent and priority task in Ukraine. The One of the most common methods of anti-corrosion protection of products and parts made of carbon steels from high-temperature oxidation, electrochemical corrosion and corrosive-mechanical wear is the application of protective diffusion coatings to their surfaces. Therefore, solving the problem of protecting carbon steels from high-temperature corrosion in the air atmosphere, electrochemical corrosion in a number of aqueous aggressive environments, and corrosive-mechanical wear by applying diffusion coatings based on chromium and silicon by the gas method in one technological cycle is relevant.

The purpose of this work is to increase the resistance to high-temperature oxidation in the air atmosphere, corrosion in some aqueous aggressive environments and the wear resistance of carbon steels by applying diffusion coatings based on chromium and silicon, establishing the mechanism of anti-corrosion protection of carbon steels by coatings in various aggressive environments.

In accordance with the goal, the following scientific tasks were set in the work:

1. The analysis based on of theoretical calculations of the possible physical and chemical conditions for applying diffusion coatings, determine the rational compositions of saturating mixtures and modes of diffusion saturation of steels with silicon and chromium in a chlorine atmosphere. On the basis of the obtained data, propose ways of obtaining chromosilicide coatings on carbon steels in order to increase their durability to high-temperature corrosion in the air atmosphere, wear resistance and corrosion durability in aqueous aggressive environments.

2. The establish relationship between the composition and structure of the obtained chromosilicid diffusion layers on the surface of carbon steels and their influence on the resistance of steels to high-temperature corrosion in the air atmosphere.

3. The investigate the effect of the obtained diffusion chromosilicide coatings on the electrochemical corrosion of carbon steels and establish the mechanism of their protective effect in aggressive water environments.

4. The establish the possibility of increasing the corrosion resistance of carbon steels with chromosilicid coatings in acid solutions due to the oxidation of their surface diffusion layers (high-temperature oxidation in the air atmosphere, introduction of inorganic additives - oxidants into an aggressive environment).

5. The will carry out laboratory tests of chromo-silicide coatings applied to carbon steel by the proposed method.

The thermodynamic calculations of the initial systems were performed using the «ASTRA» and «HSC Chemistry 5.0» programs with a thermodynamic database. The structure and phase composition of diffusion chromium silicide coatings were studied using microstructural, durometric and X-ray structural analysis. Heat resistance in the air atmosphere was investigated by the thermogravimetric method with continuous recording of heat changes and changes in the mass of samples up to a temperature of 1000 °C. The kinetics of high-temperature oxidation of samples from steels and coated steels was evaluated by increasing the mass under different temperature-time conditions. The corrosion and electrochemical tests of steels and coated steels were carried out in various aqueous aggressive environments. The Studies of abrasive resistance and wear resistance by sliding without lubricant were evaluated by the loss of mass of samples.

The results to fccording of the studies, it was found that the operational properties of carbon steels (corrosion resistance, heat resistance, wear resistance) can be significantly increased due to diffusion saturation with chromium and silicon in a chlorine atmosphere in a single technological cycle.

The paper presents the results of theoretical calculations of the equilibrium composition of multicomponent systems with the participation of chromium, silicon, carbon, iron, oxygen, chlorine, which made it possible to predict the 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 are determined. An improved design of the reaction chamber for the diffusion saturation of steels with silicon and chromium is proposed, which allows reducing the consumption of silicon and chromium powders by 25–30% (by mass), eliminating the possible alloying of coatings with elements that are part of the material from which the chamber is

made (steel 12X18N10T), as well as the need to introduce solid carbon-containing substances into the composition of the starting reagents.

It was established that the composition, structure and properties of chromo-silicide coatings depend significantly on the carbon content in the steel.

On the surface of steels with a low carbon content (0.20 - 0.60)%, the diffusion layer consists of two zones - the outer one, up to 15-20 microns, which contains chromium carbides Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , and the inner zone of 80 - 100 microns, which represents a solid solution of chromium and silicon in α - iron ($\text{Fe}\alpha(\text{Si},\text{Cr})$ layer). On the surface of steels with a carbon content of (0.70 - 1.2)%, a diffusion layer is formed, which consists of chromium carbides Cr_{23}C_6 and Cr_7C_3 . The total thickness of diffusion coatings is 90 - 120 microns.

The X-ray microspectral analysis established that on the surface of steels 20 and 45, the content of silicon in the outer zone of the diffusion coatings is, respectively, 0.39 and 0.15 at.%, in the inner one - up to 3.01 and 8.24 at.%; the chromium content in the outer coating zone is 71.14 and 52.3 at.%, in the inner one, 18.97 and 10.01 at.%, respectively. On the surface of U8A and U10A steels in the carbide zone, the silicon content is (0.40-0.45) at.%, the chromium content is (89.9-92.1) at.% and gradually decreases to 78.0 at.%. The mechanism of formation of chromosilicide layers on carbon steels is proposed.

The thermogravimetric studies on a derivatograph of samples of 45 steel with a chromium silicide coating showed no change in mass, indicating their heat resistance up to 1000 °C. The influence of temperature, holding time, and steel grade on the heat resistance of chromosilicized steels (20, 45, U10A) was investigated using the massometric method. It was established that the oxidation process of chromosilicized steels obeys the parabolic law of the growth of protective films in the entire investigated temperature range of 700-1000 °C, which indicates a diffusion mechanism of the process. The applying a chromosilicide coatings to the surface of steel 45 leads to an increase in its resistance to high-temperature corrosion at temperatures of 700, 800 °C in 14.0; 23.0 times, respectively. It has been experimentally shown that the heat resistance of the

chromo-silicide coatings applied to carbon steel increases in the following order: steel U10A $\rightarrow$ steel 20 $\rightarrow$ steel 45. Conducted studies have shown that the increase in heat resistance is due to the formation of chromium oxide and silicon oxide in the coatings layer.

The X-ray structural analysis after oxidation of coated samples for one hour at a temperature of 1000 °C established that the chromium carbide phases Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , solid solution of chromium and silicon in α - iron are preserved in the coating on steel 45 and steel 20, and the appearance of chromium oxide Cr_2O_3 and at a depth of 10-15 microns of silicon oxide SiO_2 . The silicon oxide, located at the border of the carbide phase distribution - a solid solution of chromium and silicon in α -iron, acts as a barrier layer, prevents the penetration of oxygen into the depth of the coatings and prevents the formation of brittle and corrosion-resistant iron oxides in it.

The high heat resistance of chromium silicide coatings applied to steel 20 and steel 45 compared to steel U10A is associated with a low iron content in their carbide phases, a significantly higher proportion of chromium carbide Cr_{23}C_6 in them, and the presence of silicon oxide SiO_2 in the coatings layer. Based on the calculations, a parametric diagram of the heat resistance of chromosilicized steel 45 was constructed, which allows to evaluate its durability at different temperatures (800 - 1000 °C) and duration of exposure. (1-6 hours) in an air atmosphere.

The microhardness of the surface layer of the chromosilicate coatings on steel 45 is 19.5 GPa and decreases to 6.0 GPa at a distance of 40-60 μm from the surface, which corresponds to a layer based on a solid solution of chromium and silicon in α -iron. This distribution of microhardness across the cross-section of diffusion layers helps to reduce internal stresses in the coating, improve its adhesion to the base, and increase corrosion resistance under the influence of mechanical stress and wear.

The It was established that the corrosion rate of chromosilicized steels 20, 45 and the protective properties of the resulting coatings depend on the nature of

the aggressive environment, the type of depolarization of the corrosion process, and the exposure time of the samples in solutions. The massometric tests revealed that chromium silicification by the proposed method leads to an increase in the corrosion resistance of steel 45 from sulfuric and hydrochloric acids to salt solutions, technical water, and solutions of acetic and nitrate acids.

The conditions of corrosion with hydrogen depolarization (solutions of sulfuric and chloride acids), the obtained coatings show a low protective effect ($\gamma = 2.1-3.2$), they have a much higher protective effect in corrosion with oxygen depolarization (technical water, salt solutions, $\gamma = 4.6-5.7$) and with oxygen-hydrogen depolarization (acetic acid, $\gamma = 7.5-18.0$) depolarization, the largest - in conditions of predominantly oxidative depolarization (nitric acid solutions, $\gamma = 12.0-720.0$).

The protective effect of chromosilicid coatings during long-term corrosion tests (after 576 hours) in technical water, 3% sodium chloride solution and acetic acid increases and provides, an increase in the corrosion resistance of carbon steel 45 by 8.5 - 18.0 times. The high protective effect of carbon steels during long-term tests (1522 hours) was shown by chromosilicide coatings in nitric acid solutions ($Z=99.98\%$). It was found that with increasing research time, the protective effect of coatings in solutions of sulfuric and hydrochloric acids decreases, which is associated with the recovery of oxide films Cr_2O_3 , SiO_2 and the formation of a galvanic pair of the coatings - the base. In water, 3% NaCl solutions, acetic and nitric acid, their protective effect increases over time due to the formation of chromium and silicon oxide films on the surface and in the depth of the coatings, which have high chemical resistance in these solutions.

The results of voltammetric studies showed that in solutions of sulfuric and hydrochloric acids, the corrosion of steel 45 and steel 45 with a coating occurs in the active region with hydrogen depolarization. The process of hydrogen evolution on steel 45 without a coating and steel and a coating in acid solutions is described by the Tafel equation. It was found that in sulfuric and hydrochloric acid solutions, chromium silicide steel leads to an increase in the rate of the cathodic reaction of

the corrosion process (due to the low overvoltage of hydrogen evolution on chromium carbides (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) and to the inhibition of the anodic reaction of steel dissolution due to the high chemical stability of chromium carbides. In a 3% NaCl solution, corrosion of coated 45 steel proceeds with oxygen depolarization. Application of chromium silicide coatings to the surface of steels leads to the inhibition of both the cathodic reaction of the corrosion process (due to the inhibition of the rate of oxygen diffusion through the diffusion layer) and the anodic reaction (due to the high chemical stability of chromium carbides). In acetic acid solutions, corrosion proceeds with mixed hydrogen-oxygen depolarization. It was found that application of a chromium silicide coating to the surface of 45 steel leads to the inhibition of the process of oxygen reduction and hydrogen evolution, and its anodic dissolution in the active region and in the passive region. In nitric acid solutions, the corrosion process occurs due to the reduction of acid anions. It has been shown that coatings applied to the surface of steels reduce the rate of cathodic and anodic reactions of corrosion processes.

The tribotechnical studies have shown that the process of diffusion saturation with chromium and silicon leads to an increase in the wear resistance of steel 45 under conditions of abrasive wear by ~ 13.0 times. in friction conditions without lubricant ~ 7.5 times, which is due to the high microhardness of the chromo-silicide coatings.

The effective methods for increasing the corrosion resistance of carbon steels (20, 45, U10A) with chromium silicide coatings in aqueous aggressive media are proposed by oxidizing their surface layers in the air atmosphere or introducing oxidizing agents (sodium molybdate, ammonium molybdate) into acid solutions. So, It was found that after isothermal aging of steel 45 with a chromium silicide coating for one hour at temperatures of 873K and 1023K in the air atmosphere, the corrosion inhibition coefficients in 10% sulfuric and 10% hydrochloric acid solutions reach the values of 39.0; 122.0 and 42.0; 141.0, while for unoxidized coatings they do not exceed 2.2 and 3.2, respectively. The increase in the isothermal holding time of steel 45 with a chromium silicide coatings to two

hours at the same temperatures, the corrosion inhibition coefficients in sulfuric and hydrochloric acid solutions are 68.0-298.0 and 84.0-180.0, respectively.

The long-term exposure in acid solutions (up to 720 hours) of coatings oxidized in the air atmosphere at temperatures of 873K and 1023K confirmed their high corrosion resistance (the degree of protection reaches $Z=98.99\%$). It is shown that isothermal aging of chromium silicide coatings for one to one-two hours at a temperature of 1023K provides a degree of protection of carbon steels 20, 45, U10A from corrosion in solutions of sulfuric and hydrochloric acids at the level of 99.0-99.8%.

The voltammetric studies have shown that in sulfuric acid solutions, chromium silicide coatings that were oxidized at a temperature of 1023K for one hour have a more positive E_c - potential than unoxidized ones; they are characterized by a stable passive state, which indicates their high protective properties in a wide range of potentials.

The another effective way to increase the protective effect of the chromo-silicide coatings in the conditions of acid corrosion of steels is to oxidize their surface layers by using oxidizing additives. It is shown that the introduction of oxidizing agents (3-5 g/l of sodium molybdate, 3-5 g/l of ammonium molybdate) into 10% solutions of sulfuric and hydrochloric acids increases the corrosion resistance of chromo-silicide coatings by 6.0 - 17.0; 36.0 - 124.0 times, respectively. It was found that the introduction of sodium molybdate leads to a significant increase in the polarization of the cathodic corrosion reaction of chromosilicate steel, a shift of its E_c - potential in the region of positive values, and a decrease (by 2-2.5 orders) of the passivation current.

The laboratory tests at the Department of Applied Mechanics and Materials Engineering of the National Aviation University (Kyiv) proved the feasibility of applying the proposed method to the surface of carbon steels with a chromo-silicide coatings to increase their corrosion resistance and wear resistance.

The use of the proposed methods of increasing the performance of working elements of equipment in mechanical engineering, chemical and other industries

(hubs, valves, axles, discs) will allow replacing expensive high-alloy steels with cheaper carbon steels with a diffusion chromo-silicide coatings.

KEYWORDS: CORROSION, STEEL, CHROMOSILICIDE COATINGS, HEAT RESISTANCE, OXIDATION, WATER AGGRESSIVE SOLUTION, ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR, VOLTAMPEROMETRY, WEAR RESISTANCE

Список публікацій здобувача /Applicant's publications list:

Статті у фахових виданнях України:

- 1.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, проведенні корозійних випробувань у різних агресивних розчинах обговорення результатів дослідження).
- 2.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 хромосиліцидних дифузійних покриттів на сталь 45 та дослідженні їх корозійної стійкості у розчинах кислот, обговорення результатів дослідження).
3. 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 зносостійкості хромосиліцидних покриттів).
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. **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, проведенні розрахунків, а також у написанні статті).

6. 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, У10, дослідженні жаростійкості покриттів в атмосфері повітря при різних температурах та ізотермічної витримки).

7. 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 силіцієм в середовищі хлору, 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 видання, Словаччина** (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні хромосиліцидних покриттів на сталь 45, проведенні корозійних випробувань у різних агресивних середовищах).

Патенти на винахід:

9. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Спосіб нанесення дифузійних покриттів: деклараційний патент України

на винахід 50165А. МПК (2002) С23С12/00. власник НТУУ «КП»; заявл. 01.11.2001; опубл. 15.10.2002, Бюл.№ 10. *(особистий внесок здобувача полягає у патентному пошуку, проведенні досліджень по підбору складів вихідних реагентів при хромосиліціюванні вуглецевих сталей)*.

10. Лоскутов В.Ф., Чернега С.М., Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Спосіб нанесення силіцидних покриттів на поверхню сталей: деклараційний патент України на винахід 62739А. МПК (2003) С23С12/00. власник НТУУ «КП»; 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. **Янцевич К.В.** Електрохімічні характеристики дифузійних хромосиліцидних покриттів за різної природи агресивного середовища. *Конференції молодих вчених ІЗНХ - 2023*: матеріали конференції, 30 травня 2023 р., Київ. 2023. С.53. *(особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот, форма участі – постерна доповідь)*.

12. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Вплив неорганічних речовин на корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів. *«Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»*: матеріали конференції, 19 квітня 2023 р., Житомир. С. 76. *(особистий внесок здобувача полягає у проведенні корозійних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот без та в присутності неорганічних інгібіторів, форма участі – публікація тез)*.

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

14. **Янцевич К.В.** Зносостійкість та корозійна стійкість комплексних хромосиліцидних дифузійних покриттів на сталі 45. *VIII Всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні технології у промисловому виробництві»: матеріали 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, форма участі – публікація тез).

15. Погребова І.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).

16. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Вплив хромосиліцидних покриттів на кислотну корозію вуглецевої сталі 20. *XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021»: матеріали конференції*, 31 травня - 2 червня 2021 р., Львів. С. М7. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні корозійних випробувань хромосиліцидних покриттів, нанесених на сталь 20, у розчинах кислот, форма участі – постерна доповідь).

17. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Структура та властивості хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях. *VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи: матеріали конференції*, 16-17 жовтня 2020 р., Луцьк. С.25-26. (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні хромосиліцидних покриттів, дослідженні корозійної стійкості покриттів у різних агресивних середовищах, форма участі – публікація тез).

18. Погребова І. С., **Янцевич К.В.** Кислотостійкість хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот. *Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 10»: матеріали конференції*, 10-11 грудня 2020 р., Київ. С.157-158. (особистий внесок здобувача полягає у

проведенні електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот, форма участі – публікація тез).

19. Погребова И. С., **Янцевич К.В.**, Лоскутова Т. В. Комплексное насыщение стали 45 кремнием и хромом в среде хлора. *Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 8»: матеріали конференції, . 6-7 грудня 2018 р., Київ. С.190-192. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот, форма участі – публікація тез).*

20. Погребова И.С., **Янцевич К.В.** Влияние хромосилицидных диффузионных покрытий на коррозионно – электрохимическое поведение углеродистых сталей в растворах азотной кислоты. *II Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: матеріали конференції, 22-24 квітня 2009 р., Київ. С.115. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах нітратної кислоти, форма участі – постерна доповідь).*

21. Погребова И.С., **Янцевич К.В.** Коррозионная стойкость хромосилицидных диффузионных покрытий на углеродистых сталях и ее повышение ингибиторами. *Науково-технічна конференція «Молодіжний електрохімічний форум»: матеріали конференції, 22-25 вересня 2009 р., Харків. С.71. (особистий внесок здобувача полягає у дослідженні корозійної стійкості хромосиліцидних покриттів у різних кислотах, форма участі – постерна доповідь).*

22. Погребова И.С., **Янцевич К.В.** Корозійна та електрохімічна поведінка хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот. *Науково-технічна конференція молодих науковців і спеціалістів «Проблеми корозійно – механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи»: матеріали конференції, 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, форма участі – постерна доповідь).

23. **Iantsevitch C.V.** Corrosion stability alloyed by chromium silicide protective coatings. *International Conference «EUROCORR -2003»*: Book of Abstract, 28 September - 3 October 2003, Hungary, Budapest. P. 303. (особистий внесок здобувача полягає у дослідженні корозійної стійкості покриттів у розчинах кислот, форма участі – постерна доповідь).

24. 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. *Electrochemistry in Molecular and Microscopic dimensions*. Abstracts books. Germany, Dusseldorf. 2002. P. 165. (особистий внесок здобувача полягає у дослідженні електрохімічної поведінки хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).

25. 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. *Conference «Electrochem – 2001»*: Poster abstracts: 16-19 September 2001. Great Britain. Loughborough, P.63. (особистий внесок здобувача полягає у дослідженні корозійної стійкості хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот, форма участі – постерна доповідь).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ...	29
ВСТУП.....	30
РОЗДІЛ 1 СТАН ПРОБЛЕМИ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ МЕТАЛІВ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕННЯ (Літературний огляд).....	39
1.1 Корозія та основні методи захисту від корозії.....	39
1.2 Використання сталей і сплавів в промисловості.....	42
1.3 Хіміко-термічна обробка металів та сплавів з метою захисту від корозії	49
1.4 Корозійна стійкість дифузійних покриттів за участю хрому та силіцію.....	56
1.4.1 Корозійна стійкість дифузійних покриттів на основі силіцію.....	56
1.4.2 Корозійна стійкість дифузійних покриттів на основі хрому.....	58
1.4.3 Корозійна стійкість дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію.....	61
1.5 Протикорозійний захист металів та сплавів інгібіторами.....	65
Висновки до розділу 1.....	72
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.....	73
2.1 Матеріали, що досліджувались.....	73
2.2 Термодинамічні розрахунки рівноважного складу багатокомпонентних систем за участю хрому, силіцію, заліза та вуглецю.....	76
2.3 Випробувальні середовища.....	76
2.4 Дослідження жаростійкості.....	77
2.5 Корозійні дослідження.....	78
2.5.1 Масометричні дослідження.....	78
2.5.2 Електрохімічні дослідження.....	79
2.6 Триботехнічні дослідження.....	80

	27
2.7 Фазовий рентгеноструктурний аналіз	82
2.8 Мікрорентгеноспектральний аналіз.....	82
2.9 Мікроструктурний та дюрOMETричний аналіз.....	82
2.10 Визначення поруватості.....	83
2.11 Статистична обробка експериментальних даних.....	84
РОЗДІЛ 3 ФОРМУВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ ЗА	
УЧАСТЮ ХРОМУ ТА СИЛІЦЮ НА ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЯХ.....	85
3.1 Фізико –хімічні умови процесу дифузійного насичення хромом та силіцієм в середовищі хлору.....	85
3.1.1 Підбір раціонального складу вихідних реагентів при хромосиліціюванні вуглецевих сталей.....	94
3.1.2 Механізм формування хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях.....	100
3.2 Дослідження фазового складу хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях.....	101
3.3 Дослідження структури, хімічного складу та мікротвердості хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях.....	104
Висновки до розділу 3.....	110
РОЗДІЛ 4 КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ТА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ	
ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ З НАНЕСЕНИМИ НА ЇХНЮ	
ПОВЕРХНЮ ХРОМОСИЛІЦИДНИМИ ПОКРИТТЯМИ.....	113
4.1 Жаростійкість хромосиліцидних покриттів.....	114
4.2 Вплив хромосиліцидних покриттів на корозійну стійкість та електрохімічну поведінку сталей у водних агресивних середовищах....	128
4.2.1 Масометричні дослідження протикорозійних властивостей хромосиліцидних покриттів.....	128
4.2.2 Електрохімічні дослідження впливу хромосиліцидних покриттів на корозійну стійкість вуглецевих сталей у водних агресивних середовищах.....	134

4.3 Вплив хромосиліцидних покриттів на зносостійкість сталей.....	145
4.3.1 Триботехнічні дослідження хромосиліцидних покриттів в умовах абразивного зношування.....	145
4.3.2 Триботехнічні дослідження хромосиліцидних покриттів в умовах тертя без змащувального матеріалу.....	147
Висновки до розділу 4.....	150
РОЗДІЛ 5 КИСЛОТОСТІЙКІСТЬ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ	
З ОКИСНЕНИМИ ХРОМОСИЛІЦИДНИМИ ПОКРИТТЯМИ.....	156
5.1 Вплив високотемпературного окиснення в атмосфері повітря на корозійну стійкість вуглецевих сталей з хромосиліцидними покриттями в розчинах кислот.....	158
5.2 Вплив неорганічних окисників на корозійну стійкість вуглецевих сталей з хромосиліцидними покриттями в розчинах кислот.....	166
5.3 Рекомендації щодо практичного використання хромосиліцидних покриттів.....	171
Висновки до розділу 5.....	173
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	176
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	181
ДОДАТОК А Перелік публікацій здобувача.....	201
ДОДАТОК Б Акт випробувань.....	208

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ

i_c – струм корозії

i_{π} – струм пасивації

E_c – потенціал корозії

E_{π} – потенціал пасивації

m – маса зразка

S – площа поверхні зразка

τ – тривалість корозійних випробувань

K_m – масометричний показник корозії

γ – коефіцієнт гальмування корозії

Z – ступінь захисту від корозії

ΔG – енергія Гіббса

t – температура

T – температура в градусах Кельвіна

P – тиск

R – універсальна газова стала

Q – енергія активації

ПАВ – поверхнево-активні речовини

РСФА – рентгеноструктурний фазовий аналіз

СЕМ – скануючий електронний мікроскоп

ХТО – хіміко-термічна обробка

ВСТУП

Актуальність теми

Збереження від корозійного руйнування елементів металевих конструкцій, вузлів та механізмів обладнання машинобудівної, хімічної, нафтогазовидобувної, нафтопереробної та інших галузей промисловості є одним із найважливішим питанням 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 її, 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 вуглецевих сталей. Але літературні дані щодо способів отримання хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях, їхнього складу та будови, корозійної стійкості у ряді 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 забезпечити заміну дорогих високолегованих сталей на більш дешеві вуглецеві сталі.

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

Зв'язок роботи з науковими напрямками, 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

Метою дисертаційної є підвищення стійкості до високотемпературного окиснення в атмосферному повітрі, корозійної стійкості у водних агресивних середовищах та зносостійкості вуглецевих сталей шляхом нанесення на їхні поверхні 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 наукові *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 основі 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 поверхні 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 агресивних водних середовищах.

4. Встановити можливість підвищення корозійної стійкості вуглецевих сталей з хромосиліцидними покриттями в розчинах кислот за рахунок окиснення їхніх поверхневих дифузійних шарів (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 атмосфері повітря 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, дюрOMETричний аналізи. Масометричний метод визначення швидкості корозії, електрохімічні поляризаційні вимірювання, термогравіметричний метод дослідження

жаростійкості, триботехнічні дослідження. Термодинамічне моделювання 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 деяких 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 хромосиліційованих вуглецевих сталей та захисна дія дифузійних покриттів залежать від природи агресивного середовища, від 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 (завдяки високій хімічній стійкості карбідів хрому) анодного розчинення сталей. 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 на поверхні та в глибині покриття 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) в розчини сульфатної та хлоридної кислот. Показано, що окиснення хромосиліцидних покриттів запропонованим способом 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 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 металевого 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 хромосиліцидного покриття 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 металознавства та термічної обробки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»), мікрорентгеноспектральні дослідження проводилися спільно з к.ф.-м.н. В.Д. Добровольським (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України).

Наукові роботи опубліковані у співавторстві з Погребовою І.С., Карпцем М.В., Лоскутовим В.Ф., Лоскутовою Т.В., Бобіною М.М., Добровольським В.Д., Маринич М.А.

Співавторами наукових праць є науковий керівник та науковці, спільно з якими проведені дослідження. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить фактичний матеріал і основний творчий доробок.

Автор вдячний д.т.н., професору В.Ф. Лоскутову за цінні поради та критичні зауваження при виконанні дисертаційного дослідження. Автор висловлюю свою щирю 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, 2001), *53 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry* (Німеччина, 2002), *«EUROCORR – 2003»* (Угорщина, 2003), *«Проблеми корозійно – механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи»* (Україна, Львів, 2005), *«Молодіжний електрохімічний форум – 2009»* (Україна, Харків, 2009), *II Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології* (Україна, Київ, 2009), Міжнародна наукова конференція *«Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8, 10»* (Україна, Київ, 2018, 2020), VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів *«Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи»* (Україна, Луцьк, 2020), 9 електрохімічний з'їзд (Україна, Київ, 2021), XVIII наукова конференція *«Львівські хімічні читання – 2021»* (Україна, Львів, 2021), VIII Всеукраїнська науково-технічна конференція *«Сучасні технології у промисловому виробництві»* (Україна, Суми, 2021), XVI міжнародна конференція *«Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів»* (Україна, Львів, 2022), наукова конференція *«Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»* (Україна, Житомир, 2023), конференція молодих вчених *ІЗНХ – 2023* (Україна, Київ, 2023).

Публікації

За матеріалами дисертаційної роботи 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 наукових 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 двох додатків. Текст містить 28 таблиць, 70 рисунків. Список використаних джерел налічує 195 найменувань і викладений на 20 сторінках, 2 додатки розміщені на 7 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПРОБЛЕМИ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ МЕТАЛІВ ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕННЯ (літературний огляд)

1.1 Корозія та основні методи захисту від корозії

Корозія – це хімічна або електрохімічна взаємодія матеріалу з навколишнім середовищем, в результаті якої відбувається зміна фізико-хімічних властивостей матеріалу [1-8]. Збереження від корозійного руйнування елементів металевих конструкцій, вузлів та механізмів обладнання машинобудівної, хімічної, нафтогазовидобувної, нафтопереробної та інших галузей промисловості є одним із найважливішим питанням в економічно розвинених країнах світу [1-3]. Втрати від корозії у цих країнах досягають від 2 до 5% від їхнього національного доходу і полягають не тільки у пошкодженні металевих конструкцій, а й в погіршенні їх функціональних властивостей виробів, зниженні надійності, довговічності. Так, щорічно в різних галузях промисловості внаслідок корозійного руйнування втрачається значна кількість металу (~ від 10 до 40%) [1-8]. Найбільші корозійні ураження металу відбуваються у машинобудуванні, хімічній, нафтохімічній, нафтопереробній та в інших галузях промисловості [1-8]. Корозійні процеси є причиною відмов обладнання в хімічній промисловості 42-55%, у нафтопереробній промисловості та при транспортуванні нафти у 65-75% випадків, на газопроводах у 37-40%, на внутрішньопромислових трубопроводах до 95% [2, 4]. Корозійне руйнування металів на сьогоднішній день в умовах повномасштабного вторгнення Росії в Україну є, також, однією з ключових проблем для військової техніки, обладнання, зброї та боєприпасів[8]. Корозійно-механічні пошкодження є головними причина зменшення їх терміну придатності [8]. Корозійне

руйнування призводить до втрат як самого металу, так і до того, що корозійний знос деталей механізмів та вузлів істотно впливає на точність та їх надійність [8]. І тому, захист металів від корозії, на сьогоднішній день, є актуальною проблемою в Україні.

Проблема корозійного руйнування металів охоплює низку аспектів [1-3, 7]:

- ✓ економічний – щороку з обігу виводиться до 20,0% металоконструкцій. Витрати від корозійно-механічного руйнування металоконструкцій поділяються на прямі (вартість втраченого матеріалу, витрати на ліквідацію наслідків від корозійного ураження) та непрямі (витрати, які пов'язані з погіршенням якості продукції, ліквідацією аварій, що спричиняють вихід з ладу обладнання тощо);

- ✓ науково-технічний – корозійне руйнування гальмує розвиток та впровадження нових науково-технічних розробок, їх використання та впровадження в промисловість тощо;

- ✓ енергетичний – на підприємствах витрачаються енергетичні ресурси на переробку металобрухту, пошкодженого від корозійного руйнування;

- ✓ екологічний – негативний вплив на навколишнє середовище продуктами корозії, що призводить до загибелі флори і фауни, та засобів захисту від неї; використання токсичних речовин під час виконання робіт з протикорозійного захисту обладнання;

- ✓ соціальний – населення не задоволене наслідками аварій на підприємствах; значна кількість фахівців зайнята неефективними ремонтами [2, 3, 7].

Основними методами захисту металів від корозійного руйнування є наступні [3]:

- вплив на метал з метою підвищення корозійної стійкості в агресивному середовищі (легування);
- нанесення захисного покриття (металевих та неметалевих);

- вплив на агресивне середовище (введення інгібіторів корозії або інгібуючих композицій);
- електрохімічний захист (катодний, анодний, протекторний);
- хімічна пасивація;
- поєднання двох або декількох методів захисту.

Вибір того чи іншого методу антикорозійного захисту визначається його ефективністю, економічною та екологічною доцільністю [3].

Ефективним методом підвищення корозійної стійкості сталей є нанесення захисних (металевих або неметалевих) покриттів [12-29]. Їх використання в промисловості доречно тоді, коли вони є економічно доцільні та виправдані, ніж використання корозійностійких матеріалів, наприклад дорогих високолегованих сталей. Іншим способом боротьби з корозією металів є застосування інгібіторів [1-4]. В останні роки в Україні розробленням нових інгібіторів корозії активно проводять науковці у закладах вищої освіти та інститутах НАН України [3, 8-11]. Також, важливим питанням запобігання корозійно-механічному руйнуванню металоконструкцій в Україні є розробка та вдосконалення протикорозійного захисту та моніторингу об'єктів тривалої експлуатації [2, 30-34].

В Україні в розвиток протикорозійного захисту металів та його моніторингу внесли такі науковці, як Л.Антропов, Ю.Герасименко, Ф.Данілов, Г.Карпенко, С.Корній, В.Кузуб, І.Курмакова, Л.Ледовських, О.Лінючева, В.Лоскутов, С. Пінчук, І.Погребова, С.Поляков, В.Похмурський, В.Свідерський, О.Сиза, З.Слободян, В.Старчак, Г.Татарченко, М.Хома, В. Чвірук, О.Чигиринець, Ю.Федоров, В.Штефан та інші.

Сьогодні, в умовах запровадження воєнного стану після початку повномасштабного вторгнення РФ в Україну збереження основних металоконструкцій та захист їх від корозійного руйнування, передусім, у таких стратегічних галузях промисловості, як машинобудування, хімічна, нафтопереробна тощо, є актуальною проблемою.

1.2 Використання сталей і сплавів в промисловості

Вуглецеві сталі знаходять широке застосування в різних галузях промисловості України в якості конструкційних матеріалів, але вони мають низьку корозійну стійкість, зносостійкість [35]. Більшість деталей машин, вузлів і конструкцій, що застосовують в машинобудуванні, хімічній та інших галузях промисловості повинні мати високі характеристики механічних та експлуатаційних властивостей, а головне, високу жаростійкість, зносостійкість та корозійну стійкість у різних агресивних середовищах [35, 36].

Основними групами матеріалів в даний час, які використовують в промисловості, є [36-41]:

- 1) леговані сталі з підвищеним вмістом хрому різного класу: 08X13, 10X13, 40X13;
- 2) високолеговані сталі та сплави з підвищеним вмістом хрому та нікелю: 12X18H9, 20X13H4Г9;
- 3) спеціальні чавуни: ЧС13, ЧС15, ЧХ28, ЧХ32;
- 4) литі високохромисті сплави: 75Х28Л, 185Х34Л;
- 5) нікель-хром-молібденові сплави: 0Х15Н55М16В, 0Х23Н28М3ДТ;
- 6) нікель-молібденові сплави: Н10М27, Н70М2;
- 7) конструкційні сталі:
 - низьковуглецеві: 05кп, 10, 15, 20;
 - середньовуглецеві: 40, 45; 50Г, 60;
 - високовуглецеві: 70, 80;
- 8) інструментальні сталі:
 - вуглецеві інструментальні сталі У7, У8, У10, У12, У7А, У8А, У10А, У12А;
 - леговані інструментальні сталі У7Г, У8Г, У10Г, 9ХС.

Найдешевшим із перелічених груп матеріалів, які використовують у машинобудуванні, хімічній промисловості, безумовно, є вуглецеві сталі. На

жаль, вони мають істотні недоліки [37-41] до яких належать: низька корозійна стійкість у більшості кислот; низька жаростійкість; інтенсивне роз'їдання обладнання в період зупинок, що викликане зниженням концентрації кислоти, яка залишилася внаслідок поглинання вологи атмосферою.

За даними робіт [37- 41] вуглецева сталь – єдина серед матеріалів, яку застосовують в промисловості і яку необхідно захищати від корозії, введенням до її складу легуючих елементів (метали) або покриттями на їх основі. Одним з таких елементів є хром, який при введенні до складу вуглецевих сталей, у кількості 13,0% (по масі), утворює на їх поверхні оксидну плівку типу $(Cr, Fe)_2O_3$, яка надійно захищає сталі першої групи від впливу більшості кислот. Високохромовані сталі другої групи різних класів (феритного, ферито-мартенситного і мартенситного), навіть при невисокому вмісті вуглецю (0,4% по масі), схильні до утворення в матриці карбідні фази типу $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 . Це призводить до збіднення ділянок матриці, розташованої поблизу карбідів хрому, що призводить до виникнення гальванічної пари «карбід хрому – матриця металу», внаслідок чого корозійна стійкість сталей другої групи різко погіршується [39, 41]. Найвищу стійкість у більшості кислот мають високолеговані сталі аустенітного класу (група 2). Недоліками цієї групи сталей є схильність їх до міжкристалітної корозії (МКК) та висока вартість [18, 19, 20]. Такі ж недоліки мають нікель-молібденові та нікель-хром-молібденові сплави (група 5, 6), хоча корозійна стійкість їх у кислотах значно вища, ніж у сталей 1 і 2 групи [39, 41].

Литі висококремнієві сплави (група 3) мають високу корозійну стійкість у більшості кислот (за винятком плавикової кислоти) та жаростійкість [35, 41]. Ці сплави знаходять застосування при експлуатації за підвищених температур оскільки багато з них стійкі до високотемпературної корозії [35]. Висококремнієві чавуни стійкі до температури 590 °С, але їх практичне застосування вкрай обмежене через високу чутливість до розтріскування при різких перепадах температур [17]. Крім цього, легування

чавунів і сталей силіцієм викликає їх крихкість та погіршує технологічні властивості під час обробки тиском.

Залізокремнієві сплави мають високу корозійну стійкість у багатьох агресивних середовищах завдяки утворенню на їх поверхні щільної захисної та легко відновлюваної плівки, яка містить SiO_2 [35, 41, 42]. Кількість силіцію, яка необхідна для надання сплаву високої корозійної стійкості становить 14,0% мас., що відповідає 25,0 ат.%. Невелика кількість силіцію в конструкційних вуглецевих сплавах і чавунах суттєво впливає на їхню корозійну стійкість. При збільшенні кількості силіцію до 14,5-15,0 ат.% сплави стають корозійностійкими у більшості агресивних середовищах. Сплави, які містять 14,5-18,0 ат.% Si належать до групи кислотостійких сплавів. Структура чавунів, вміст силіцію в яких сягає значень до 14,5 ат.% Si, в основному, є твердими розчинами силіцію в α -залізі. При вмісті силіцію понад 18,0 ат.%, корозійна стійкість сплавів істотно не змінюється, а механічні властивості їх різко погіршуються [35, 41]. Захисні властивості залізокремнієвих сплавів визначається корозійною стійкістю та захисними властивостями плівки діоксиду силіцію, але під дією різних агресивних розчинів вона здатна руйнуватися, що збільшує корозійне руйнування. Наявність шару SiO_2 на поверхні призводить до того, що залізокремнієві сплави швидко руйнуються під дією лугів та плавикової кислоти, які хімічно взаємодіють з SiO_2 . Такий самий вплив на швидкість корозії сплавів мають і галогенід-іони (наприклад, хлорид-іони або бромід-іони), які здатні, за рахунок невеликих розмірів, проникати крізь тонку пасивну плівку. Залізокремнієві сплави не стійкі в розчинах відновлювальних кислот (сульфатної, хлоридної та ін), в розчині флуоридної кислоти, в розплавлених лугах [35, 41, 42]. У роботі [35] зазначено про складний механізм впливу хлоридної кислоти на процес формування захисної плівки оксиду силіцію. Вміст кисню у поверхневих силіцій-водневих шарах у розчині хлоридної кислоти при цьому зменшується. Це викликано збільшенням ступеню гідрофобності поверхні силіцію та збільшенням швидкості його окиснення молекулами води з

подальшим утворенням зв'язків Si-O-Si. Крім того, іони хлору впливають на електрохімічне розчинення силіцію. Проникнення хлору в гідридну SiH₃-групу відбувається за рахунок його високої електронегативності, яка і призводить до зміщення електронної щільності атомів хлору. Це викликано ослабленням хімічного зв'язку Si-Si, який забезпечує взаємодію SiH₃-групи з силіцієм та сприяє переходу SiH₃-групи у легкорозчинну форму. Окиснювальні середовища, навпаки, посилюють захисні властивості діоксиду силіцію. При механічних пошкодженнях у цих розчинах плівка оксиду силіцію здатна до «самолікування» під дією окисників. Так, наприклад, відомо [35, 41], що сплави з високим вмістом силіцію найбільш стійкі в концентрованих розчинах сульфатної кислоти, в розчинах нітратної кислоти та їх сумішах. При цьому, концентрована нітратна кислота посилює захисні властивості діоксиду силіцію за рахунок утворення пасивної плівки. Найбільше руйнування сплавів спостерігається у розведених розчинах нітратної кислоти за підвищених температур. У хімічно чистій фосфатній кислоті сплави мають високу корозійну стійкість, проте у технічній фосфатній кислоті, яка містить домішки фторидів, вони не є стійкими. Розчини пірофосфорної та ортофосфорної кислоти спричиняють інтенсивну корозію таких сплавів. В органічних та інших слабких кислотах кремнієві сплави мають понижenu корозійну стійкість [17, 19]. Однак такі сталі та сплави надзвичайно крихкі і не піддаються ні гарячій, ні холодній механічній обробці. Крім того, недоліком сплаву Fe-Si є їхня висока схильність до міжкристалітної корозії (МКК).

Технологічність сплавів Fe-Si істотно підвищується при введенні легуючого компоненту, а саме хрому. Показано [35, 37, 41, 43], що додаткове легування залізокремнієвого сплаву 7,0 ат.% Cr призводить до суттєвого збільшення корозійної стійкості у розчинах 1н-8н хлоридної кислоти. Підвищення корозійної стійкості Fe-Si - сплавів пов'язане з формуванням оксидної плівки, яка формується на поверхні сплаву, та сприяє процесу самопасивації у розчинах хлоридної кислоти.

Найбільшого поширення при поверхневому легуванні Fe-Si сплавів отримав хром, вміст якого доходить до 30%. Завдяки легуванню сплаву хромом підвищується як його жаростійкість, так і корозійна стійкість. Так, з підвищенням вмісту хрому жаростійкість сталі зростає. Вплив хрому на жаростійкість заліза наведено на рис. 1.1 [37]. При високотемпературному окисненні відбувається заміщення оксиду заліза на оксиди хрому, що призводить до підвищення жаростійкості сплаву. Зі збільшенням вмісту хрому до 2,0 ат.% швидкість окиснення сталі зростає. Структура окалини в сплаві не змінюється, на межі сплав-окалина утворюються лише окремі включення - шпінелі складу $(Fe,Cr)_3O_4$ [37].

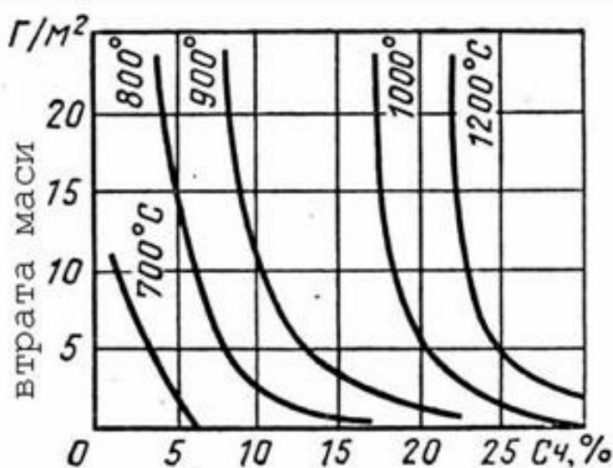


Рисунок 1.1 – Вплив хрому на жаростійкість заліза [37]

З підвищенням вмісту хрому в сплаві з 2,0 до 10,0 ат. % швидкість окиснення сплаву інтенсивно зменшується. Внутрішній шар окалини після окиснення таких сплавів складається з вюститу з розподіленими в ньому включеннями шпінелі, які гальмують дифузію заліза в зону зростання окалини. Сплави з низьким вмістом хрому відрізняються тим, що відокремлюють окалину від металу. При збільшенні вмісту хрому до 10% сплави схильні до невеликого внутрішнього окиснення, яке забезпечує дещо вищу зчеплюваність окалини з основою. При окисненні сплавів з вмістом хрому (~ 10-14 ат.%) на поверхні зразків утворюється суцільний шар шпінелі. При цьому, швидкість дифузії катіонів знижується до такого рівня,

що шар вюстїту не встигає утворитися. В такому випадку зовнішній шар окалини складається з магнетиту та гематиту. Окиснення таких сплавів супроводжується утворенням пор і порожнин у нижньому шпінельному шарі окалини. Це послаблює зв'язок окалини з основою і збільшує схильність її до розтріскування та відшаровування. На сплавах, які містять від 15,0 до 70,0 ат.%Cr, на поверхні формується оксидний шар Cr_2O_3 , в якому розчиняється ~0,6-1,4 ат.%Fe. Концентрація заліза в окалині зменшується зі збільшенням концентрації хрому в сплаві та підвищенням температури окиснення [35, 37]. Сплави, які містять більше ніж 14,0 ат.% Cr, зазвичай, не схильні до внутрішнього окиснення. Проте, при охолодженні сплавів, які містять більше 15,0 ат.%Cr, окалина розтріскується та відшаровується, що обумовлено утворенням пор і порожнин поблизу межі розподілу метал - окалина. Схильність окалини до відшаровування на зразках при високій температурі підвищується зі збільшенням вмісту хрому в сплаві. Механізм формування окалини на залізохромових сплавах з високим вмістом хрому складний. Наприклад, при окисненні в атмосфері повітря при температурі 1000 °C сплаву Fe-30%Cr в початковий момент на поверхні формуються оксиди хрому та заліза (Fe_2O_3 , Cr_2O_3) та оксид типу шпінелі $FeCr_2O_4$. Зі збільшенням тривалості окиснення відбувається, переважно, зростання частки оксиду хрому Cr_2O_3 і в окалину надходить лише невелика кількість заліза [35, 36, 37]. В роботі [37] зауважено, що істотний вплив на жаростійкість легованих хромистих сталей (наприклад, 08X13, 12X17, 08X25T, 15X28) має кількість силіцію. Кількість силіцію, яку необхідно ввести до шихти для досягнення помітного зростання жаростійкості, повинно знаходитися в межах 1,5-2,0 ат.%. Підвищення опору корозії при легуванні сталей силіцієм відбувається, в основному, стрибкоподібно. Позитивний вплив силіцію на жаростійкість хромистих сталей пов'язано з утворенням на їх поверхні шару Fe_2SiO_4 , а при збільшенні вмісту силіцію – до утворення шару SiO_2 . Встановлено [37, 38], що при додаванні до сплаву Fe-Cr до 5,0 ат. % силіцію їх жаростійкість і жароміцність значно зростає. Однак, при збільшенні хрому в сплаві більше

ніж 20 ат.%, додаткове легування їх силіцієм не дає помітного ефекту. Додаткове легування залізокремнієвого сплаву хромом 7,0 ат.% призводить до суттєвих змін корозійних характеристик у розчинах 1н-9н хлоридної кислоти. Підвищення корозійної стійкості пов'язано з формуванням оксидної плівки, яка формується в момент отримання сплаву, що призводить до самопасивації у розчинах хлоридної кислоти [42-52]. Закономірності пасивації сплаву Fe-Cr та сплаву Fe-Cr-Si у розчинах кислот розглянуто у роботах [51].

У роботі [45] показано, що стрибкоподібний перехід в область пасивного стану у розчинах сульфатної кислоти сплаву Fe-Cr-Si відбувається при перевищенні сукупної концентрації хрому та силіцію в межах 14,0-15,0 ат.%. Зазначено, що критичної сума концентрації заліза, хрому та силіцію яка дорівнює 14,0-15,0 ат.%, ідентична такої, як і для сплаву Fe-Cr, і полягає в тому, що силіцій вбудовується в кристалічну ґратку заліза та хрому. Підвищена стійкість сплаву Fe-Cr-Si у розчинах сульфатної кислоти пов'язана з утворенням на його поверхні шару Fe_2SiO_4 [45-52]. Показано, що на пасивацію сплаву Fe-Cr суттєво впливає кислотність розчинів. Виявлено [51, 52], що введення до сплаву Fe-Cr-Si хрому та силіцію у кількості, що відповідає сумарній концентрації рівною 12,0%, призводить до заповнення силіцієм пасивної плівки на основі хрому та подальшою її аморфізацією. Сформована при цьому пасивна плівка на поверхні зразка має більш гомогенну структуру, яка призводить до зменшення локальних корозійних ділянок.

Перспективним і ефективним методом захисту сталей від корозійного та механічного зношування є нанесення захисних жаростійких та корозійностійких дифузійних шарів. Це дозволить замінити дорогі високолеговані сталі на більш дешеві вуглецеві сталі з дифузійними покриттями.

1.3 Хіміко-термічна обробка металів та сплавів з метою захисту від корозії

На сьогодні в Україні та в світі розроблено та запропоновано велику кількість методів, способів нанесення захисних покриттів (металеві та неметалеві) на поверхню металевих виробів з метою підвищення їх працездатності та корозійної стійкості (рис.1.2) [12-34, 53-61].



Рисунок 1.2 – Класифікація методів отримання захисних покриттів [54]

Захисні металеві покриття можна поділити як за принципом захисної дії - на катодні та анодні, так і за способом їх отримання – електроосадження, хімічне осадження, гаряче та холодне нанесення, термодифузійна металізація [53]. Неметалеві покриття можна поділити за призначенням (атмосферостійкі, вологостійкі, електроізоляційні тощо) та по складу . плівкоутворювача (бітумні, епоксидні, кремнійорганічні тощо) [53]. Кожен з цих методів нанесення захисних покриттів має суттєві відмінності, переваги та недоліки, є специфічним і забезпечує отримання на поверхні сталей захисних шарів, що відрізняються по складу, структурі, властивостям та міцністю зчеплення з оброблюваним матеріалом.

Перспективним способом нанесення захисних покриттів для підвищення жаростійкості, зносостійкості та корозійної стійкості виробів зі сталі є хіміко-термічна обробка (ХТО) [23-29, 54-72]. На Україні значний вклад в дослідження методу дифузійної металізації внесли такі вчені, як А. Борисова, В. Голубець, В.Далісов, Ю.Дзядикевич, В.Змій, Г.Карпенко, М.Кіндрачук, І.Кругляк, С.Литовченко, В.Лоскутов, Т.Лоскутова, П.Мельник, В.Похмурський, Г.Самсонов, В.Сігова, В.Хижняк та інші. Літературні дані щодо корозійної стійкості захисних дифузійних шарів (боридних, карбідних, силіцидних, нітридних та ін.) найчастіше носять уривчастий характер та нерідко є суперечливими [24, 26, 28, 35, 61]. Максимальний позитивний ефект від використання захисних покриттів може бути досягнуто при індивідуальному підході до вибору не тільки їх складу, а й способу та методу нанесення покриттів на конкретні деталі. При цьому, при виборі способу необхідно враховувати вимоги, які пред'являють до покриттів, в залежності від умов експлуатації (наприклад, корозійна стійкість, жаростійкість). Крім того, треба враховувати сумісність матеріалу покриття з насичуваним сплавом з позиції характеристик міцності. На сьогодні розроблено велику кількість методів і способів нанесення дифузійних покриттів на поверхню сталей з метою підвищення працездатності деталей різного призначення [24-26, 61]. Переваги та недоліки цих методів і способів нанесення дифузійних покриттів та області їх використання описані в роботах [26].

Одним із перспективним способом нанесення дифузійних покриттів є газовий метод [27-29, 54-58].

Газовий метод нанесення захисних дифузійних покриттів

Метод насичення з газової фази оснований на одержанні дифундуючого елементу в атомарному стані з хімічних сполук при його взаємодії з поверхнею оброблюваного матеріалу. При цьому дифундуючий елемент транспортується до поверхні у вигляді газу, а його осадження

супроводжується хімічними реакціями на межі поділу газова фаза – насичуюема поверхня [27-29, 54-58]. В якості сполук, які є транспортерами та постачальниками дифундуючих елементів, найбільш часто використовують галогеніди. Процес насичення сталей при цьому відбувається впродовж декількох годин (від 2 до 12 годин) при температурах 1173 – 1773 К. Насичення з газової фази може бути реалізовано контактним або безконтактним методом [24, 26-29, 54-58, 61]. Контактний спосіб отримання дифузійних покриттів полягає в наступному - вироби, які піддають насиченню, завантажують у контейнери і додають суміші порошків насичуючого металу, активатори та інертні нейтральні сполуки (наприклад, оксид алюмінію) [23-26]. Контактний спосіб технологічно простий, не потребує спеціального обладнання, забезпечує високу якість покриттів, легко реалізується та економічно доцільний у дрібносерійному виробництві [23, 26]. Висока енергоємність і тривалість процесу ХТО, які викликані необхідністю нагрівання не тільки оброблюваних виробів, але й порошкової суміші з низькою теплопровідністю, низька якість поверхні виробів в зв'язку з налипання суміші, велика витрата компонентів суміші, відсутність керування процесом у значній мірі гальмують використання даного способу у виробництві [23, 26].

Більшість із перерахованих недоліків можна усунути при використанні газового безконтактного способу, при якому насичуюча поверхня не контактує безпосередньо з дифундуючим елементом, а знаходиться в оточенні газового середовища, який містить у собі галогенід цього ж елементу. При такому способі ХТО процес здійснюється в спеціальних контейнерах [23-26]. Проте безконтактний газовий спосіб має й ряд суттєвих недоліків. До них відноситься вибухонебезпечність насичуючого середовища (до складу його входить водень), велика витрата вихідних реагентів, забруднення атмосфери продуктами реакції.

Вищезгаданих недоліків позбавлений перспективний спосіб газового насичення - циркуляційний метод, в основі якого лежить явище перенесення

дифундуючого елементу в замкненому реакційному просторі при систематичному відновленні газу з галогенідів в результаті обернених хімічних реакцій [24, 26]. Процес насичення відбувається в установці, яка складається з двох високотемпературних реакційних камер, в одній з яких утворюється галогенід дифундуючого елементу шляхом реакції (наприклад, хлористий водень та метал), а в іншій камері знаходяться вироби, які взаємодіють з галогенідами. З наведених методів дифузійного насичення сталей практично неможливо отримати карбідні покриття на безвуглецевих і низьковуглецевих матеріалах, крім того, під карбідним шаром при обробці високовуглецевих сталей утворюється безвуглецева зона [23, 26]. Також недоліком вищевказаного способу є велика витрата вихідних реагентів, вибухонебезпечність, необхідність регулювання точного співвідношення активних складових газової суміші протягом всього процесу нанесення покриттів, забруднення навколишнього середовища відходами продуктів реакцій. Метод отримання карбідів із газової фази було запропоновано з метою одержання покриттів на основі титану, цирконію, ванадію, танталу [27-29]. Таким чином, при виборі методу одержання захисних дифузійних покриттів необхідно враховувати економічні фактори (капітальні витрати, амортизаційні відрахування, вартість та витрати вихідних реагентів). Можна зауважити, що до цього часу універсальних складів та методів нанесення захисних покриттів для всіх умов експлуатації немає.

Новий етап розвитку газового методу для нанесення дифузійних покриттів з використанням в якості активатора чотирихлористий вуглець, пов'язаний з циклом робіт, виконаних співробітниками кафедри металознавства і термічної обробки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» [27-29, 56-58]. Цей спосіб дозволяє збільшити активність газової фази, яка утворюється в реакційному просторі, швидкість росту дифузійного шару та дозволяє виключити можливість утворення безвуглецевої зони під карбідним шаром. Все це можливо досягти за рахунок проведення процесу насичення

захисних дифузійних покриттів при послідовному проведенні процесу неізотермічної цементації та наступного дифузійного насичення сталей перехідними металами (Cr, Ti, Zr, V, Nb) [27-29]. Процес нанесення дифузійних покриттів здійснюють в єдиному циклі за допомогою спеціальної установки [27].

Авторами – розробниками [27-29] було дослідженні фізико-хімічні умови формування однокомпонентних та багатокомпонентних захисних покриттів, запропоновані раціональні склади вихідних реагентів та режими ведення процесів, досліджені склад, структура та чисельні експлуатаційні властивості отриманих дифузійних шарів, надані рекомендації по їх практичного використання. Слід зауважити, що роботи, виконані В.Ф.Лоскутовим та іншими науковцями присвячені, в основному, насиченню сталей та твердих сплавів перехідними металами (Zr, Ti, V, Cr, Nb) [27-29]. В якості вихідних реагентів для отримання карбідних покриттів використовували невелику кількість порошку карбідоутворюючого металу, тверді вуглецьмісткі сполуки (деревне вугілля, карбюризатор) та активатору CCl_4 [27-29]. Літературні джерела щодо можливості процесу хромосиліціювання сталей за допомогою розробленого газового способу відсутній.

Дифузійне хромосиліціювання сталей

Одночасне насичення металів та сплавів хромом і силіцієм використовують з метою підвищення зносостійкості, жаростійкості і корозійної стійкості в різних агресивних середовищах [23-26, 61-66]. Перші роботи з комплексного насичення металів силіцієм та хромом (хромосиліціювання) з'явилися в середині ХХ століття у роботах Л.Ворошніна, В. Голубця, Г.Земскова, Л.Ляховича, В. Похмурського [35, 52, 53, 62-66]. Вже в цих роботах [24-26, 62, 64-66] було зазначено, що хромосиліційований шар, отриманий на поверхні низьковуглецевих сталей,

має більш високу жаростійкість та кислотостійкість в порівнянні з дифузійними хромованими сталями.

Дослідження в роботі [24] показали, що при будь-яких співвідношеннях ферохрому та феросиліцію на першому етапі насичення формується силіційований поверхневий шар, а вже потім формується хромований шар. В процесі хромосиліціювання, при певному співвідношенні хрому та силіцію, дифузійний поверхневий шар безпосередньо примикає до початкової структури, перехідна зона між ними відсутня.

В роботах [64, 65] хромосиліційований шар на сталі 45 складається з чотирьох зон (шарів). Перша зона, поверхневий шар товщиною 5-10 мкм, є шаром, який збагачений хромом і силіцієм зі зниженим вмістом вуглецю. По всій глибині цієї зони концентрація силіцію залишається постійною. Зона, яка розташована на глибині від 10-50 мкм, відповідає максимальному вмісту хрому і вуглецю. Середній вміст вуглецю в цьому шарі покриття ~ 7 разів вищий, ніж в основі. Встановлено, що концентрація силіцію поступово знижується від максимального значення у першій зоні, до вмісту відповідного складу основного металу(рис. 1.3).

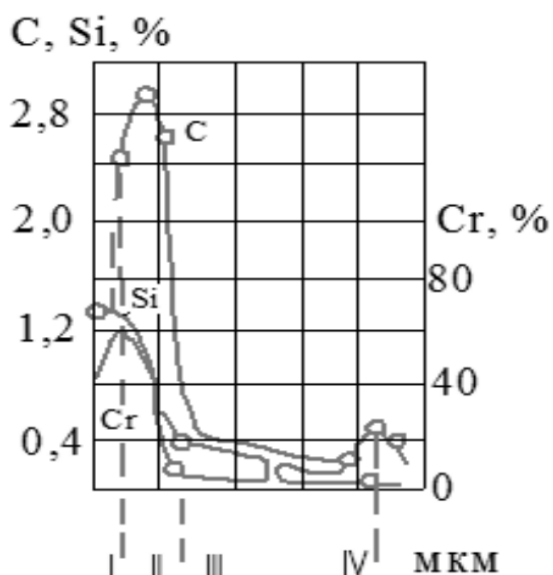


Рисунок 1.3 – Розподіл легуючих елементів по товщині хромосиліційованого шару на сталі 45 [65]

У третій зоні дифузійний шар являє собою твердий розчин силіцію в α - залізі, четверта зона - основа [65]. Автори [65] стверджують, що на поверхні сталі формується тонкий шар силіцидів хрому (Cr_5Si_3 , Cr_3Si та CrSi), а під ним – шар карбідів хрому. В роботі [65] зауважено, що товщину третьої зони пошаровим локальним спектральним аналізом визначити не вдалося. В шарі покриття на глибині 50 мкм розташована зона, яка збіднена вуглецем. При одночасному насиченні хромом і силіцієм, з підвищення вмісту силіцію в порошковій суміші при тривалому процесі насичення спостерігається зростання товщини дифузійного шару, однак при цьому зовнішня зона поверхневого шару стає більш поруватою [64, 65].

В роботі [66] було досліджено процес хромосиліціювання в порошкових сумішах. Хіміко-термічну обробку проводили на зразках з заліза та вуглецевої сталі У8 у контейнерах з плавким затвором одночасним та послідовним способами:

- при послідовному способі насичення зразки попередньо хромували, а потім насичували силіцієм;

- при одночасному насиченні суміш містила порошки силіцію та хрому.

Відмічено [66], що при одночасному насиченні з підвищення тривалості насичення і з підвищенням кількості силіцію в порошковій суміші спостерігається зростання товщини дифузійного шару, проте при цьому зовнішня зона покриття стає поруватою. Щільний хромосиліційований шар на сталі У8 отримували шляхом насичення з феросплаву, що містив 60% хрому, 5-8% силіцію і 32-35% заліза. Процес насичення сталі проводили в умовах нагрівання струмом високої частоти при температурі 1000-1100 °С протягом 10-20 хвилин. Встановлено, що в дифузійному шарі переважають силіциди хрому: на поверхні утворюється силіцид хрому Cr_5Si_3 , а потім формуються силіциди хрому Cr_3Si та CrSi . Було також виявлено, що разом з силіцидами хрому формуються і карбіди хрому, твердість яких становить 18,6 ГПа. Показано, що зі збільшенням вмісту вуглецю в сталі товщина шару зменшується. Виявлено, що під

зовнішньою зоною, так само як у хромованій сталі, розташовується зона перліту, а під нею - безвуглецева зона [66].

Використовуючи різні методи і способи хромосиліціювання, та змінюючи умовами ХТО, можна, в широких межах, змінювати будову, фазовий і хімічний склад хромосиліційованих шарів, а отже, і їх механічні і фізико-хімічні властивості. На нашу думку, перспективним є спосіб, розроблений в НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» [27-29].

Таким чином, хіміко-термічна обробка металів та сплавів призводить до зміни структури, фазового та хімічного складу поверхні матеріалів, що повинно призводити до підвищення захисних властивостей, зокрема: корозійної стійкості, жаростійкості, зносостійкості тощо.

1.4 Корозійна стійкість дифузійних покриттів за участю хрому та силіцію

1.4.1 Корозійна стійкість дифузійних покриттів на основі силіцію

У роботах [12, 23, 59, 60, 69-73] показано, що процес силіціювання підвищує жаростійкість, корозійну стійкість та зносостійкість вуглецевих сталей, покращує їх механічні властивості порівняно із залізокремнієвими сплавами.

У роботі [69] було досліджено вплив часу силіціювання вуглецевих сталей (3, 45, У8) на жаростійкість та корозійну стійкість у різних агресивних середовищах. Показано [69], що при чотирьох годинах силіціювання жаростійкість зразків підвищується у $\sim 2,5$ разів у порівнянні з висококремнієвими сплавами. Збільшення приросту маси зразків при переході від вуглецевої сталі до силіційованої, хромованої та високохромованої сталі при температурі ізотермічної витримки 900 °С становить, відповідно, 30,0; 0,30; 12,55; 0,40 (г/м²·год). Виявлено, що з підвищення часу силіціювання жаростійкість покриттів знижується. Також,

на стійкість до високотемпературного окиснення сталей впливає і спосіб силіціювання. Так, жаростійкість силіційованих виробів, нанесених дифузійним методом приблизно у 2,0 - 2,5 вища, ніж за тих, які пройшли силіціювання у розчинах електrolітів. Наведені дані вказують на захисну роль плівки діоксиду силіцію, що утворюється у процесі насичення та її здатності до відновлення [69-70]. При збільшенні товщини покриття поруватість зростає за рахунок тривалого насичення (до 8-12 годин) і захисні властивості силіційованих покриттів підвищуються. Однак, інтенсивна дифузія силіцію за підвищених температурах вглиб шару на зразках зі сталі призводить до збіднення поверхневого шару легуючим елементом, зменшуючи захисні властивості дифузійного шару. Крім цього, внаслідок різних коефіцієнтів теплового розширення дифузійного шару та основного металу, в покритті можуть виникати напруги та тріщини [68]. У зв'язку з цим, для підвищення жаростійкості сталі було рекомендовано проводити процес силіціювання при температурі 900 °C впродовж 4 годин.

В роботі [70] розглянуто корозійну стійкість дифузійних силіцидних покриттів. Показано, що силіцидні покриття мають найбільшу корозійну стійкість у водних розчинах хлориду натрію та оцтової кислоти, трохи меншу у розчинах сульфатної та фосфорної, найнижчу - у хлоридній кислоті. Так, у 10% розчині оцтової кислоти глибинний показник корозії (K_{Π}) сягає 0,692 мм/рік, у розчині 10 % сульфатної кислоти - 1,376 мм/рік, у 10 % розчині фосфорної кислоти 1,408 мм/рік, і найвищий – у 10 % розчині хлоридної кислоти 13,542 мм/рік [69]. При цьому, початкова швидкість корозії силіцидних покриттів значно вища за швидкість корозії, яка протікає за тривалих корозійних випробуваннях. Причиною цього є інтенсивне руйнування поруватої частини дифузійного шару та уповільнене формування плівки діоксиду силіцію. У концентрованих розчинах нітратної та сульфатної кислот силіцидні покриття руйнуються та мають низьку корозійну стійкість. З огляду на вищевказане було виявлено, що силіцидні покриття не знайшли широкого застосування у вітчизняній промисловості.

1.4.2 Корозійна стійкість дифузійних покриттів на основі хрому

Дифузійне хромування приводять, зазвичай, до підвищення жаростійкості, корозійної стійкості вуглецевих сталей [23-29, 35, 74-83]. В роботах зазначено [40-45, 71-76], що властивості дифузійних шарів визначаються не тільки їх загальною товщиною, але й значною мірою розподілом елементів по шару покриття. Останнє значною мірою залежить від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі та методу нанесення дифузійного шару.

Відомо [71-79], що карбіди хрому найбільш стійкі проти високотемпературного окиснення серед карбідів перехідних металів IV, V та VI груп періодичної системи елементів Д.Менделєєва. В роботах [74, 75] встановлено, що компактні матеріали з карбіду хрому (Cr_3C_2) починають окиснюватися при температурі 700 °C, а при температурі ~ 1050 °C згорають, тоді як зразки карбідів хрому Cr_7C_3 і Cr_{23}C_6 стійкі до температури 950 °C. За допомогою пошарового рентгеноструктурного аналізу авторами [76] було встановлено, що при окисненні на поверхні зразків утворюється оксид хрому Cr_2O_3 , а під ним розташовуються карбіди хрому. Результати розрахунків показали, що швидкість випаровування металевого хрому збільшується ~3,0 рази зі збільшенням температури нагрівання на кожні 100 °C від температури 900 до 1100 °C.

У роботі [77] для з'ясування можливого механізму взаємодії карбідів хрому з киснем були проведені розрахунки термодинамічного потенціалу всіх можливих реакцій окиснення. Розрахунки реакції взаємодії карбідів хрому з киснем показали, що високотемпературне окиснення в атмосфері повітря призводить до утворення твердих та газоподібних продуктів у всьому дослідженому інтервалі температур (298 – 1200 °C). В області високих температур (вищою за 1000 °C) найбільш високий термодинамічний

потенціал характеризує хімічну реакцію, яка протікає з утворенням вільного хрому та оксиду вуглецю. Ймовірність протікання реакції взаємодії кисня з карбідами хрому зростає з підвищенням температури нагрівання. Решта реакції взаємодії карбіду хрому з киснем менш термодинамічно ймовірні. До них відносяться хімічні реакції, продукти яких містять оксиди Cr_2O_3 та CO або Cr_2O_3 та CO_2 , або Cr та CO , CO_2 [78]. Таким чином, у процесі окиснення карбіду хрому Cr_3C_2 найбільш вірогідна реакція, яка протікає з утворенням вільного хрому і газоподібних оксидів вуглецю. Окиснення карбіду хрому Cr_3C_2 в атмосфері повітря не супроводжується виділенням вуглецю та хрому [77, 78].

Насичення сталей та сплавів хромом призводить до підвищення корозійної стійкості в деяких водних агресивних середовищах. У роботах [79-83] показано, що вищі карбіди хрому мають високу корозійну стійкість у сульфатнокислих розчинах, що обумовлено їх високою термодинамічною стабільністю і кінетичними труднощами при їх руйнуванні. Проведені корозійні випробування показали, що висока корозійна стійкість у відновлювальних розчинах кислот (1-6н сульфатна кислота) збільшується у ряду карбідів Cr_3C_2 - Cr_{23}C_6 - Cr_7C_3 та визначається міцним зв'язком Cr-C , і здатністю пасивуватися в окиснювальних середовищах (3-6н нітратна кислота). Порівняльна характеристика корозійної стійкості компактних карбідів хрому показала, що швидкість розчинення хрому в 500 - 1000 разів більше швидкості розчинення карбідів хрому, а в області перепасивації найбільш стійкий є карбід хрому Cr_3C_2 , найменш - карбід хрому Cr_7C_3 і корозійна стійкість збільшується в ряду Cr_7C_3 - Cr_{23}C_6 . - Cr_3C_2 . Підвищення температури розчинів при корозійних випробуваннях понад 70 °C призводить до збільшення швидкості розчинення карбідів, а саме карбіду хрому Cr_7C_3 . Результати випробувань показали, що для карбідів хрому характерна схильність до самопасивації в деякі електrolітах, особливо у розчинах сульфатної та хлоридної кислоти. Порівняння властивостей карбідів хрому між собою показало, що карбід хрому Cr_7C_3 має високу

схильність до самопасивації і зберігає її, на відміну від карбід хрому Cr_{23}C_6 , в розчинах кислот в тому числі і в гарячих концентрованих розчинах сульфатної та хлоридної кислот. Така поведінка, можливо, пов'язана з наявністю на поверхні карбіду хрому Cr_{23}C_6 великої кількості хемосорбованого кисню, десорбція якого ускладнена в розчинах сульфатної кислоти, ніж в хлоридній кислоті [78]. Карбід хрому Cr_3C_2 стійкий проти дії всіх мінеральних кислот, але окиснюється під дією розпавленої селітри та перекису натрію. Під дією окропу концентрованої хлоридної кислоти карбід хрому розкладається з виділенням ацетилену. Показано, що водні розчини хлоридної кислоти практично не впливають на стійкість карбіду хрому, ніж спиртові розчини, що можна пояснити деякою здатністю карбідів хрому пасивуватися у водних розчинах кислот. На корозійну стійкість карбідів хрому впливає, також, і концентрація розчинів кислот. Так, в 10%-ному розчині хлоридної кислоти розчинення карбіду хрому відбувається швидше (~10,0 разів), ніж в 1%-ому розчині. Стійкість карбідів хрому при дії на них розчинів лугів збільшується у ряду Cr_{23}C_6 - Cr_7C_3 - Cr_3C_2 , що пов'язано з щільною структурою хрому з атомами вуглецю [78].

Відомо, що термодифузійне хромування сталей дозволяє отримати покриття, які стійкі в хлорид - карбонатних середовищах, в 35-56 % розчинах нітратної кислоти [28, 81-84]. Дані про корозійну стійкість хромованих покриттів в інших агресивних середовищах у літературі наведено недостатньо і мають уривчастий характер. Авторами [81-84] було досліджено корозійну стійкість хромованої сталі 45 в розчинах сульфатної та нітратної кислоти. Корозійні випробування у 5%, 40% та 98% розчинах сульфатної кислоти показали різке зростання захисної дії хромованих покриттів зі збільшенням концентрації розчинів [81]. Показано, що дифузійне насичення хромом в середовищі аргону або у вакуумі (порівняно із звичайним хромуванням) призводить до гальмування анодного процесу, що, ймовірно, пов'язане з формуванням на поверхні сталей більш стійких пасивних шарів. В результаті утворення на поверхні покриттів захисної пасивної плівки

корозійна стійкість сталей у розчинах сульфатної кислоти зростає (~3-4 рази). У роботі [83] наведені результати корозійних досліджень хромованої сталі у розчинах нітратної кислоти. Вивлено, що в структурі дифузійного шару відбувається формування переважно фаз карбідів хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 та карбонітриду $\text{Cr}_2(\text{N},\text{C})$. Наявність фази Cr_2N в покритті гальмує піттингову корозію, проте, порівняно з карбідом хрому Cr_{23}C_6 , відзначається їх низька корозійна стійкість внаслідок слабкого іонного зв'язку Cr-N. Низька корозійна стійкість карбонітриду $\text{Cr}_2(\text{N},\text{C})$ обумовлена наявністю в ньому дефектних структур з великою кількістю пор крізь які відбувається розчинення заліза. Для підвищення корозійної стійкості покриттів автори пропонують проводити хромування сталей у присутності аргону та у вакуумі. Згідно з результатами проведених поляризаційних вимірювань в 65 і 98% розчинах нітратної кислоти, дифузійне насичення хромом в атмосфері аргону і у вакуумі призводить до деякого гальмування анодного і, особливо, катодного процесу. В результаті потенціал корозії сталей з покриттями зсувається у позитивний напрямок [83]. Показано, що висока корозійна стійкість сталей з покриттями спостерігається у розчині 65% нітратної кислоти. Запропонований авторами [81, 83, 84] метод дифузійного хромування сталей у середовищі аргону та у вакуумі є однією з основних причин зниження парціальної швидкості корозії заліза та швидкості корозії сталі в цілому в розчинах нітратної кислоти. Хромування у середовищі аргону призводить до гальмування дифузії нітрогену в сталь внаслідок відтиснення атомами аргону газоподібних сполук нітрогену. Однак запропонований спосіб хромування сталей призводить до додаткових енерговитрат.

1.4.3 Корозійна стійкість дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію

Аналіз літературних джерел свідчить про те, що жаростійкість та

корозійна стійкість дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію суттєво залежить від методу та способу отримання, структури та хімічного складу дифузійних шарів, а також від агресивного середовища та умов проведення корозійних випробувань [24-26, 61, 83, 85-91]. Так, хромосиліцидні покриття стійкі до високотемпературної газової корозії. При насичені нержавіючої сталі хромом та силіцієм (склад насичуючої суміші (%) мав наступний склад: $39\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{Al} + 40\text{Cr}_2\text{O}_3 + 7\text{SiO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$) її стійкість до високотемпературного окиснення зростає $\sim 1,2$ рази (табл. 1.1) [23]. І тому, можна зробити висновок, що за жаростійкістю хромосиліційовані вуглецеві сталі майже не поступаються спеціальним нержавіючим сталям X18H9T і X19T [23].

Таблиця 1.1 – Жаростійкість сталі 12X18H9T після хромосиліціювання при температурі 1000 °C [23]

Приріст маси, г/м ²					
без обробки (сталь)			хромосиліціювання		
25 годин	65 годин	100 годин	25 годин	65 годин	100 годин
14,0	22,0	55,0	17,0	29,0	40,0

Товщина шару CrSi – 80 мкм

Кінетика окиснення сталі 45 та У8 з хромосиліцидними покриттями, як із силіцидними, описується параболічним законом при температурах окиснення в атмосфері повітря 800 - 900 °C, для хромосиліційованої сталі 08кп параболічний закон зростання плівок спостерігається лише за порівняно низьких температур окиснення (400 - 700 °C). В інтервалі температур 800 - 900 °C швидкість окиснення хромосиліційованих сталей 45 і У8 приблизно однакова [40]. В роботах [60, 61, 90-93] показано, що жаростійкість покриттів на основі хрому та силіцію підвищується за рахунок утворення шару оксиду силіцію. Високі захисні властивості хромосиліційованої сталі пов'язані, ймовірно, з утворенням на поверхні дифузійного шару захисних

плівок оксиду хрому Cr_2O_3 та оксиду силіцію SiO_2 , а також складних оксидів типу шпінелі FeCr_2O_4 [60, 61]. Крім цього, високі захисні властивості таких покриттів пов'язано також і з високою хімічною стійкістю карбідів хрому Cr_{23}C_6 та Cr_7C_3 . З метою підвищення корозійної стійкості хромованої вуглецевої сталі в різних водних агресивних середовищах додатково вводили силіцій [83-87]. Авторами показано, що введення силіцію до хромованого покриття підвищує корозійну стійкість сталі у розведених та концентрованих розчинах нітратної кислоти. Корозійна стійкість дифузійних покриттів на основі силіцію і хрому істотно залежить від способу отримання, складу насичуваної суміші, часу проведення процесу, марки сталі. В роботах показано [83-91], що хромосиліційований шар на маловуглецевих сталях в деяких середовищах (концентровані розчини сульфатної, нітратної кислоти) відрізняється більшою кислотостійкістю, ніж хромовані та силіційовані шари. У роботі [84] встановлено, що у 5-98% розчинах нітратної кислоти додаткове поверхнєве легування силіцієм хромованої сталі 45 призводить до підвищення її корозійної стійкості у 2,0-4,0 рази порівняно з хромованою сталлю. Показано, що захисна дія покриттів зростає зі збільшенням концентрації нітратної кислоти. Вольтамперометричними вимірюваннями встановлено, що у 27-65% розчинах нітратної кислоти швидкість корозії покриття визначається, переважно, парціальною швидкістю корозії заліза, розчинення якого відбувається переважно крізь пори та інші дефекти покриття. Виявлено, що у 98% розчині нітратної кислоти розчиняється саме покриття, внаслідок перепасивації хрому та утворенням аніонів CrO_4^{2-} . В розчинах сульфатної кислоти (на відміну від нітратної кислоти) вплив силіцію на корозійну стійкість хромованої сталі 45 (в залежності від концентрації сульфатної кислоти) є різним: негативним у 5 і 40% розчинах сульфатної кислоти та позитивним у 98% розчині сульфатної кислоти [87]. Так, у 98% розчині сульфатної кислоти корозійна стійкість сталі 45 з хромованим покриттям під впливом силіцію зростає, а у 5% і 40% розчинах сульфатної кислоти — знижується. Вольтамперометричні дослідження у 5% розчині

сульфатної кислоти виявили, що додавання силіцію до хромованої сталі пришвидшує анодний процес розчинення заліза, прискорює катодний процес. При цьому, під впливом силіцію потенціал корозії у 5% сульфатної кислоти при температурі розчину 40 °С хромованої сталі зсувається у від'ємний бік (з -0,160 В до -0,220 В). У 98% розчині сульфатної кислоти, де потенціал корозії сталей відповідає пасивному стану ($E=0,01\text{В}$), введення силіцію в хромовану сталь призводить до гальмування як анодного, так катодного процесів. Електрохімічні випробування після 24 годин показали, що з підвищенням температури 98% розчину сульфатної кислоти до 90 °С потенціал корозії хромосиліційованої сталі зсувається у пасивну область, а потенціал корозії дорівнює 0,780 В [87]. Корозійна стійкість в морській воді хромосиліційованої сталі 30 (спосіб отримання - газовий метод) не поступається хромованій сталі [89]. Зазначено [89], що хромосиліціювання сталей забезпечує високу корозійну стійкість у розчинах солей та лугів, однак у слабо концентрованих водних розчинах кислот (сульфатній, хлоридній, нітратній) корозійна стійкість покриттів низька. Показано [83-89], що у всіх досліджених середовищах (розчин хлориду натрію, розчини нітратної, хлоридної кислот) хромосиліційовані сталі виявили низьку швидкість корозії, ніж хромовані.

Корозійна стійкість у розчинах електролітів та стійкість до високотемпературної корозії в атмосфері повітря дифузійних покриттів як однокомпонентних, так і багатокомпонентних, багато в чому визначаються наявністю в них пор [67-72]. Пори, які є внутрішніми осередками руйнування, здебільшого небажані, оскільки стимулюють крихке руйнування покриттів [68, 69]. При цьому, чим вище міцність покриття і більша його схильність до крихкого руйнування, тим небезпечнішими для нього стають пори. В той самий час, висока щільність силіцидних покриттів унеможлиблює проникнення газового або рідкого агресивного середовища до поверхні матеріалу основи, підвищуючи тим самим жаростійкість, корозійну стійкість сталевих деталей [70]. У роботах [69] показано, що поява пор в

процесі насичення силіцієм у дифузійній зоні зумовлена виникненням дефектів кристалічних ґраток – вакансій, дислокацій. Саме перерозподіл концентрації надлишкових вакансій та їх стискання у певних місцях (на межі розділу покриття – матриця у мікрооб'ємах з підвищеною концентрацією напруг) призводить до появи пор. Відомо, що силіцидні покриття мають високу поруватість (~6%), що дозволяє використовувати їх як антифрикційний матеріал [70, 71]. У той же час, дифузійні покриття на основі карбідів хрому [24, 26-29], мають високу щільність і їх мікропоруватість не перевищує (0,1-0,20)%. Літературні дані щодо поруватості дифузійних хромосиліцидних покриттів практично відсутні.

Проведений літературний огляд щодо жаростійкості та корозійної стійкості дифузійних хромосиліцидних покриттів у ряді промислово важливих агресивних середовищах показав, що їх використання дозволить не тільки підвищити працездатність металевих конструкцій та виробів, але дозволить забезпечити заміну дорогих високолегованих сталей на більш дешеві вуглецеві сталі з дифузійними покриттями.

1.5 Протикорозійний захист металів та сплавів інгібіторами

Ефективним способом захисту від корозії сталі є використання заходів щодо захисту поверхні в агресивному середовищі за рахунок введення органічних або неорганічних інгібіторів корозії [3, 8-11, 92-130]. В Україні значну роль в розвиток теорії інгібіторного захисту внесли наукові роботи Л.Антропова [92, 119, 120], В.Воробйової [11], М.Донченко [93-95], І.Зіня [9, 96, 98], С.Корнія [9, 96-98], І.Курмакової [99,112], М.Ледовських [10, 100, 101, 121], Л.Маглатюк [102, 108, 109], І.Погребової [3, 103, 119, 120], О.Савченко [8, 104], О.Сизої [8, 105, 106, 110], З.Слободян [9, 107-109], В.Старчак [110], О.Чигиринець [111] та інших дослідників.

Застосування інгібіторів корозії є одним з найпростіших методів антикорозійного захисту металів [1-3, 8, 111]. Серед переваг цього методу:

універсальність, ефективність, економічна доцільність, простота використання. Цей метод не потребує ніякого додаткового обладнання та внесення будь-яких змін до технологічного процесу. Також, необхідно відмітити, що доволі часто цей метод комбінують з іншими, що в комплексі забезпечує більш ефективний захист сталей від корозії [1-7, 113].

Інгібітори корозії металів використовують [3, 113]:

- при добуванні, очистці та переробці нафти і нафтопродуктів; виробництві, зберіганні і транспортуванні кислот, травленні металопродукату труб і сталевих виробів перед фарбуванням, емалюванням, нанесенням металевих і деяких інших покриттів;
- при промивці теплосилового обладнання з метою видалення з його поверхні мінерального осаду і накипу;
- при очищенні ємностей, які призначені для транспортування кислот;
- при зберіганні різноманітних кислот та споживчих продуктів [3, 113].

Різні аспекти сучасного стану теорії дії інгібіторів корозії викладені у низці оглядів, монографій та оригінальних робіт [3, 8-11, 92-130]. Відповідно до уявлень, що розвинені в цих роботах, дія інгібіторів корозії пов'язана зі зміною стану поверхні металу в результаті їх адсорбції або утворенням з катіонами металів важкорозчинних сполук. Такі сполуки зменшують площу активної поверхні металу та збільшують енергію активації процесу корозії.

Сучасна класифікація інгібіторів [3, 113] включає наступні:

- адсорбційні;
- інгібітори-пасиватори;
- інгібітори плівкоутворюючого типу;
- комплексоутворюючого типу;
- полімерного типу;
- «зелені» (рослинного) типу та ін [3, 113].

Така різноманітність свідчить про різний механізм захисної дії інгібіторів та можливості їх використання в різних агресивних середовищах [3, 113]. Відповідно до сучасних уявлень, дія інгібіторів корозії пов'язана зі зміною стану поверхні металу в результаті їх адсорбції або утворенням важкорозчинної плівки [3, 113]. Відомо [3, 113], що ефективними інгібіторами кислотної корозії металів є органічні поверхнево-активні речовини (ПАР), що містять різні функціональні групи. Аналізуючи шляхи впливу ПАР на швидкість протікання електрохімічних реакцій, Л.І. Антропов у запропонованій ним «формальній теорії» дії інгібіторів корозії, виділив п'ять основних складових процесу інгібування:

- адсорбційний (енергетичний, або подвійношаровий);
- екрануючий (блокувальний);
- кінетичний;
- хімічний;
- електрохімічний [3, 113, 117, 118].

Внесок цих ефектів у результативну дію інгібіторів може бути оцінений з ряду кінетичних рівнянь, які враховують основні параметри стадії катодних чи анодних реакцій корозійного процесу [3, 113, 114, 115].

Здатність гальмувати корозію металів у водних агресивних середовищах мають і неорганічні сполуки, які впливають як катодну, так і анодну реакції корозійних процесів [3, 113-117].

Катодні інгібітори гальмують швидкість корозії металів шляхом підвищення перенапруги катодного процесу та скороченню площі катодних ділянок. Як інгібітори корозії металів, наприклад, застосовують солі, які містять катіони металів, що здатні контактено виділятися на сталі і підвищувати перенапругу виділення водню на їх поверхні (AsCl_3 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$), так і екрануючі поверхню металів, утворюючи нерозчинні сполуки (ZnSO_4 , ZnCl_2). Перспективним напрямком є, також, використання комбінацій солей важких металів (свинцю, кадмію, талію) та органічних ПАР, які в даний час

знайшли застосування як інгібітори саморозчинення анодів у деяких хімічних джерелах струму [3].

Анодні неорганічні інгібітори утворюють на поверхні металів тонкі захисні плівки, які гальмують перехід іонів металу в агресивне середовище. До них відносяться плівкоутворюючі сполуки, які утворюють на поверхні металів важкорозчинні адсорбційні плівки та інгібітори-окислювачі, які здатні переводити метал в стійкий пасивний стан. Ці речовини широко застосовують для боротьби з корозією в нейтральних або близьких до них середовищах, де корозія протікає переважно з кисневою деполяризацією. Однак вони можуть бути використані і в інших агресивних розчинах у разі схильності металів до пасивації [3, 91-93, 107, 111 - 114]. До речовин, що утворюють з іонами заліза важкорозчинні сполуки, належать фосфати, гідрофосфати, ортофосфати, поліфосфати, силікати та карбонати лужних металів. Найбільшого поширення набули поліфосфати, які використовують як інгібітори корозії сталей у воді та в холодильних розсолах. Їх перевагою є, насамперед, не токсичність, доступність, дешевизна та можливість попередження утворення сольових карбонатних відкладень. Недоліками ортофосфатів є небезпека появи локальної корозії на поверхні металу [3, 111, 114]. Більш перспективним є використання для захисту металів від корозії поліфосфатів. В нейтральних середовищах поліфосфати мають ряд переваг, серед яких основними є наступні: можливість застосування у невеликій кількості, надійний захист від локальної корозії, наявність ефекту післядії, запобігання утворенню осадів карбонатів [3, 113, 115, 116, 117]. Захисна дія поліфосфатів полягає в утворенні на поверхні сталі або заліза важко проникної захисної плівки, що складається з гідроксиду заліза та ущільненої плівки фосфата заліза. Максимальний ефект можна досягти при використанні фосфатів спільно з катіонами Ca^{2+} або Fe^{3+} , а також, з деякими окиснювачами (наприклад, хроматами) [113-115].

В останні роки було встановлено, що одним із найперспективніших методів захисту металів від корозії є їх пасивування шляхом введення в

агресивні середовища інгібіторів – окисників або їх сумішей із добавками адсорбційного типу [94, 95, 102, 122-130]. Найбільш відомими окиснювачами, які мають високу захисну дію, по відношенню до багатьох металів, у широкому діапазоні рН, є солі хромової кислоти, які відновлюються з утворенням важкорозчинних гідроксидів хрому і металу. При цьому, якщо у поверхневому шарі пасивної плівки, з'являються дефекти, то хромат – іони мігрують у неї, відновлюючи і «заліковуючи» її. Однак використання хроматів з 2007 року в промисловості України та в країнах Європейського Союзу обмежене [126].

Захисна дія інгібіторів – пасиваторів не можна зводитися до одного певного механізму, оскільки він істотно залежатиме від природи металу, агресивного середовища та від хімічного складу та будови самої сполуки. Гальмування корозії сталі в присутності інгібіторів – пасиваторів може відбуватися завдяки прямому окисненню поверхні металу за рахунок зсуву його потенціалу корозії до значень при яких можуть протікати процеси, які призводять до стійкого пасивного стану (хемосорбція атомів кисню, розряд молекул води та гідроксилу іонів, зміна складу оксидних шарів внаслідок окиснення добавкою іонів металу, які перейшли в розчин, до більш високої валентності та утворення їх менш розчинних сполук тощо) [3, 115, 117, 126]. І.Розенфельд та його співробітники розробили широку номенклатуру ефективних інгібіторів, в яких поєднуються пасиваційні та адсорбційні властивості, які сприяють ефективному захисту чорних та кольорових металів від корозії [117]. Відновлення окиснювального компонента таких інгібіторів збільшує швидкість як катодної, так і анодної реакції корозійного процесу. Це викликає появу на анодних ділянках струму пасивації, а адсорбція інших складових компонентів інгібітору скорочує активну поверхню металу, полегшуючи тим самим досягнення стійкого пасивного стану. Такий механізм інгібування корозії був доведений на прикладі сумішей ряду нітро-, нітризо- сполук та різних органічних катіонів (фенілгідроксиламіну, феніламіну, фурфуріламіну). Крім того, окиснювач

може генерувати OH^- -іони в приелектродному шарі, який сприяє переведенню металу в пасивний стан та полегшенню адсорбції на його поверхні органічних катіонів, які входять до складу інгібітору. При використанні у воді та сольових розчинах сумішей оксоаніонів з органічними інгібіторами адсорбційного типу позитивна роль ПАР виявляється, також, у зниженні критичної пасивуючої концентрації оксоаніонів та зменшенні швидкості розчинення сталей у пасивному стані, зміщенню потенціалу піттингоутворення сталі у позитивний напрямок [116, 117].

Останнім часом як інгібітори-пасиватори сталі почали використовувати й інші оксоаніони елементів V - VIII групи періодичної системи таблиці Д. Менделєєва, найчастіше вольфраматів, молібдатів, які замінюють токсичні хромати [102, 108, 126]. Відомо [3, 94, 95, 102, 107, 108, 122-130], що оксоаніони широко використовуються для захисту сталей у нейтральних водно-сольових розчинах. Ці сполуки прискорюють катодну реакцію під час якої відбувається приєднання електронів з катодних ділянок металу і відбувається відновлення оксоаніону. Такий процес характерний для хлоратів, броматів, йодатів і нітритів внаслідок існування неподільної пари електронів на гібридній орбіталі центральних атомів (нітроген, хлор, бром, йод) оксоаніонів. На початковій стадії неподілена пара електронів дозволяє оксоаніону адсорбуватися на активних ділянках металу, а потім утворювати гідратовані оксиди заліза. Оксоаніони впливають і на анодний процес - переводять залізо в пасивний стан, сповільнюючи анодну реакцію корозійного процесу. Застосування пасиваторів на основі оксоаніонів (молібдатів, вольфраматів) для захисту сталі у нейтральних середовищах впроваджено З.Слободян [107,108]. Вплив органічної похідної хроматів, молібдатів і вольфраматів (1,2,3 бензотриазол тримолібдату, вольфрамату та хромату) на корозію сталі розглянуто в роботі [102] та доведено їх високу захисну здатність в сольовому розчині хлориду натрію.

Вплив оксоаніонів, загальною формулою MeO_4^n , на корозію маловуглецевої сталі у нейтральних та нітратних розчинах досліджено у

роботах М.Донченко, С.Фроленкової [94, 95, 126]. Встановлено [126], що ефективними пасиваторами виявилися оксоаніони, центральним атомом в яких є галогени (BrO_3^- , IO_3^-), а найбільш стабільні плівки формуються під дією молібдатів. Так, проведеними дослідженнями в роботах [126] було виявлено, що особливістю оксометалатів, зокрема молібдату, є стабілізація пасивної плівки. Це підтверджується результатами дослідів, якими було встановлено, що молібдат натрію у нейтральних розчинах зсуває потенціал активації сталі в позитивний бік, а ефект пасивації зберігається тривалий час [94, 126].

В роботі [95] було показано, що дія молібдатів у сольовому розчині гальмує появу піттингової корозії. Можливість використання молібдату натрію, як інгібітору для захисту від корозії оцинкованої та вуглецевої сталі в розчині хлориду натрію, розглянуто в роботах [127-130]. Авторами [128] було встановлено, що утворення плівки, що містить MoO_4^{2-} , діє як бар'єрний шар для гальмування швидкого розчинення металу та виділення водню при корозії оцинкованої сталі у сильно лужному середовищі. Позитивний ефект для підвищення захисних властивостей вуглецевих сталей у розчині хлориду натрію сумішшю молібдатів та вольфраматів показано в роботі [129]. Проте, в роботі було відмічено, що позитивний ефект інгібуючої суміші зменшується з підвищенням концентрації розчину. Автори пояснюють це «пробоем» захисної плівки на поверхні сталі під дією хлор-іонів. Корозійні та електрохімічні випробування сталі у слабо кислому розчині (1% H_2SO_4 + 3,5 % NaCl) в присутності молібдату натрію було розглянуто в роботі [130]. Вольтамперометричними дослідженнями було показано, що введення молібдату натрію різної концентрації не впливає на катодний процес та спостерігається незначне гальмування анодного процесу [130].

Таким чином, можна запропонувати комбінований спосіб захисту сталей від корозійного руйнування у водних агресивних середовищах нанесенням захисних хромосиліцидних покриттів та введенням у розчини інгібіторів – окисників.

Висновки до розділу 1

Корозія металів наносить величезний збиток економіці усім промислово розвинутим країнам світу. Вона призводить не тільки до прямих втрат металів та сплавів, але погіршує функціональні властивості металевих виробів і знижує їх надійність та довговічність, ускладнює проведення технологічних процесів, загострює екологічну небезпеку у країні. З метою підвищення корозійної стійкості сталей використовують багато методів та способів протикорозійного захисту. Проведений в роботі літературний огляд показав, що один із перспективних способів підвищення корозійної стійкості вуглецевих сталей є нанесення на їх поверхні дифузійних покриттів, насамперед на основі хрому та силіцію. Але незважаючи на однозначно встановлену думку дослідників про цінні фізико – хімічні властивості хромосиліцидних покриттів, метод захисту металів ними не знайшов широкого застосування при протикорозійному захисті вуглецевих сталей в різних галузях промисловості України. Це пов'язано з наявністю невеликої кількості способів нанесення дифузійних хромосиліцидних покриттів та незначною кількістю експериментальних даних щодо їх стійкості до високотемпературної корозії та корозійної стійкості в різних агресивних середовищах. Іншим ефективним способом захисту від корозії вуглецевих сталей у водних агресивних середовищах є використання інгібіторів корозії, і насамперед, добавок – пасиваторів.

Вирішенню проблеми протикорозійного захисту вуглецевих сталей нанесенням захисних дифузійних покриттів на основі хрому та силіцію в одному технологічному циклі з підвищеними захисними властивостями (корозійною стійкістю, жаростійкістю, зносостійкістю), присвячена данна робота. Використання хромосиліцидних покриттів у робочих вузлах та елементах обладнання, які можна застосовувати у машинобудуванні, в хімічній промисловостях дозволить підвищити надійність та довговічність металевих конструкцій та обладнання, та замінити дорогі високолеговані сталі на більш дешеві вуглецеві сталі з дифузійними покриттями.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали, що досліджувались

В якості об'єктів дослідження використовували вуглецеві сталі 20, 40, 45 та інструментальні вуглецеві сталі У8А, У10А. Вибір сталей обумовлений їх широким застосуванням у машинобудуванні, хімічній, нафтогазовидобувній промисловості. Наприклад, сталь 40 найчастіше використовують для виготовлення шатунів, зубчастих коліс, колінчастих валів, зубчастих вінців, маховиків, осей і болтів, а також в кріпленнях для трубопроводів/котлів для теплових та атомних електростанцій, а також блокових з'єднувальних компонентів для турбін [40, 41]. Крім того, використання сталей з різним вмістом вуглецю дозволило б виявити їх вплив складу сталі на захисні властивості покриттів та їх корозійну стійкість у різних агресивних середовищах. Хімічний склад сталей наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад сталей [40]

Марка сталей	Вміст елементів, % по масі							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Cu
					Не більше			
Сталь 20	0,17-0,24	0,17-0,37	0,35-0,65	<0,25	<0,30	<0,035	<0,04	<0,25
Сталь 40	0,36-0,44	0,17-0,37	0,50-0,80	<0,25	<0,30	<0,035	<0,04	<0,30
Сталь 45	0,42-0,5	0,17-0,37	0,50-0,80	<0,25	<0,25	<0,035	<0,04	<0,25
Сталь У8А	0,75-0,83	0,17-0,33	0,17-0,28	<0,25	<0,20	<0,025	<0,02	<0,20
Сталь У10А	0,96-1,03	0,17-0,33	0,17-0,28	<0,20	<0,20	<0,025	<0,02	<0,20

В якості вихідних речовин, які забезпечують утворення газової фази у реакційному просторі при нанесенні дифузійних покриттів, використовували порошки хрому (марки Х2), феросиліцію (марки ФС 90), графіту та чотирихлористий вуглець CCl_4 . Нанесення дифузійних покриттів проводили у реакційній камері на установці, яка була виготовлена на базі шахтної електропечі типу СШОЛ 1.1.6/12) [27]. Схему установки наведено на рис. 2.1.

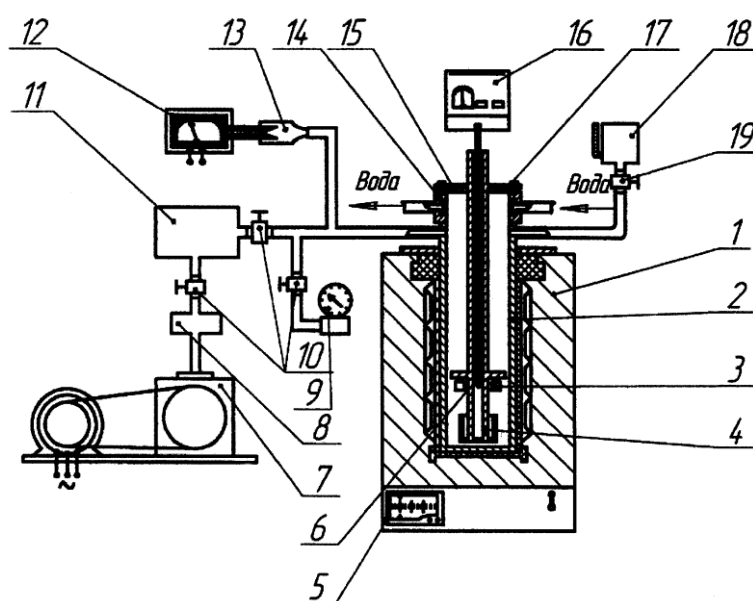
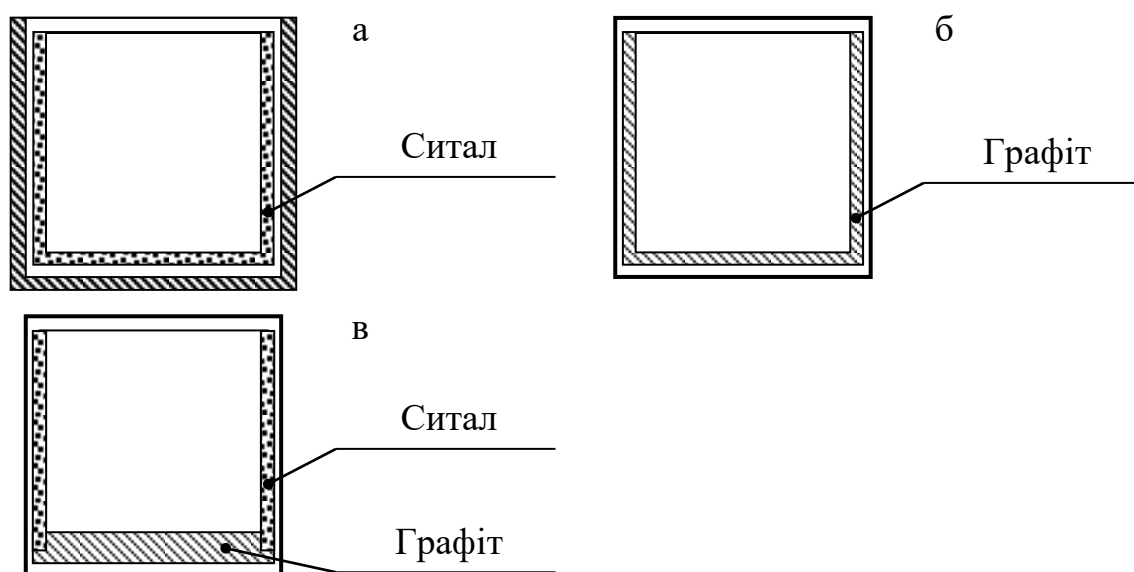


Рисунок 2.1 – Схема установки для нанесення дифузійних покриттів [27]

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

Нами для отримання дифузійних хромосиліцидних покриттів було запропоновано використання комбінованого ізолюючого стакану, бокові стінки якого виготовлені з ситалу, а днище - з графіту (рис.2.2в), який ізолює оброблювані вироби від стінок реакційної камери, та запобігає потраплянню елементів матеріалу, з якого виготовлена камера в покриття. Наявність графітового днища, площа поверхні якої складає $0,06 \text{ м}^2$, повністю усуває необхідність додаткового введення в склад вихідних реагентів вуглецьмістких елементів при прийнятих умовах проведення процесу хромосиліціювання. За рахунок використання запропонованої конструкції камери на поверхні сталей будуть формуватися дифузійні покриття без сторонніх домішок [131].



а – ситаловий стакан; б – графітовий стакан;
в – комбінований стакан (ситал + графіт)

Рисунок 2.2 – Схема удосконаленої реакційної камери за рахунок використання комбінованого ізолюючого стакану

2.2 Термодинамічні розрахунки рівноважного складу багатокомпонентних систем за участю хрому, силіцію, заліза та вуглецю

Термодинамічне моделювання для систем за участю хрому, силіцію, вуглецю, хрому, заліза проводили з використанням програмних комплексів «АСТРА» та «HSC Chemistry 5.0» з базою термодинамічних даних. Аналіз експериментальних результатів дозволив обрати раціональні склади порошкових сумішей та температурно-часові режими для процесу хромосиліціювання. Визначити основні хімічні реакції, знайти спосіб впливу на окремі стадії масопереносу і його направленість при комплексному насиченні вуглецевих сталей силіцієм та хромом можливо за допомогою термодинамічного моделювання з використанням програмних комплексів «АСТРА» та «HSC Chemistry 5.0» з базою термодинамічних даних [29, 132, 133]. Розрахунки величини зміни термодинамічного потенціалу по формулі:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \cdot \Delta S^0_T, \quad (2.1)$$

де ΔG^0_T - зміна стандартного термодинамічного потенціалу реакцій, кДж/моль;

ΔH^0_T - зміна ентальпії вихідних та кінцевих продуктів реакцій у стандартному стані, кДж/моль;

ΔS^0_T - зміна ентропії вихідних та кінцевих продуктів реакцій у стандартному стані, кДж/моль · К;

T - температура. К

Зміну термодинамічного потенціалу реакцій розраховували на одну молекулу хрому при температурах 298; 500; 1000 К.

2.3 Випробувальні середовища

Корозійні та електрохімічні дослідження проводили у технічній (водопровідній) воді, у 10% соди, у 5, 10, 15% розчинах сульфатної, хлоридної, 5, 10, 15 % розчинах оцтової кислоти, у 5, 10, 20% розчинах

нітратної кислоти, а також у 3% розчині хлориду натрію. Вибір таких агресивних середовищ обумовлений їхнім широким використанням у хімічній промисловості та необхідністю розробки ефективних способів їхнього протикорозійного захисту [3,126]. Для приготування розчинів використовували реактиви класифікації «х.ч».

В якості інгібіторів корозії сталей і сталей з хромосиліцидними покриттями досліджували неорганічні речовини (поліфосфат натрію, роданід амонію) та добавки – окиснювачі (молібдат натрію, молібдат амонію), які відомі як ефективні інгібітори корозії сталі в нейтральних середовищах [124-126].

2.4 Дослідження жаростійкості

Жаростійкість хромосиліцидних покриттів досліджували термогравіметричним методом з неперервною фіксацією зміни маси зразків до температури 1000 °С протягом однієї години в атмосфері повітря на установці "Дериватограф Q-1500D" [134]. Цей метод базується на порівнянні термічних властивостей досліджених покриттів та інертного матеріалу, в якості якого використовували оксид алюмінію Al_2O_3 . В процесі термогравіметричного аналізу при температурі нагріву до 1000 °С одночасно відбувається фіксування чотирьох параметрів: зміна ентальпії (крива ДТА), зміна маси (крива ТГ), швидкість зміни маси (крива ДТГ), зміна температури (крива Т).

Кінетику окиснення зразків зі сталей та сталей з покриттями визначали за зміною маси впродовж 1-6 годин в атмосфері повітря при температурах 700 - 1000 °С. Зразки, попередньо знежирювали 96 % розчином етилового спирту, зважували на аналітичних вагах марки АДВ–200, які контролюють зміну маси до п'ятого знаку, та розташовували в алундових тиглях. Похибка експерименту не перевищувала 2-3%

2.5 Корозійні дослідження

2.5.1 Масометричні дослідження

Дослідження корозійної стійкості сталей та сталей з покриттями проводили масометричним методом [70, 135]. Зразки зі сталі, розміром 20×20×2 мм, після чищення від механічних забруднень, іржі і оксидних плівок піддавалися шліфуванню дрібнозернистим папером, а потім знежирювали у розчині (Na_3PO_4 – 50 г·л⁻¹, Na_2CO_3 – 23 г·л⁻¹, NaOH – 13 г·л⁻¹, Na_2SiO_3 – 4 г·л⁻¹ при температурі 70 °С) та ретельно промивали водопровідною водою. Зразки з дифузійними покриттями, розміром 20×20×2 мм, знежирювали у етиловому спирті. Для проведення випробувань використовували зразки без наявних дефектів (сколів, тріщин), які могли б слугувати центрами локальних корозійних руйнувань. Після знежирення зразки промивали у гарячій та холодній дистильованій воді, висушували та зважували на аналітичних терезах з точністю до 10⁻⁴ г. При масометричних випробуваннях зрази вільно знаходилися на скляних гачках у стаканах з дослідженими розчинами (об'ємом 200 мл). Тривалість корозійних випробувань обирали в залежності від типу матеріалу та складу агресивного середовища. По закінченню випробувань продукти корозії з поверхні зразків видаляли, висушували та зважували на аналітичних терезах з точністю до 10⁻⁴ г. Виходячи із втрат у масі зразків розраховували масометричний показник корозії K_m :

$$K_m = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau}, \quad (2.2)$$

де K_m - масометричний показник корозії, г/(м²·год);

m_1 – маса зразка до корозії, г;

m_2 – маса зразка після корозії, г;

S – площа поверхні зразка, m ;

τ – час корозійних випробувань, годин.

Ефективність захисної дії покриття оцінювали величиною коефіцієнту гальмування (γ_p) та ступенем захисту (Z_p) по формулам [3]:

$$\gamma_{\text{покp.}} = \frac{K_m^c}{K_m^n}, \quad (2.3)$$

$$Z = \left(\frac{K_m^c - K_m^n}{K_m^c} \right) * 100\% = \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) * 100\%, \quad (2.4)$$

де K_m^c і K_m^n – відповідало масометричному показнику швидкості корозії сталі і сталі з покриттям, $g/m^2 \text{ год.}$

2.5.2 Електрохімічні дослідження

Характеристики корозійних процесів досліджували у потенціодинамічному режимі на потенціостаті ПИ 50.1.1 за температури 20 °С. Швидкість зміни потенціалу становила 2 мВ/с [135]. Дослідження проводилися в трьохелектродній комірці, яка складається з робочого електроду, електроду порівняння і допоміжного електроду. Допоміжним електродом слугувала платина. Робоча поверхня зразків для електрохімічних досліджень становила $1 \times 1 \text{ см}^2$. В якості робочого електроду використовували зразки зі сталі (20, 40, 45, У8А) та сталі з хромосиліцидними покриттями. Потенціали вимірювали відносно ртутносльфатнозакісного або хлорсрібного електроду порівняння та перераховували у водневу шкалу потенціалів. Побудовані поляризаційні криві в координатах $\lg i - E$ використовували для визначення швидкості корозії та отримання інформації про характер корозійного процесу у досліджуємих електролітах [135]. При

визначенні величин експериментів досліди повторювали 5-7 разів. Обробку результатів проводили методами математичної статистики.

2.6 Триботехнічні дослідження

Дослідження зносостійкості зразків зі сталі та сталі з покриттями в умовах тертя без змащувального матеріалу по масометричним показникам виконували на машині терті МТ-68М (рис. 2.3)[27, 29].

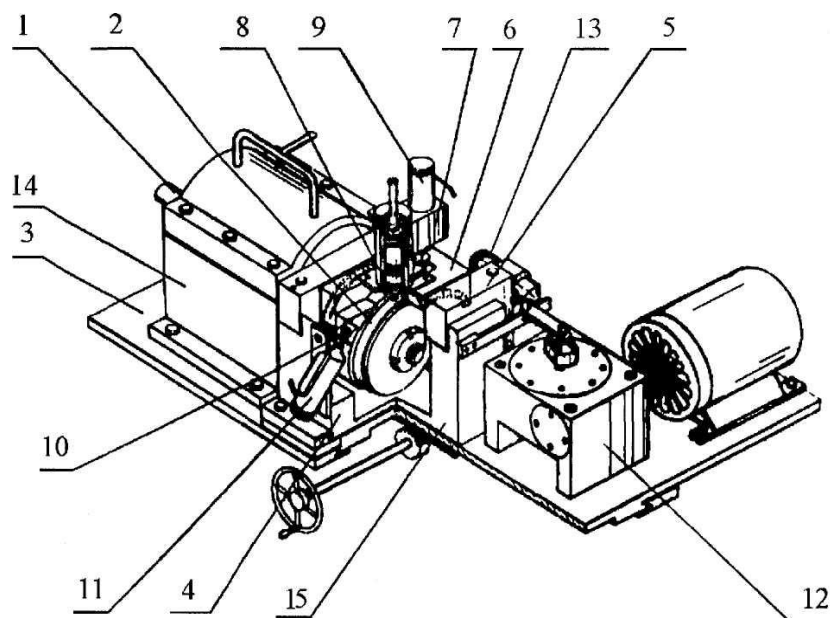


Рисунок 2.3 – Схема вузла тертя машини МТ – 68 [27]

1-вал	7- навантажувальний пристрій	10 - пружина
2-контртіло		12 - черв'ячний редуктор
3-супорт	8- цанговий затискач	14 – опори шпінделя
4, 5 - направляючі	9, 11, 13 - індуктивні датчики виміру сумарного лінійного зношення пари тертя	15 - рухома каретка
6 -коливальна каретка		

Конструкція машини тертя дозволяє в процесі експерименту одночасно і незалежно фіксувати та вимірювати коефіцієнт тертя по схемі вал – вкладка при навантаженні $P = 0,5$ МПа та швидкості ковзання $V = 10$ м/с. Матеріалом контртіла слугувала сталь 65Г (загартована та відпущена, твердість - HRC 55), досліджуваним матеріалом – зразки зі сталі 45 та сталі 45 з покриттями. Знос оцінювали за зміною маси попередньо притертих зразків, в процесі тертя, а також за зміною розмірів лунки в контактній зоні. Останній варіант випробувань дозволяє оцінити руйнування при контактній взаємодії композиції основа-покриття-контртіло [27, 29, 58, 136]. Така випробувальна схема моделює реальну триботехнічну систему.

Зносостійкість сталі і сталі з покриттями *в умовах абразивного зношування* визначали на установці та за методикою, розробленій на кафедрі металознавства та термічної обробки НТУУ «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» [27, 29]. Суть застосованої методики визначення зносостійкості полягає в тому, що циліндричні зразки без покриттів та після різних видів обробки поверхні здійснювали обертання навколо своєї осі і по колу в середовищі з абразивом. В якості абразиву використовували карбід бору з розміром часточок 150 мкм та мікротвердістю 42 ГПа.

Зносостійкість сталі та сталі з покриттями оцінювали за втратою маси попередньо притертих зразків за формулою:

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (2.5)$$

де Δm – зміна маси, г;

S – площа поверхні зразка, м²;

τ – тривалість випробувань, $\tau = 0,15-0,25$ годин.

2.7 Фазовий рентгеноструктурний аналіз

Для знаходження фазового складу отриманих дифузійних шарі застосовували дифрактометричний метод рентгеноструктурного аналізу [137, 138]. Рентгеноструктурний аналіз зразків з покриттями проводили на установці ДРОН УМ-1 в мідному монохроматизованому випромінюванні у монохроматичному CuK_{α} - випромінюванні. Дифрактометр призначений для проведення різноманітних рентгенографічних досліджень полікристалічних зразків та монокристалів. Дифрактограми від поверхні зразків знімали у інтервалі кутів $2\theta=20-65^{\circ}$ методом пошагового сканування. Шаг сканування складав $0,05^{\circ}$, час експозиції у точці – 5 с. Дифракційні максимуми реєстрували як від поверхні вихідних зразків з покриттями, так і від поверхні зразків після послідовного зняття шляхом шліфування шару покриття товщиною 5 мкм, товщину якого контролювали за допомогою прибору ПМТ-3. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням пакету прикладних програм Power_cell.2.3 для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових [137].

2.8 Мікрорентгеноспектральний аналіз

Дослідження проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа - мікроаналізатора марки «Camebax SX50» при прискороеній напрузі 20 кВ, силі стуму 18 мА, діаметрі зонда $1 \cdot 10^{-6}$ м, з точністю до 1% та чутливістю 0,01 % [138].

2.9 Мікроструктурний та дюрOMETричний аналізи

Вимірювання мікротвердості та уточнення товщини дифузійного шару,

а також його окремих фаз, проводили на пристрої ПМТ-3, МНТ-10 при навантаженні 0,2-0,5 Н, Microhardness Tester ZEISS, Axioplan 2 не менш, ніж в 20 полях зору [139, 140, 141]. Точність вимірювання мікротвердості складала ± 500 МПа. Значення мікротвердості визначали за формулою:

$$H_{\mu}^i = 1854,4 \frac{P}{d^2}, \quad (2.6)$$

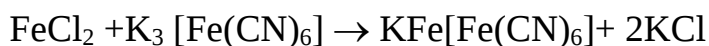
де P – навантаження, г,

d – діагональ відбитку, 10 мкм.

Для виявлення в мікроструктурі хромосиліцидних покриттів карбідів хрому в якості травника використовували реактив «Мураками» ($K_3Fe_3(CN)_6$ - 10 г, КОН - 10 г, вода - 50 мл) [139, 140]. Мікроструктурні дослідження проводили на мікроскопі Neophot 7 ZEISS Axio observer.A1m та NEOPHOT-21 в інтервалі збільшень 50-1000 разів в світлому та темному полях.

2.10 Визначення поруватості

Наскрізну поруватість хромосиліцидних покриттів визначали за методикою, яка полягає в наступному: знежирені в етиловому спирті зразки з покриттями притискали до фільтровального паперу, попередньо зануреного в спеціальному реактиві наступного складу: 60 мг/л хлористого натрію, 10 мг/л червоної кров'яної солі. За реакцією:



Турибулова синь

візуально оцінювали стан покриття та фіксували наявність синіх точок турибулевої солі на фільтрувальному папері. Час витримки у рочзині складав – 10 хвилин. Мікропоруватість оцінювали за кількістю відбитків пор на 1,0 см² поверхні покриття [28, 29].

2.11 Статистична обробка експериментальних даних

Помилки експерименту можна розділити на два види - систематичні та випадкові. Випадкові помилки завжди є присутніми в експерименті та являються причинами розкиду повторних вимірювань. Збільшуючи кількість вимірювань та знаходячи середнє арифметичне результатів, ми будемо отримувати величину, яка буде все ближчою до істинного значення. В роботі при визначенні величин результату експерименту досліди повторювали 5-6 разів. Випадкові помилки обчислювали за допомогою математичної статистики. Статистичну обробку результатів експериментальних досліджень проводили за допомогою програмних пакетів Microsoft Office 2010 (Microsoft Excel).

Для визначення випадкових помилок в експериментах (масометричні випробування, вимірювання мікротвердості тощо) розраховували показник σ_m за формулою Пітерса [142]:

$$\sigma_m = \frac{5}{4} \cdot \frac{r}{(n-1)^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.6)$$

де σ_m – середньоквадратична помилка середньої величини;

n – кількість вимірювань;

r – середнє значення суми залишків без урахування їх знаку.

РОЗДІЛ 3

ФОРМУВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ ЗА УЧАСТЮ ХРОМУ ТА СИЛІЦІЮ НА ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЯХ

3.1 Фізико – хімічні умови процесу дифузійного насичення хромом та силіцієм в середовищі хлору

Визначити основні хімічні реакції, знайти спосіб впливу на окремі стадії масопереносу і його направленість при комплексному насиченні вуглецевих сталей силіцієм та хромом можливо було за допомогою термодинамічного моделювання з використанням програм «АСТРА» та «HSC Chemistry 5.0» з базою термодинамічних даних [28, 29]. В роботі були проведені розрахунки величини зміни термодинамічного потенціалу по формулі: $\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \Delta S^0_T$. Зміну термодинамічного потенціалу реакцій розраховували на одну молекулу хрому при температурах 298; 500; 1000 і 1500 К. При розрахунках використовували значення величин ΔH^0_{298} и ΔS^0_{298} , які приведені у роботах [143-148]. Нанесення хромосиліцидних покриттів пов'язано з масообміном між металом та газовим середовищем, який утворюється у реакційному просторі камери, де в якості активатору процесу застосовують чотирихлористий вуглець. При цьому в системі, яка об'єднує газову фазу та сталь, відбуваються певні хімічні реакції, які можуть протікати як послідовно, так і одночасно. Це може по-різному впливати на протікання процесу масообміну, тобто, на весь процес нанесення покриттів. Особливе значення для протікання масообміну має перехід дифундуючих елементів з утвореної у реакційному просторі активної газової фази в глибину сталі.

При прийнятих умовах ведення процесу хромосиліціювання сталей з використанням в якості вихідних реагентів порошки хрому, феросиліцію та

чотирьохлористого вуглецю можна припустити протікання наступних основних стадій масообміну:

- утворення хлоридів силіцію та хрому і їх дифузія до поверхні сталі;
- хемосорбція утворених хлоридів хрому та силіцію на поверхню оброблюваної сталі та протікання хімічних реакцій у хемосорбованому стані, які супроводжуються виділенням насичуючих елементів (силіцію та хрому) у атомарному стані, а також виділенням продуктів реакції в газову фазу;
- адсорбція атомів силіцію та хрому на поверхню сталі та подальша їх дифузія вглибину сталі при подальшому утворенні твердих розчинів.

Представлені нами можливі стадії масообміну при хромосиліціюванні сталей повністю узгоджуються з висновками авторів робіт про тристадійний механізм протікання будь-якого виду хіміко-термічної обробки. Саме ці стадії процесу насичення, як відомо [24-28, 61, 67, 68], впливають на кінетику росту дифузійних шарів, їх фазовий склад, структуру та відповідно властивості отриманих покриттів. Процеси масопереносу при силіціюванні та хромосиліціюванні сталей газовим методом детально вивчені у роботах [66, 67, 68]. На думку автора роботи [68] при наявності у реакційному просторі силіцію та хлору в результаті їх взаємодії утворюється хлорид силіцію SiCl_4 , а утворення атомарного силіцію на поверхні сталі відбувається за реакцією обміну:



Представлений механізм виділення силіцію є вкрай спрощеним, і не враховують той факт, що відновлювальні властивості заліза, по відношенню до хлориду силіцію SiCl_4 , дуже слабкі. Крім цього, в роботі [68] показано, що при температурі 1273 К хлорид силіцію SiCl_4 інтенсивно взаємодіє з силіцієм, утворюючи субхлорид силіцію типу SiCl_2 . При цьому, термодинамічно ймовірна можливість протікання реакцій обміну:

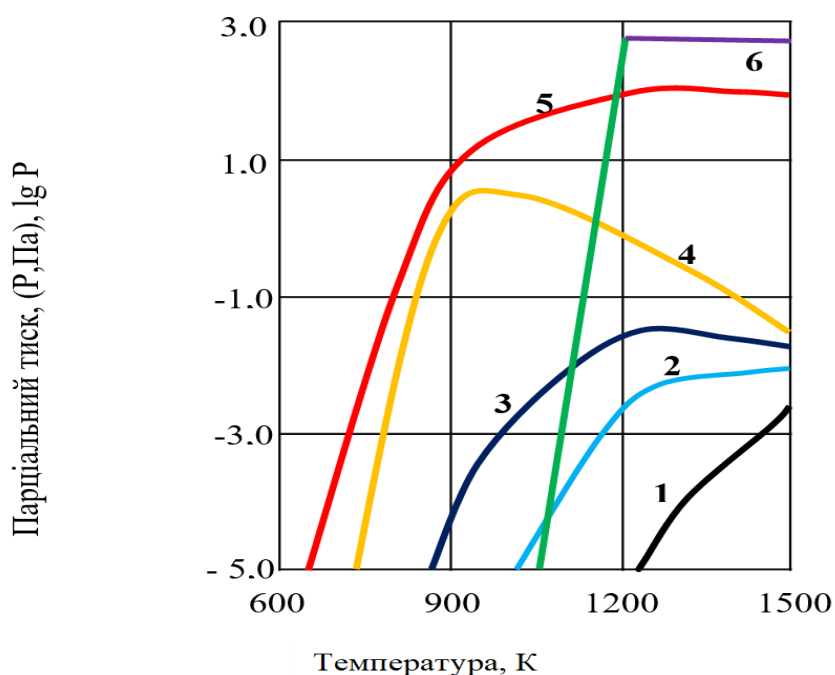


значно вища за реакцію (3.1). На думку авторів роботи [68] при силіціюванні сталей можливо протікання не тільки реакції (3.2), а і реакцій (3.3, 3.4):



Результати нашого дослідження, основані на розрахунку рівноважного складу газової фази по методиці, наведеній у роботах [27, 29], дозволили стверджувати наступне:

- у реакційному просторі при одночасній наявності порошків феросиліцію (силіцію) та газоподібного хлору, що виділяється при дисоціації CCl_4 , який був застосований нами в якості активатора, відбувається взаємодія;
- у складі активної газової фази одночасно утворюються хлориди силіцію різної валентності типу SiCl , SiCl_2 , SiCl_3 , SiCl_4 (рис. 3.1).



1 – SiO , 2- SiCl_2 , 3- SiCl_3 , 4 – SiCl_4 , 5 – SiCl , 6 – Fe_3Si

Рисунок 3.1 – Рівноважний склад системи

$\text{Si} - \text{Cl} - \text{O} - \text{Fe} = 5,0 : 2,0 : 2,0 : 5,0$ (моль), газова фаза

При цьому, максимальну пружність пару у інтервалі температур 600...1500K має субхлорид силіцію типу SiCl. Крім цього, у реакційному просторі утворюються і інші хлориди типу SiCl₂, SiCl₃, SiCl₄ по реакціям:



Оскільки хлориди силіцію нижчої валентності менш стабільні ніж хлориди вищої валентності [68, 69], то при їх взаємодії з хлором у реакційному просторі утворюються хлориди за реакціями:



Одночасно з протіканням реакцій (3.8)...(3.11) у реакційному просторі відбувається взаємодія хлоридів з силіцієм, внаслідок чого утворюються хлориди силіцію нижчої валентності:



Вірогідність протікання наведених реакцій при температурах 298-1000 K доведена методом термодинамічного аналізу (рис.3.2, табл. 3.1). Таким чином встановлено, що в замкненому реакційному просторі при прийнятих умовах ведення процесу відбувається неперервне утворення хлоридів силіцію різної валентності між якими встановлюється рівновага за реакцією:



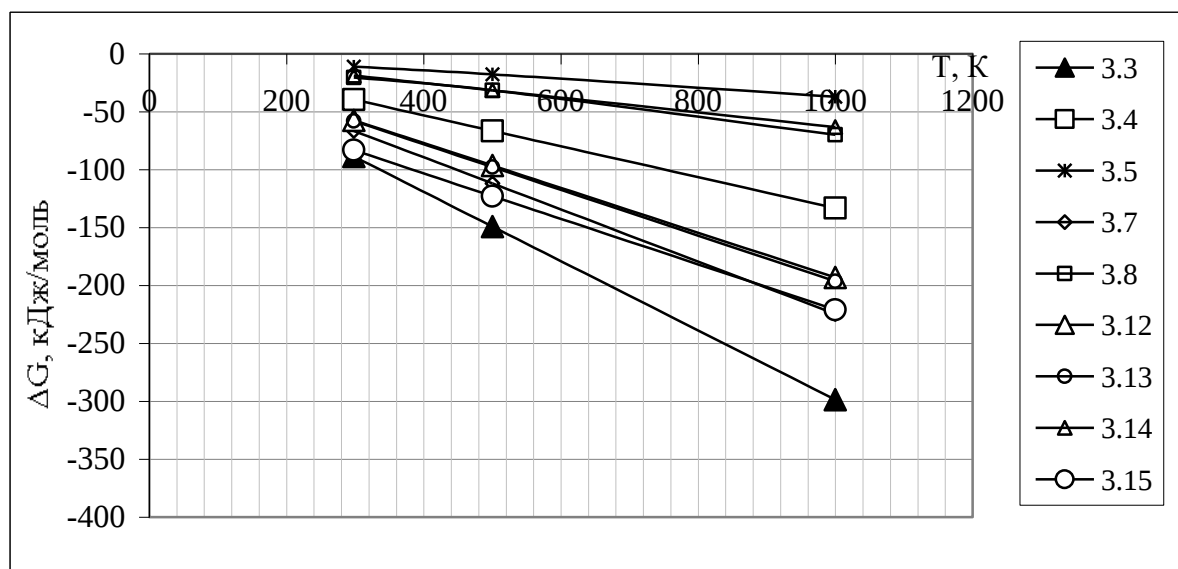


Рисунок 3.2 – Зміна вільної енергії реакції утворення хлоридів силіцію

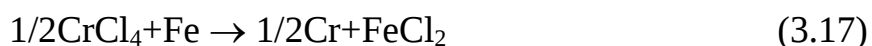
Таблиця 3.1 – Зміна вільної енергії утворення хлоридів силіцію від температури

№ реакції	ΔG при температурах, К		
	298	500	1000
3.1	10,41	17,50	35,04
3.2	50,14	84,26	168,72
3.3	-88,77	-149,16	-298,64
3.4	-39,60	-66,56	-133,26
3.5	-11,16	-17,66	-37,06
3.6	-13,21	-73,21	-378,91
3.7	-66,47	-111,96	-224,56
3.8	-20,54	-31,39	-69,78
3.9	20,82	37,49	75,18
3.10	55,79	93,80	187,88
3.11	7,82	131,49	188,13
3.12	-57,41	-96,45	-193,06
3.13	-58,14	-97,72	-196,35
3.14	-18,80	-31,60	-63,28
3.15	-83,24	-122,91	-221,12

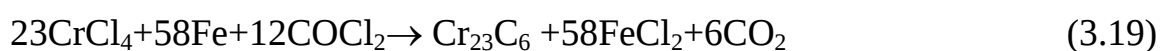
Відомо [68], що змістити рівновагу утворених хлоридів силіцію у бік більшої кількості молей можливо за рахунок застосування зниженого тиску активної газової фази в реакційному просторі. Однак, навіть застосування зниженого тиску, як виявилось, не призводить до суттєвого збільшення кількості молей хлоридів силіцію. Це пов'язано з тим, що ступінь дисоціації чотирьохлористого вуглецю, навіть при високих температурах, вкрай низька і в реакційному просторі, поряд з невеликою кількістю молекулярного хлору, який виділився, утворюються хлориди силіцію. Саме тому до складу вихідних реагентів при використанні в якості активатора CCl_4 доцільно додатково вводити речовини, які містять джерело вуглецю (деревне вугілля, карбюратор, графіт) [27, 29, 55, 57]. Вуглець, який входить до складу цих матеріалів відіграє роль каталізатору при дисоціації CCl_4 та вступає в хімічні реакції, які сприяють збільшенню в активній газовій фазі молекулярного хлору та, отже, і утворенню хлоридів. За даними авторів [27, 55, 57], у присутності вуглецю, навіть за нестачею кисню, введення у реакційний простір чотирьохлористого вуглецю супроводжується виникненням сполуки COCl_2 , ступінь дисоціації якої вже за температури 1073 К складає 100%. Хімізм та термодинаміка процесу хромування сталей докладно вивчені у роботах [23, 26, 27, 57]. В роботах [27, 28] показано, що при використанні в якості вихідних реагентів порошків хрому, його оксидів або карбідів, вуглецевмісних речовин і чотирьохлористого вуглецю при температурах процесу в реакційному просторі безперервно утворюються хлориди хрому різної валентності CrCl_2 , CrCl_3 , CrCl_4 .



За допомогою хлоридів відбувається підвід хрому до сталевій поверхні, що обробляється, і при їх взаємодії з залізом відбувається виділення атомів хрому за реакціями обміну:



На поверхні сталі атоми хрому адсорбуються і надалі дифундують вглиб матриці металу. Оскільки хром є досить сильним карбідоутворювачем, то, на відміну від силіцію (некарбідоутворюючого елементу), він утворює не тільки тверді розчини в залізі, але і карбідні фази типу Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 . Ці карбіди утворюються за рахунок взаємодії атомів хрому з атомами вуглецю, розчиненими в оброблюваній матриці при їх зустрічній дифузії. В роботах [27, 28, 29, 55-57] стверджується, що найбільш термодинамічно ймовірними реакціями карбідутворення, за прийнятими умовами ведення ХТО, є наступні:



Показано [27, 28, 29, 57], що при протіканні реакцій карбідоутворення (3.19, 3.20) термодинамічно ймовірно утворення фази Cr_{23}C_6 набагато вища, ніж фази Cr_7C_3 . При цьому, вірогідність перебігу реакцій карбідоутворення збільшується з підвищенням температури процесу і зменшується при надлишку хрому у складі вихідних реагентів. Таким чином, при хромосиліціюванні сталей до складу вихідних реагентів доцільно одночасно вводити порошки хрому і силіцію (феросиліцію), чотирихлористий вуглець і вуглецевмісні речовини для підвищення ступеня дисоціації CCl_4 .

Теоретичні розрахунки рівноважного складу багатокомпонентних систем за участю хрому, силіцію, вуглецю, заліза, кисню, хлору, які протікають в реакційному просторі при хромосиліціюванні проводили із застосуванням пакету прикладних програм «ASTRA» та «HSC Chemistry 5.0» з базою термодинамічних даних [27, 28, 29, 132, 133]. Це дозволило здійснити пошук рівноважного складу в замкнутій системі з максимумом ентропії $S_{\max}$:
$$S = \sum_i S_i^0 n_i + \sum_k (S_k^0 - k \ln P_k) n_k + \sum_j (S_j^0 - R \ln x_j) n_j - S_{\max}$$

де i, k, j – індекси, які відносяться, відповідно до конденсованої фази, газової фази, компонентам речовин, S^0 – стандартна ентропія, n – кількість молей; x – концентрація сполук, P_k – парціальний тиск.

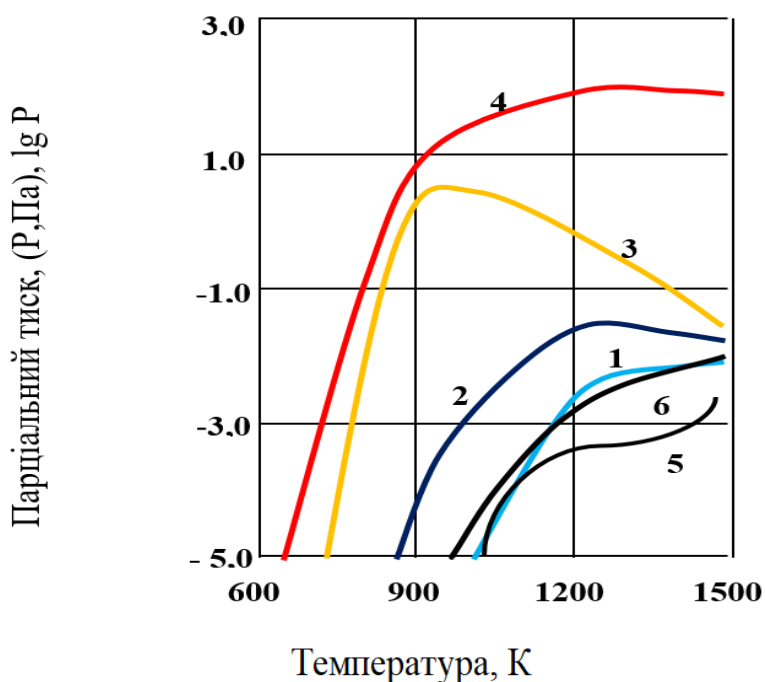
Термодинамічні розрахунки в системах за участю хрому, силіцію, вуглецю, заліза, кисню, хлору проводили в інтервалі температур 100-1200 °С. Склад газової та конденсованої фаз системи Si-Cr-Cl-C наведено у табл. 3.2, рівноважний склад на рис. 3.2 [149-153]. Аналіз термодинамічних даних показав, що при прийнятих умовах насичення в реакційному просторі газової фази в присутності хрому, силіцію, вуглецю можуть утворюватися хлориди силіцію та хлориди хрому різної валентності, які мають різні значення питомої густини та пружності парів. Внаслідок цього у реакційній камері відбувається їх постійна дифузія та взаємне перемішування. При взаємодії вказаних хлоридів із залізом сталі можливі хімічні реакції обміну внаслідок яких на їх поверхні повинні утворюватися атоми силіцію та хрому.

Таблиця 3.2 – Рівноважний склад реакційного середовища при дифузійному хромосиліціюванні [152]

№ системи	Вихідні елементи системи, моль	Склад реакційного середовища	
		Склад газової фази	Склад конденсованої фази
1	Si-Cr-Cl== 2,5:2,5:1,0	SiCl ₄ , SiCl ₃ , SiCl ₂ , SiCl, CrCl, CrCl ₂	CrSi, Cr ₅ Si ₃
2	Si-Cr-Cl= 5,0:2,0:1,0	SiCl ₄ , SiCl ₃ , SiCl ₂ , SiCl, CrCl	CrSi
3	Si-Cr-C-Cl 2,0:5,0:1,0:2,0	SiCl ₄ , SiCl ₃ , SiCl ₂ , SiCl, CrCl ₃ , CrCl ₂	Cr ₇ C ₃ , SiC
4	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 ₇ C ₃ , Cr ₃ Si, Cr ₂ Si ₃
5	Si-Cr-C-Cl= 3,5:5,0:1,0:2,0	SiCl ₄ , SiCl ₃ , SiCl ₂ , SiCl, CrCl ₂ , CrCl ₃	Cr ₇ C ₃ , SiC
6	Si-Cr-C-Cl=1,5:3,5:1,0:2,0	SiCl ₄ , SiCl ₃ , SiCl ₂ , SiCl, CrCl, CrCl ₂	Cr ₃ Si, Cr ₂ Si ₃

*Сполуки у газовій фазі рахували при вмісті не менш, ніж 10^{-5} молей,

тиск в системі становив $10^2 - 10^5$ Па, температура 1200...1400 К



1– SiCl_2 , 2 – SiCl_3 , 3 – SiCl_4 , 4 – SiCl , 5 – CrCl_2 , 6 – CrCl_3

Рисунок 3.3 – Рівноважний склад системи
 $\text{Si-Cr-Cl-C}=3,5:5,0:2,0:1,0$ (моль), газова фаза
 $P = 10^2 \text{ Па}$ [152]

Встановлено, що основними компонентами газової фази в системі Si-Cr-Cl-C є хлориди силіцію, що узгоджується з даними, представленими в роботі [68], а також хлориди хрому. Відсутність у складі газової фази вищого хлориду хрому CrCl_4 пояснюється його перетворенням у інтервалі температур (1200...1400K) за реакцією (3.16) (рис.3.4). Серед конденсованих фаз при хромосиліціюванні в системах 3 і 5 фіксується карбід хрому Cr_7C_3 та карбід силіцію SiC . Зменшення вмісту силіцію в реакційній суміші (система 4, 6) може супроводжуватися появою в конденсованій фазі силіцидів хрому (Cr_3Si , Cr_2Si_3), наявність яких у дифузійних хромосиліцидних покриттях встановлено в роботах В.Похмурського, В. Далісова, В. Голубця, Г. Земскова [64, 65, 66].

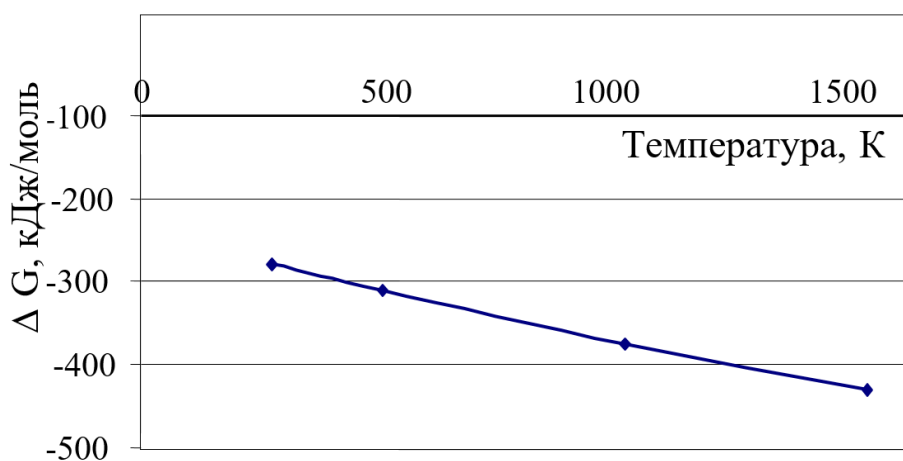


Рисунок 3.4 - Зміна вільної енергії реакції
 $\text{CrCl}_4 + \text{CrCl}_2 \rightarrow 2\text{CrCl}_3$ в залежності від температури

Привертає увагу те, що у складі конденсованої фази у системі Si-Cr-Cl-S, яка визначає можливий склад дифузійного шару, фіксується карбід силіцію SiC – стійка хімічна сполука [149, 152]. Уявити подальше розкладання цієї сполуки на атоми силіцію і вуглецю з подальшою дифузією її вглиб оброблюваного матеріалу практично неможливо. Можна припустити, що методика розрахунку [29], яка використовується нами, фіксує тільки кінцевий продукт (SiC), для формування якого необхідно виділення на поверхні оброблюваних сталей, насамперед атомів силіцію та вуглецю, які надалі може утворювати цю сполуку. Розрахунками показано, що саме поява у складі конденсованої фази карбиду хрому та атомів силіцію може призвести до утворення у дифузійному покритті карбідів хрому, що було підтверджено наступними експериментами. Аналіз отриманих даних дає можливість підійти до розроблення нового способу дифузійного насичення сталей силіцієм та хромом.

3.1.1 Підбір раціонального складу вихідних реагентів при хромосиліціюванні вуглецевих сталей

Склад вихідних реагентів багато в чому визначає будову, структуру, властивості та захисну дію дифузійних покриттів. Одним з основних завдань дослідження було розробка нового складу та способу хромосиліціювання

сталей для підвищення її опірності високотемпературній корозії та корозії у водних агресивних розчинах. Для цього в роботі було визначено:

- основні технологічні параметри (з розрахунку на 1 м² оброблюваної поверхні сталі);
- раціональну кількість та співвідношення порошків хрому і феросиліцію в реакційній суміші, їх загальну вагу, яка витрачається під час проведення ХТО;
- раціональну кількість активатора та температуру введення його у реакційний простір.

Передумовою для вирішення поставлених завдань було проведення аналізу фізико-хімічних умов формування хромосиліцидних покриттів на сталях з літературних джерел [24, 61-66]. Встановлено, що максимальна товщина хромосиліцидних покриттів, при достатній 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 понад 10%мас., супроводжується небажаним зростанням пористості 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) та різким зменшенням товщини карбідної зони аж до її повного зникнення (рис. 3.5, 3.6) [149]. Використання меншої кількості реакційної суміші супроводжується зменшенням товщини карбідної зони шляхом зниження кількості утворених в реакційному просторі хлоридів хрому. Зростання кількості насичуваної суміші у реакційному просторі, понад 60·10⁻³ кг, є небажаним. Це пов'язано з тим, що при неповному використанні суміші вихідних реагентів повторне застосування її є неприйнятним, внаслідок забруднення продуктами хімічних реакцій, які протікають у реакційній камері [148].

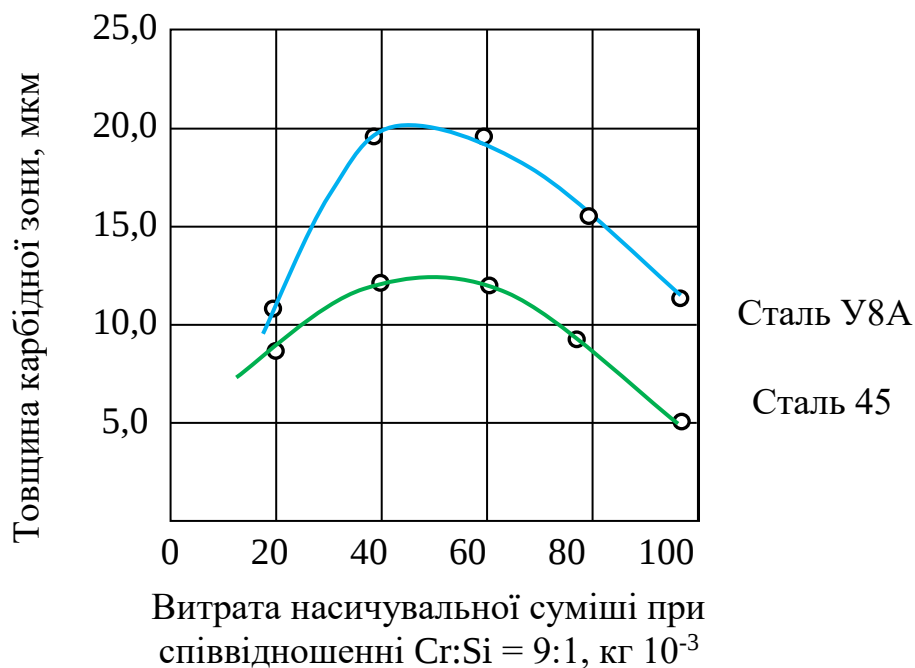


Рисунок 3.5 – Вплив співвідношення хрому та силіцію в складі вихідних реагентів на товщину карбідної зони в хромосиліцидному покритті на вуглецевих сталях (температура насичення 1323К, тривалість насичення 4 годин) [149]

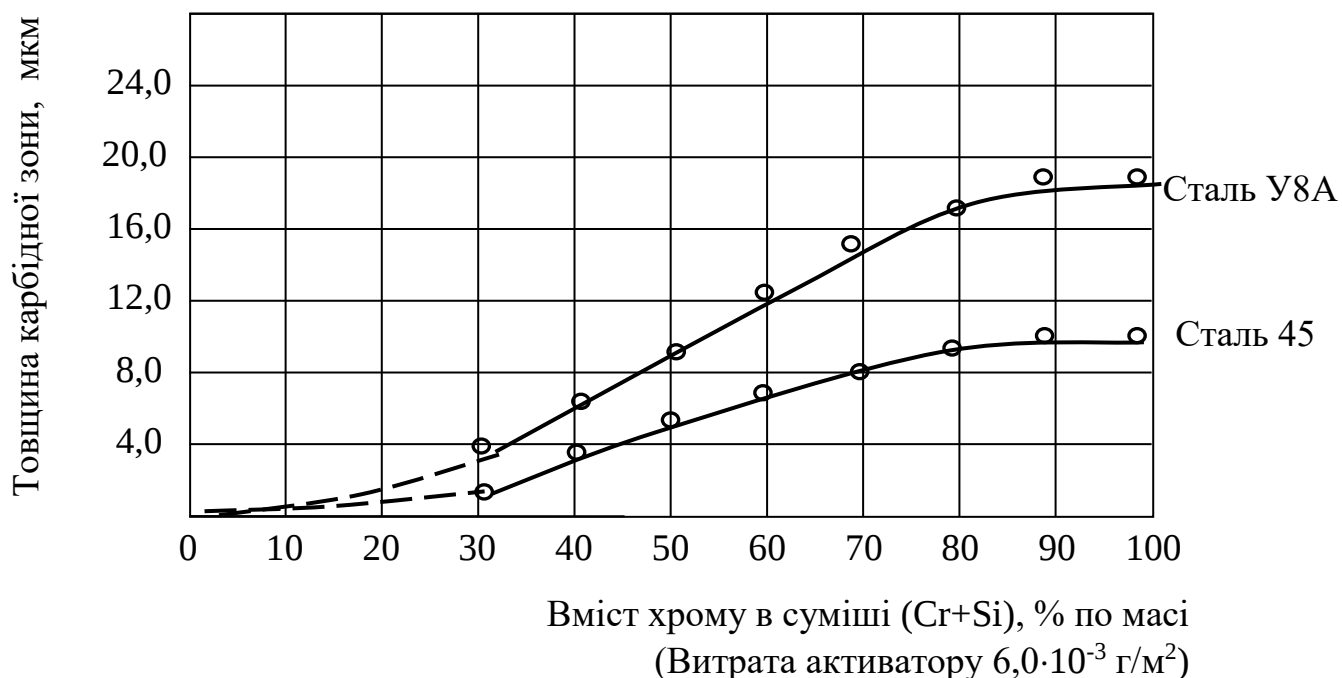


Рисунок 3.6 – Залежність товщини карбідної зони при хромосиліціюванні вуглецевих сталей від витрат вихідних реагентів при співвідношенні Cr:Si=9:1 (температура насичення 1323 К, тривалість насичення 4 годин) [149]

Треба зауважити, що за інших умов проведення процесу ХТО, чим більше вміст вуглецю в оброблюваній сталі, тим вище термодинамічна активність вуглецю в аустеніті, який буде сприяти швидкому зростанню зовнішньої зони на основі карбідів хрому, внаслідок чого менша кількість силіцію буже встигати продифундувати вглиб сталі до утворення суцільного шару карбідної фази. Нами встановлено, також, що збільшення вмісту силіцію понад 10 %мас. призводить до зростанням поруватості зовнішньої карбідної зони покриття з 2 до 3 пор/см², що є небажаним.

Важливим фактором при розробці способу хромосиліціювання сталей було визначення раціональної кількості активатору CCl_4 , який витратиться під час проведення ХТО, і який дозволяє сформувати на поверхні покриття дифузійний шар з карбідів хрому, а також температуру введення CCl_4 в реакційний простір (рис. 3.7, 3.8).

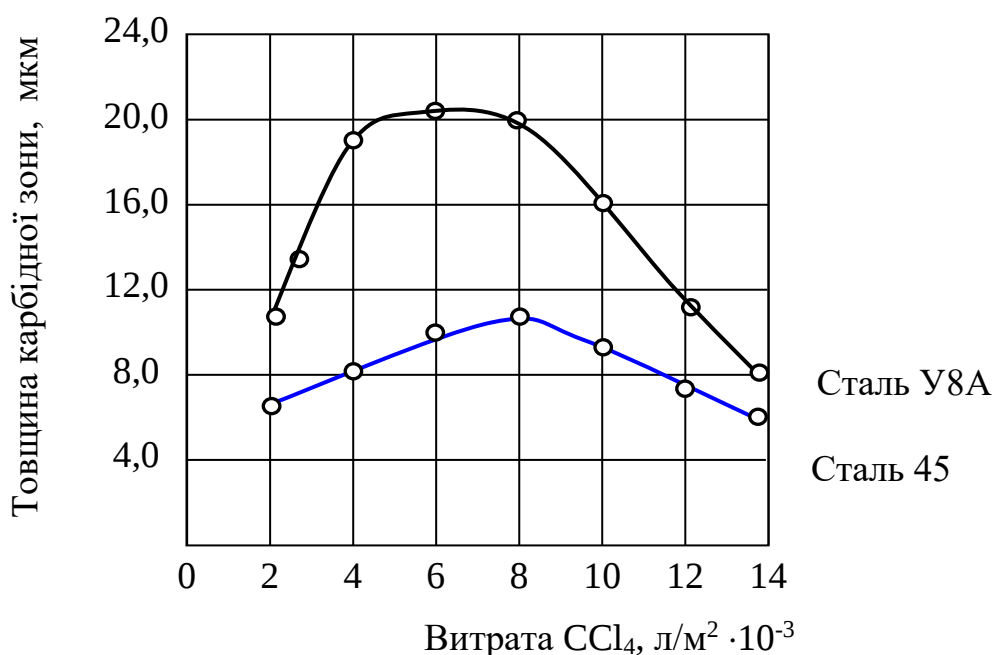


Рисунок 3.7 – Залежність товщини карбідної зони в хромосиліцидному покритті на вуглецевих сталях від витрати активатору (температура насичення 1323К, тривалість насичення 4 години) [149]

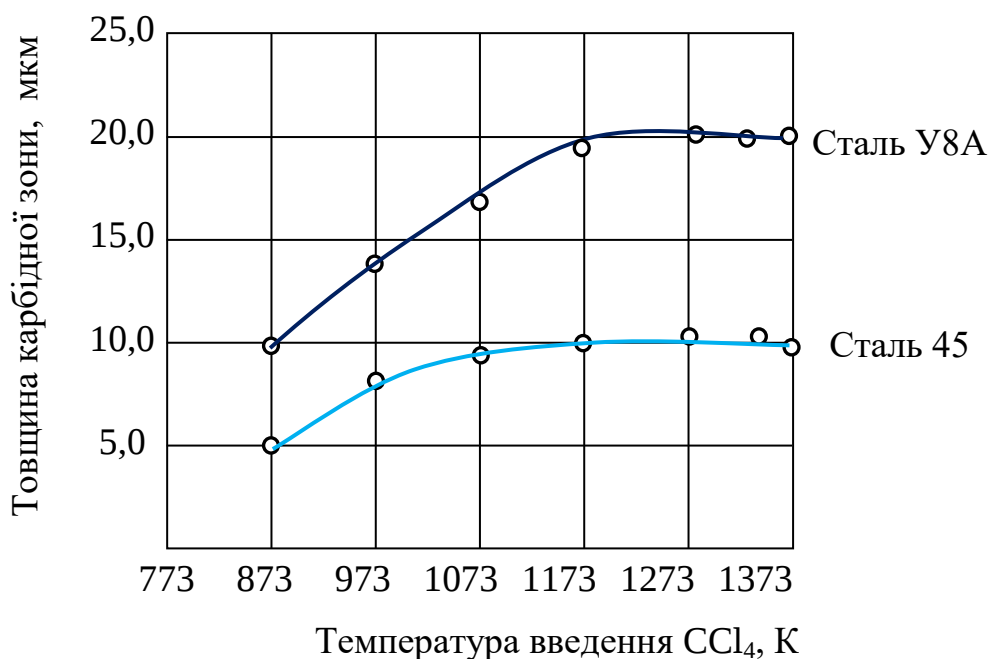


Рисунок 3.8 – Залежність товщини карбідної зони при хромосиліціюванні сталей від температури введення активатора (температура насичення 1323 К, тривалість насичення 4 години) [149]

Показано, що раціональна кількість активатор визначається вмістом вуглецю в сталі та зменшується від $(7,5-8,0) \cdot 10^{-3} \text{ л/м}^3$ – для сталі 45, до $(4,0-4,5) \cdot 10^{-3} \text{ л/м}^3$ – для сталі У8А. Встановлено, що при введенні у реакційний простір CCl_4 меншим за раціональну кількість, товщина карбідного шару не перевищує 5 мкм, що можливо пояснити утворенням невеликої кількості хлоридів в реакційному просторі [27]. В роботі [27] зазначено, що якщо кількість активатору буде перевищувати раціональну, то в реакційному просторі буде виникати надлишкова кількість хлору, який буде призводити до роз'їдання поверхні камери і дифузійного покриття. Раціональною температурою введення чотирехлористого вуглецю в реакційний простір є температура ізотермічної витримки, яка складає 1323 К [149-153]. Контролювати процес насичення сталей силіцієм та хромом є можливим, встановивши залежність між залишковим тиском у реакційному середовищі від тривалості процесу насичення. Нами було встановлено, що з початком протікання хімічних реакцій в реакційному просторі після $\sim 2-3$ с. тиск в

камері різко знижується і складає 3-4 мм. рт. ст. протягом всього процесу насичення (рис.3.9) [149].

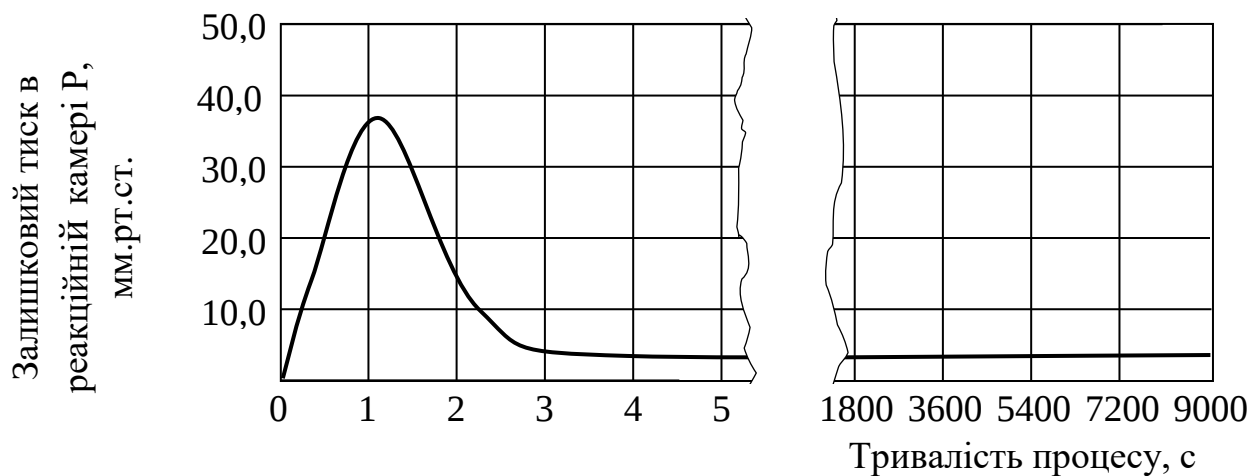


Рисунок 3.9 – Зміна залишкового тиску у реакційному просторі з часом при введенні CCl_4 в реакційну камеру при хромосиліціюванні вуглецевих сталей

На основі проведених розрахунків нами було рекомендовано наступні склади вихідних реагентів і режими насичення сталей силіцієм та хромом (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Раціональні склади вихідних реагентів та технологічні параметри процесу комплексного насичення сталей силіцієм та хромом [149]

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	$(40-60) \cdot 10^{-3}$ кг		В початковий момент введення CCl_4	Протягом всього періоду насичення	
CCl_4	$(4-8) \cdot 10^{-3}$ л/м ²	1323	38-40	3-4	4-6

Проведені нами дослідження узгоджуються з літературними даними [24-26, 61, 63] про те, що у широкому інтервалі кількісного співвідношення порошків силіцію та хрому у складі насичувальної суміші на вуглецевих сталях відбувається формування хромосиліцидних покриттів.

3.2.2 Механізм формування хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях

Проведений нами аналіз фізико-хімічних умов хромосиліцювання сталей (вміст вуглецю від 0,1 до 0,6%) дозволяє запропонувати наступну модель формування дифузійних хромосиліцидних покриттів (рис.3.10) [149].

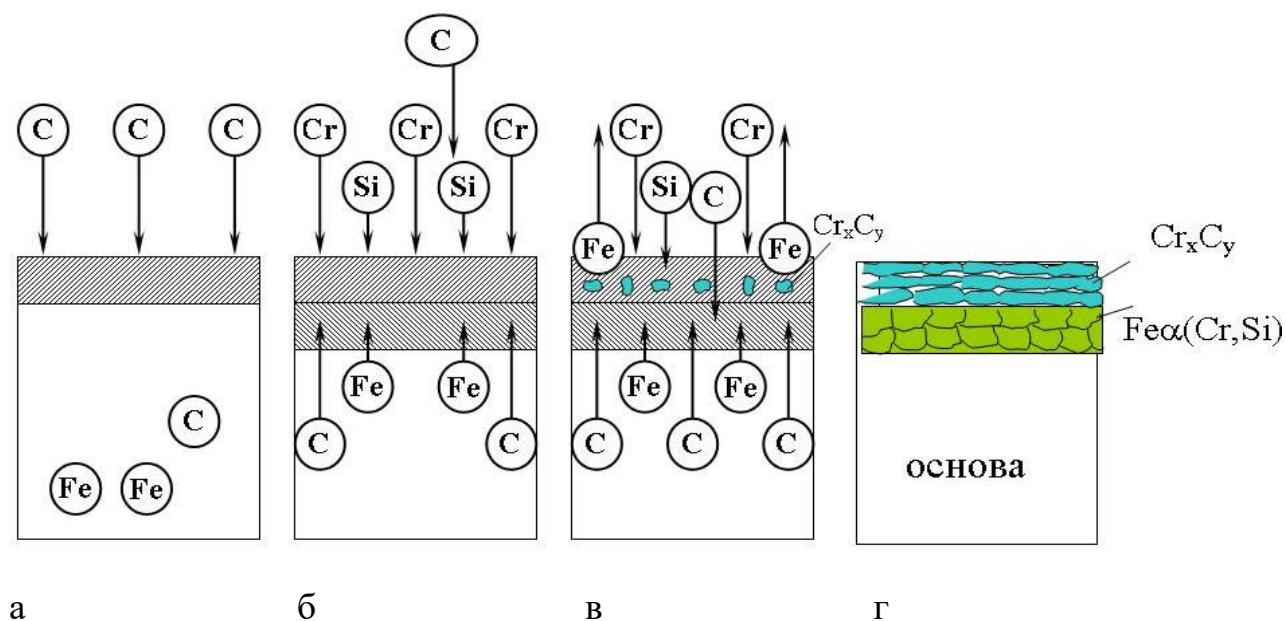


Рисунок 3.10 – Механізм формування дифузійних хромосиліцидних покриттів на сталі 45

На першому етапі (а) протікає збагачення поверхневої зони оброблюваної сталі вуглецем. На другому етапі (б) відбувається адсорбція атомів хрому та силіцію на сталь і утворення в поверхневих зонах оброблюваного матеріалу зародків карбідів хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) з подальшим проникненням атомів хрому та силіцію вглиб основи (в). На останньому етапі (г) відбувається формування дифузійних хромосиліцидних покриттів. При формуванні хромосиліцидних покриттів на поверхні вуглецевих сталей можливе взаємне легування карбідних фаз. Запропонований механізм формування дифузійних покриттів при насиченні сталей хромом та силіцієм було підтверджено за допомогою мікроструктурного, рентгеноструктурного та хімічного аналізів.

3.2 Дослідження фазового складу хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях

Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що фазовий склад отриманих хромосиліцидних покриттів на поверхні вуглецевих сталей різний [149-154]. Встановлено, що на високовуглецевих сталях У8А і У10А дифузійний шар складається з карбідів хрому Cr_{23}C_6 та Cr_7C_3 (рис.3.11).

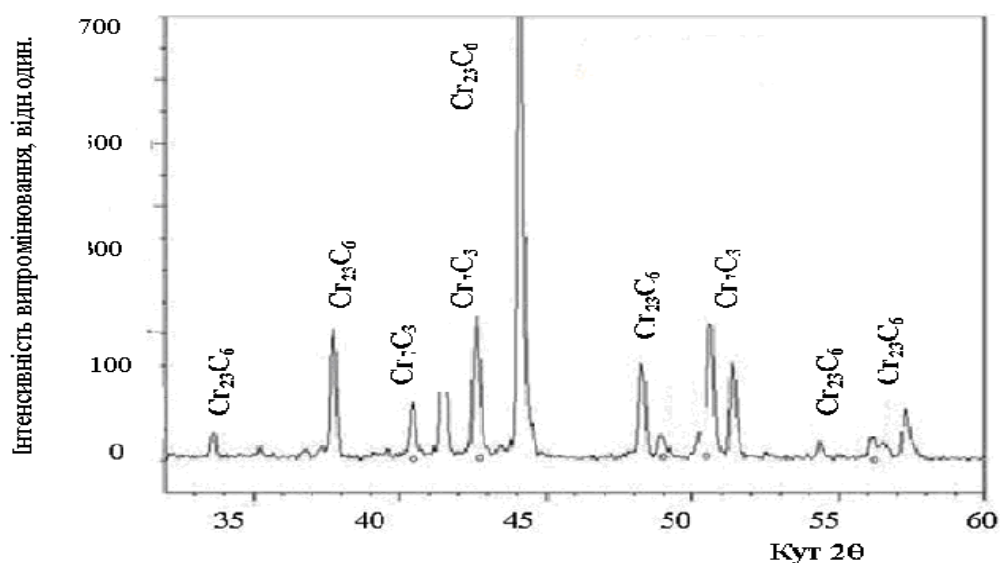


Рисунок 3.11 – Дифрактограма сталі У8А з хромосиліцидним покриттям.

Випромінювання $\text{Cu } K\alpha_1, \lambda=0,1541841$

Зняття шару товщиною 10 мкм супроводжується різким зниженням піків, що належать фазі Cr_{23}C_6 , при одночасному підвищенні інтенсивності максимумів від карбідної фази Cr_7C_3 . При цьому, на глибині до 30 мкм від поверхні кількість карбідних фаз у дифузійному шарі залишається практично однаковою, а після зняття з поверхні додатково 40 мкм шару основною фазою виявляється карбід хрому Cr_7C_3 , а карбід хрому Cr_{23}C_6 практично не реєструється [149-154].

Дифракційні піки, зняті з поверхні хромосиліцидованих сталей 20, 40, 45 після насичення характеризуються наявністю максимумів, що належать

фазі карбіду хрому Cr_{23}C_6 . Після зняття шару покриття товщиною 10 мкм на дифрактограмах, знятих з поверхні хромосиліційованих сталей 20, 40, 45 фіксуються, крім максимумів від карбідних фаз Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , піки, що належать ОЦК гратці α -заліза (рис. 3.12, 3.13).

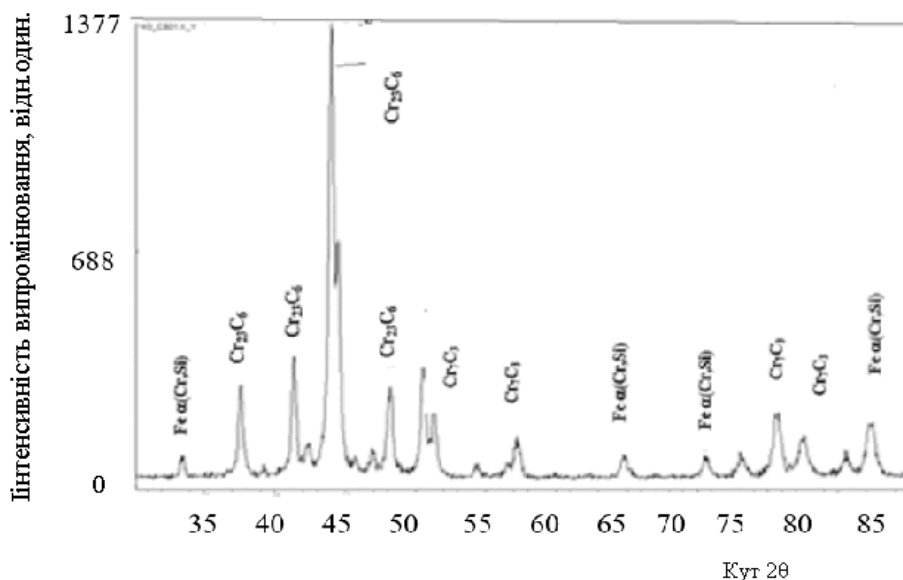


Рисунок 3.12 – Дифрактограма сталі 20 з хромосиліцидним покриттям (знято 10 мкм). Випромінювання $\text{Cu } K\alpha_1$, $\lambda=0,1541841$

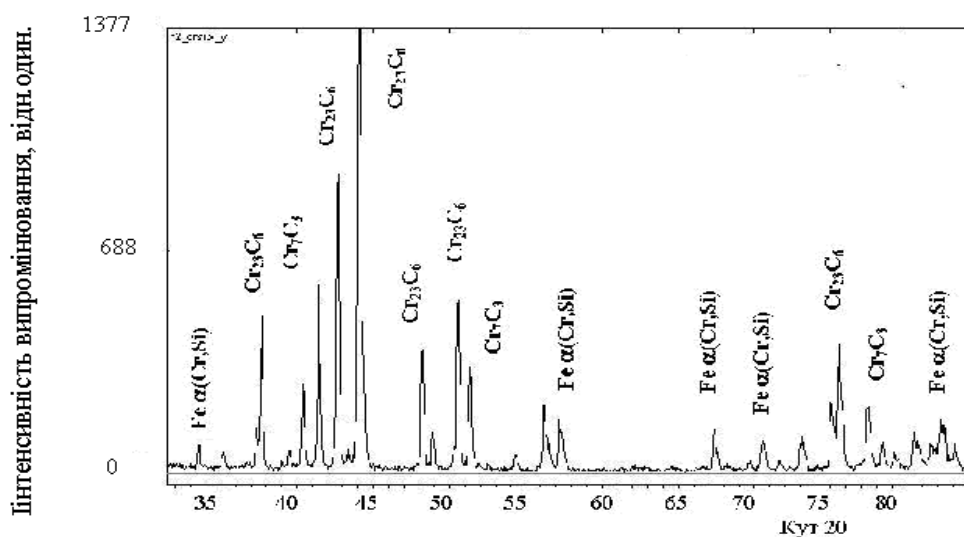


Рисунок 3.13 – Дифрактограма сталі 45 з хромосиліцидним покриттям (знято 10 мкм). Випромінювання $\text{Cu } K\alpha_1$, $\lambda=0,1541841$ [158]

Подальше зняття шару покриття (20 мкм) на цих сталях супроводжується посиленням інтерференційних максимумів, що належать

твердому розчину хрому та силіцію в α - залізі і поступовому зникненню піків, які належать карбїду хрому Cr_{23}C_6 . Слід зазначити, що після зняття шару покриття на сталі 45 товщиною 20 мкм на дифрактограмах виявляються слабкі відбиття, які характерні для карбїду хрому Cr_7C_3 [149, 151]. Встановлено, що період кристалічної ґратки фази Cr_{23}C_6 , яка утворюється безпосередньо на поверхні хромосиліцидних покриттів, дорівнює $a=1,0627$ нм (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Фазовий склад та періоди кристалічної ґратки хромосиліцидного покриття на сталі 45

Товщина знятого шару, мкм	Фазовий склад покриття	Параметри кристалічної ґратки, 10^{-9} м	
		Експериментальні	Теоретичні[148]
0	Cr_{23}C_6	$a=1,0627$	$a=1,0659$
10	Cr_{23}C_6	$a=1,0642$	$a=1,0623$
20	Cr_{23}C_6 Cr_7C_3	$a=0,6999$ $b=1,2185$ $c=0,4514$	$a=0,7015$ $b=1,2153$ $c=0,4532$
50	$\text{Fe}\alpha(\text{Cr},\text{Si})$	$a=0,2866$	$a=0,2932$
100	$\text{Fe}\alpha(\text{Cr},\text{Si})$	$a=0,2869$	$a=0,2921$

Ця величина значно менша від відповідного табличного значення періоду ґратки для стехіометричного карбїду Cr_{23}C_6 ($a=1,0659$ нм) [27], що може свідчити про можливе заміщення в кубічній ґратці карбїду хрому Cr_{23}C_6 частинами атомами хрому іншими атомами. При цьому, значення періоду ґратки цього карбїду по товщині покриття безперервно збільшується. Так, на відстані від поверхні до 10 мкм значення періоду ґратки карбїду хрому Cr_{23}C_6 дорівнює $a=1,0642$ нм. Зміну цього параметру можна пояснити з можливим розчиненням у структурі карбїду хрому Cr_{23}C_6 атомів з великим атомним радіусом, наприклад, атомів силіцію ($c=0,140$ нм), який більший,

ніж у атому хрому ($c=0,125$ нм) та заліза ($0,117$ нм). Значення періодів ромбічної ґратки карбіду хрому Cr_7C_3 по всій товщині хромосиліцидних покриттів отриманих на високовуглецевих сталях У8А, У10А практично не змінюється і становить: $a=0,6999$ нм, $b=1,2185$ нм, $c=0,4514$ нм. Однак ці величини, також, менші за відповідні значення періодів ґратки для стехіометричного карбіду хрому Cr_7C_3 ($a=0,7014$ нм, $b=1,2153$ нм, $c=0,4532$ нм) [27]. Ймовірно, це пов'язано з можливим розчиненням атомів заліза в карбіді хрому Cr_7C_3 . Період кристалічної ґратки фази $\text{Fe}\alpha(\text{Cr},\text{Si})$ по товщині покриття істотно не змінюється і знаходиться в межах від $a=0,2866$ нм (на глибині 25 мкм) до $a=0,2869$ нм (на глибині 50 мкм).

Достовірність інтерпретації результатів рентгеноструктурного аналізу, щодо фазового складу покриттів, підтверджено характером розподілу елементів за товщиною покриття, результатами металографічних та дюрOMETричних досліджень.

3.3 Дослідження структури, хімічного складу та мікротвердості хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях

Встановлено, що при комплексному насиченні сталей силіцієм і хромом спостерігається взаємне легування фаз у покритті. Було визначено, що за прийнятих умов нанесення хромосиліцидних покриттів (температура процесу 1273К, тривалість насичення 4 - 6 годин) на поверхні вуглецевих сталей 20, 40, 45, У8А, У10А формується дифузійний шар загальною товщиною 90 - 120 мкм, відповідно [149-154].

Результатами металографічних досліджень було підтверджено, що на поверхні хромосиліцидних покриттів після травлення реактивом Мураками з подальшим травленням 3%-м розчином нітратної кислоти в етиловому спирті, металографічно виявляється зона карбідів хрому у вигляді світлої смуги та досить чітко проявляється межа поділу між фазами на основі карбіду хрому Cr_7C_3 та $\text{Fe}\alpha(\text{Si},\text{Cr})$ (рис. 3.14).

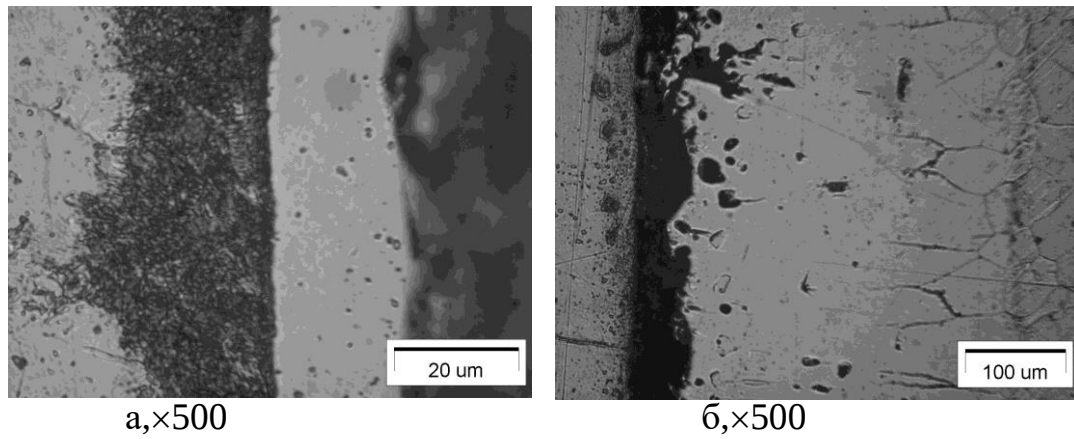


Рисунок 3.14 – Мікроструктури хромосиліцидного покриття на сталі 45 (а) і сталі 20 (б) [154]

Треба зауважити, що при хромосиліціюванні високовуглецевих сталей (У8А, У10А) широкої зони твердого розчину хрому та силіцію в α -залізі не фіксується і дифузійний шар складається тільки з карбідів хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3). Характерні мікроструктури хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях наведено на рис.3.15, 3.16.

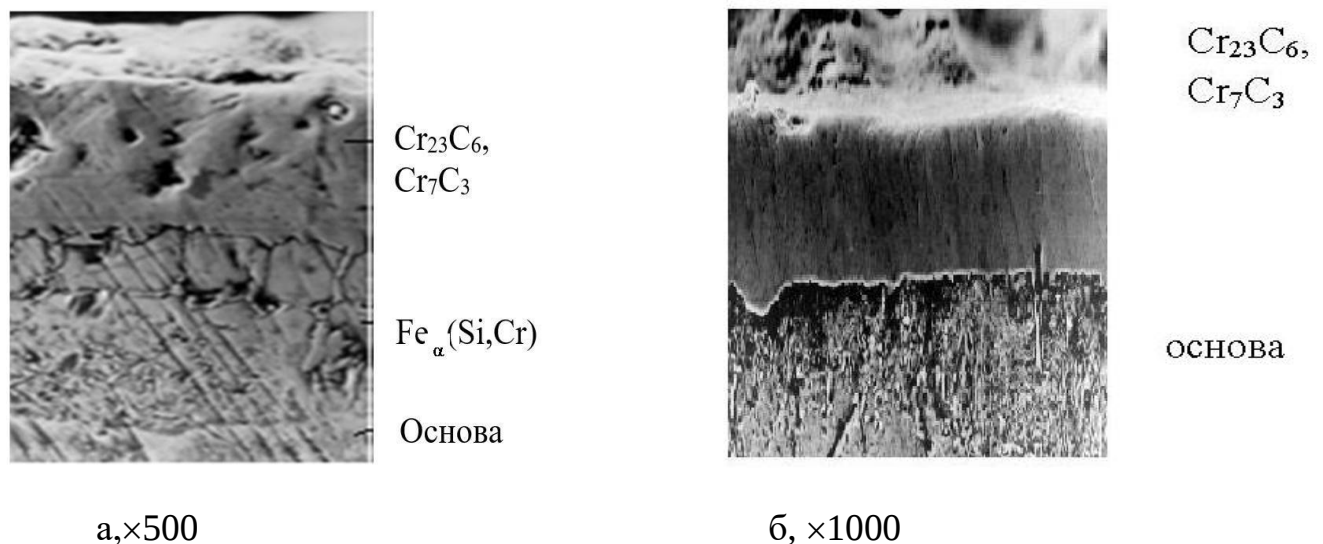


Рисунок 3.15 – Мікроструктура хромосиліцидного покриття на сталі 45 (а) і на сталі У8А(б) [149]

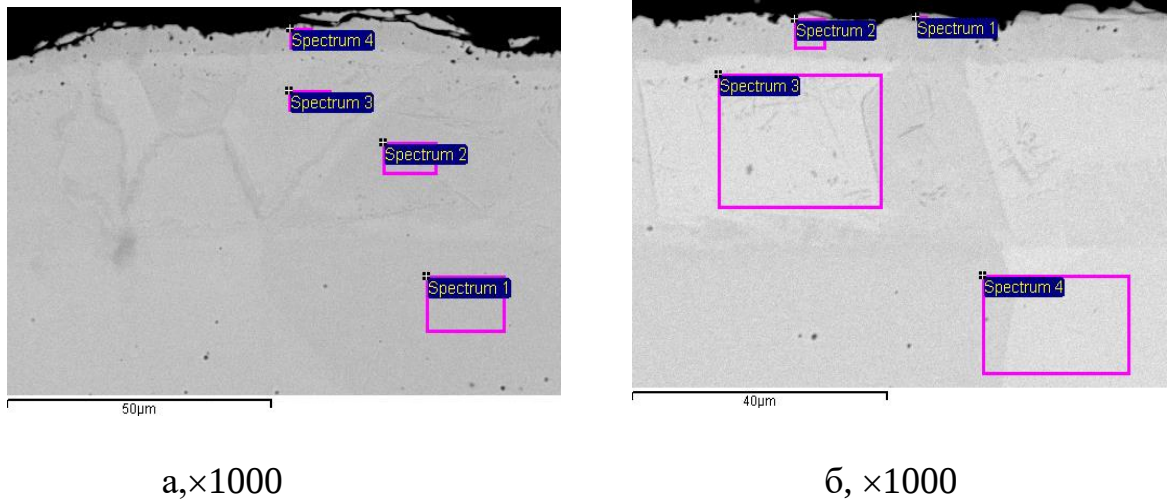


Рисунок 3.16 – Мікроструктура хросиліцидного покриття на сталі 40 (а) та сталі 20 (б). Електронний мікроскоп

Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що у зовнішній зоні покриття, на основі карбіду хрому Cr_{23}C_6 , міститься до 52,87 ат.% хрому, крім того, в ній розчиняється невелика кількість силіцію (до 0,15ат.%). При переході межі поділу карбіди хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) - твердий розчин хрому на силіцію в α -залізі спостерігається різке зменшення концентрації хрому. Вміст силіцію, навпаки, зростає від внутрішньої до зовнішньої межі покриття (від 0,15 до 8,24 ат.%) (рис. 3.17) [150, 151, 153]. При хромосиліціюванні сталі 20 у зовнішній зоні покриття вміст хрому складає 71,14-71,99 ат. % та знижується до 15,56-16,06 ат.% (табл. 3.5, 3.6, 3.7).

Таблиця 3.5 – Фазовий склад та вміст елементів в хромосиліцидних покриттях на різних сталях

Марка сталі	Фазовий склад дифузійного шару	Вміст елементів, %ат.			
		Cr, %ат.	Si, %ат.	Fe, %ат.	C, %ат.
Сталь 20	Зовнішня зона (Cr_{23}C_6)	71,99	0,15	2,97	24,89

	Cr_{23}C_6 Cr_7C_3	69,41	0,26	3,36	26,97
	Внутрішня зона (тв. р-н Si і Cr у α -Fe)	15,45	4,35	72,96	7,24
Сталь 45	Зовнішня зона (Cr_{23}C_6)	52,64	0,15	16,82	30,39
	Внутрішня зона (тв. р-н Si і Cr у α -Fe)	8,84	7,12	80,64	3,40
		7,47	8,24	82,56	1,73
Сталь У8А	Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3	64,60	0,24	5,93	29,23
		51,64	0,15	16,99	31,22
		43,66	0,00	23,24	33,03

Таблиця 3.6 – Вміст елементів у хромосиліцидному покритті на сталі 40

Точка виміру	Шар покриття	C, ат.%	Si, ат.%	Cr, ат.%	Fe, ат.%
Спектр 1	Cr_{23}C_6	25,74	0,18	70,14	3,94
Спектр 2	Cr_{23}C_6 Cr_7C_3	25,13	0,30	68,96	5,61
Спектр 3	$\text{Fe}\alpha$ (Cr, Si)	12,45	7,15	7,06	73,34
Спектр 4	$\text{Fe}\alpha$ (Cr, Si)	10,22	8,16	8,95	72,67

Таблиця 3.7 – Вміст елементів у хромосиліцидному покритті на сталі 20

Точка виміру	Шар покриття	C, ат.%	Si, ат.%	Cr, ат.%	Fe, ат.%
Спектр 1	Cr_{23}C_6	25,74	0,15	71,14	2,97
Спектр 2	Cr_{23}C_6 Cr_7C_3	25,13	0,26	69,96	4,65
Спектр 3	$\text{Fe}\alpha$ (Cr, Si)	12,45	2,95	16,06	68,54
Спектр 4	$\text{Fe}\alpha$ (Cr, Si)	10,22	4,65	14,95	70,18

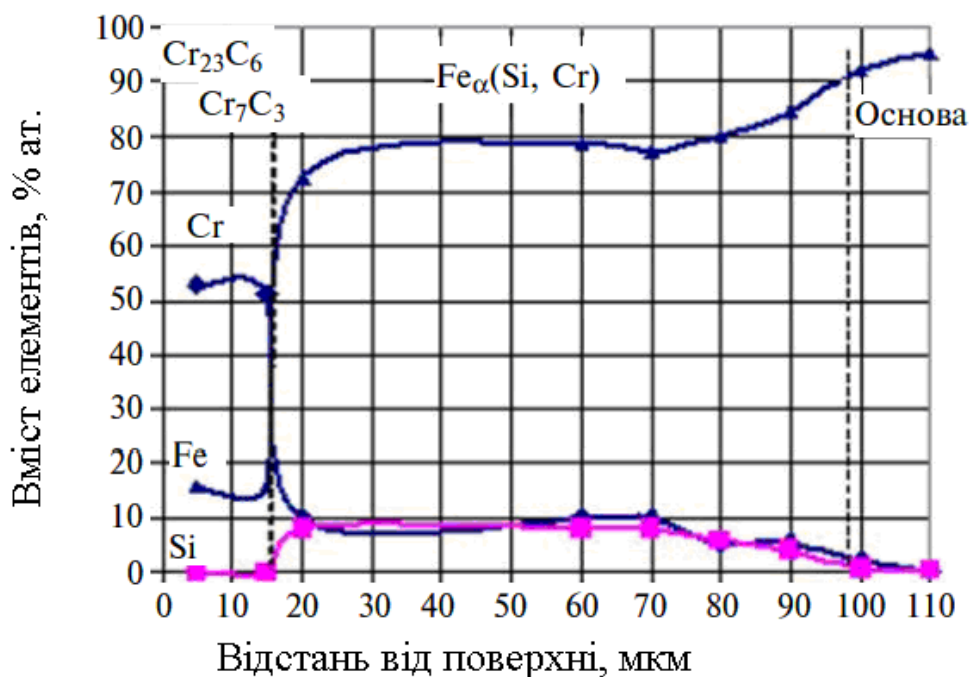


Рисунок 3.17 – Розподіл елементів (Fe, Cr, Si) по перерізу дифузійного шару на сталі 45 з дифузійним покриттям на основі хрому та силіцію

В зоні твердого розчину хрому та силіцію в α -залізі спостерігається різке зменшення концентрації хрому. Вміст силіцію при цьому зростає від 0,15 ат.% до 4,65 ат.% (спектр 4 рис. 3.16). Згідно з даними мікрорентгеноспектрального аналізу дифузійний шар, отриманий при хромосиліціюванні високовуглецевих сталей У8А та У10А, складається тільки з шару на основі карбідів хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 (див. рис. 3.15 б). При цьому, вміст хрому в шарі карбиду хрому Cr_7C_3 складає 89,9 ат.% та поступово знижується до 78,6 ат.%. В отриманій на високовуглецевих сталях карбідній зоні силіцію розчиняється до 0,42 ат.% [149, 150, 151]. Проведені в роботі дослідження показали, що концентрація кисню в дифузійній зоні покриттів не перевищує 0,1% (по масі). Незначна кількість кисню в покриттях обумовлена технологічними особливостями використаного процесу хіміко - термічної обробки, до яких, у першу чергу можна віднести вакуумування реакційного простору. Крім того, має місце надлишок серед вихідних реагентів порошку перехідних металів, а також наявність у реакційній камері холодильника. Відмінності в хімічному та

фазовому складі хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях, ймовірно, пов'язано з різницею термодинамічної активності вуглецю в аустеніті; з різною швидкістю формування та зростання карбідних фаз. Так, чим більший вміст вуглецю в сталі, тим вища швидкість росту зародків карбідів хрому і менша кількість силіцію встигає протидіювати вглиб дифузійного шару та до матриці. Той факт, що в карбідній зоні покриття, незалежно від вмісту вуглецю в оброблюваній сталі, розчиняється практично однакова кількість силіцію і, ймовірно, це свідчить про граничну розчинність останнього в карбідах хрому за прийнятих температурно-часових умов процесу.

Методом дюрOMETричного аналізу досліджено розподіл мікротвердості за розрізом дифузійного шару на сталі 45 після хромосиліціювання (рис. 3.18) [150, 151, 154].

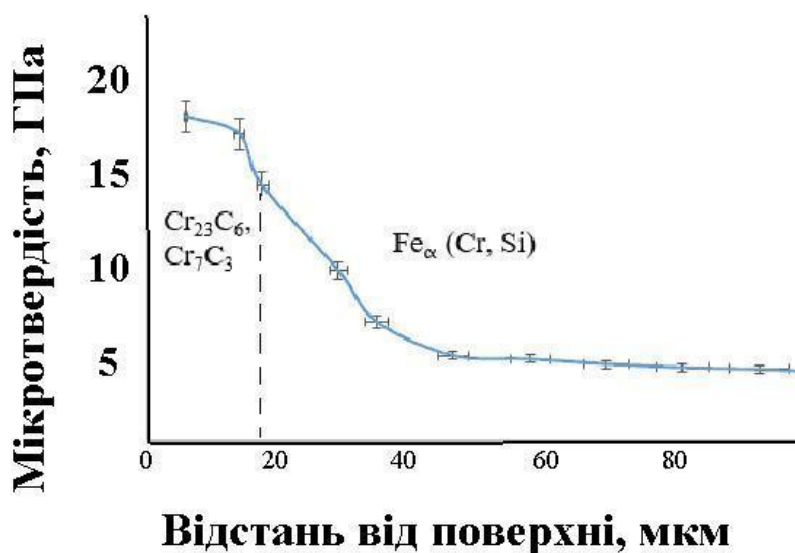


Рисунок 3.18 – Зміна мікротвердості по товщині хромосиліцидного покриття на сталі 45

Проведені дослідження показали, що на поверхні сталі 45 з хромосиліцидним покриттям формується шар з мікротвердістю 19,5 ГПа [149, 150, 152, 154]. Інтенсивне зниження твердості в покритті (до 6,0 ГПа)

починається після зняття з поверхні шару 40-60 мкм, що відповідає фазі $\text{Fe}_\alpha(\text{Cr}, \text{Si})$.

Таким чином, вища мікротвердість хромосиліцидних покриттів, порівняно з карбідами хрому, пов'язана з наявністю в поверхневому шарі силіцію. Такий розподіл мікротвердості по перерізу хромосиліцидних покриттів буде призводити до зменшення внутрішніх напружень в покриттях, покращенню зчеплення їх з основою, підвищенням корозійної стійкості та зносостійкості.

Висновки до розділу 3

1. При моделюванні з використанням програм «АСТРА» та «HSC Chemistry 5.0» було теоретично визначено термодинамічна можливість перебігу хімічних реакцій, рівноважний склад газової та конденсованої фаз реакційного середовища за участю хрому, силіцію, хлору, заліза, кисню, вуглецю при насиченні вуглецевих сталей хромом та силіцієм в єдиному технологічному циклі. На основі аналізу результатів теоретичних розрахунків фізико-хімічних умов хромосиліціювання вуглецевих сталей вперше показано, що при наявності в реакційному просторі одночасно суміші порошків феросиліцію, хрому та хлору, який виділяється при дисоціації чотирьохлористого вуглецю, який використовується в якості активатора, у складі газової фази можуть одночасно утворюватися хлориди силіцію різної валентності (SiCl , SiCl_2 , SiCl_3 , SiCl_4) та хлориди хрому (CrCl_3 , CrCl_2 , CrCl). Показано, що серед конденсованих фаз системи Si-Cr-Cl-C , яка дає можливість передбачати склад дифузійного шару при температурі 1323K, можливе існування фази карбіду хрому Cr_7C_3 .

2. Визначено оптимальний склад насичувальної суміші для отримання хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях (хрому – (90% мас.), силіцію – (10 % мас.) та температурний інтервал насичення ($T=1323\text{ K}$), температуру введення CCl_4 в реакційний простір (1323K). Показано, що

раціональна 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 45, до $(4,0-4,5) \cdot 10^{-3} \text{ л/м}^3$ – для сталі У8А.

3. Запропоновано механізм формування дифузійних хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях, який полягає в тому, що на першому етапі відбувається збагачення поверхневої зони оброблюваної сталі вуглецем, на другому етапі – адсорбція атомів хрому та силіцію на сталь; на третьому – виникнення в аустеніті поверхневих зон зародків карбідів хрому та подальша дифузія атомів хрому та силіцію вглиб сталі; на останньому етапі відбувається формування дифузійного хромосиліцидного покриття.

4. Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що фазовий склад отриманих хромосиліцидних покриттів залежить від вмісту вуглецю в сталях. Встановлено, що на поверхні вуглецевих сталей 20, 40, 45 формується дифузійний шар на основі карбідів хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) товщиною 20 мкм, а під ним відбувається формування шару, який відповідає твердому розчину хрому та силіцію в α -залізі. На сталях У8А, У10А виявлено, що дифузійний шар складається з карбідів хрому Cr_{23}C_6 і Cr_7C_3 (товщиною 30 мкм) та перехідної зони. Загальна товщина хромосиліцидних покриттів сягає 90 – 120 мкм.

5. Мікрорентгеноспектральним аналізом виявлено, що вміст силіцію у в зовнішній зоні хромосиліцидних покриттів складає на сталі 20 та сталі 45, відповідно, 0,26 та 0,15 ат.%, у внутрішній - до 3,89 і 8,24 ат.%. На поверхні сталей У8А та У10А утворюється дифузійний шар, який складається з карбідів хрому Cr_{23}C_6 та Cr_7C_3 , а вміст силіцію в карбідній зоні сягає (0,4-0,45) ат.%.

6. Результатами металографічних і дюрOMETричних досліджень було встановлено, що після обробки хромосиліцидних покриттів реактивом Мураками з подальшим травленням 3%-им розчином нітратної кислоти в етиловому спирті, отриманні на поверхні зразків карбіди хрому металографічно виявляються у вигляді світлої смуги.

7. Встановлено, що мікротвердість хромосиліцидного покриття на сталі 45 дорівнює 19,5 ГПа, що на 3,5 ГПа вища за твердість покриттів на основі карбідів хрому. Виявлено, що на відстані від поверхні покриття понад 40-60 мкм відбувається зниження мікротвердості до 6,0 ГПа, що відповідає фазі $\text{Fe}\alpha(\text{Si,Cr})$ – твердому розчину хрому та силіцію в α -залізі. Такий розподіл мікротвердості по перерізу дифузійного шару повинен призводити до зменшення внутрішніх напружень в покритті, покращенню його зчеплення з основою, підвищенням корозійної стійкості та зносостійкості.

Результати досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях:

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.

2.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.

3.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.

4.Погребова І.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 2020 р., Луцьк. С.25-26.

РОЗДІЛ 4

КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ТА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ З НАНЕСЕНИМИ НА ЇХНЮ ПОВЕРХНЮ ХРОМОСИЛІЦИДНИМИ ПОКРИТТЯМИ

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. Дифузійні покриття на основі силіцію, нанесені на поверхні сталевих виробів, підвищують їхню корозійну стійкість у розчинах солей, кислот, лугів [61, 70, 73]. У роботах [24, 26, 63, 84], показано, що додаткове легування силіцидних покриттів Cr, Nb, Mo може суттєво знизити поруватість, збільшити твердість, жаростійкість та корозійну стійкість покриттів у водних агресивних розчинах.

До захисних покриттів, які відрізняються цінним комплексом захисних властивостей (насамперед, жаростійкістю), відносяться дифузійні шари, що формуються при насиченні сталей силіцієм та хромом. Дані про корозійну стійкість, жаростійкість, зносостійкість хромосиліцидних покриттів носять уривчастий характер [24, 52, 61, 83, 84, 87, 89], але дозволяють зробити висновок про те, що утворення багатокомпонентних покриттів на вуглецевих сталях призводить до зменшення поруватості, порівняно з силіцидними покриттями, і як наслідок, призводить до підвищення жаростійкості та корозійної стійкості. заміну дорогих високолегованих сталей на більш дешеві вуглецеві сталі.

Відомо [35, 155, 156], що вуглецеві сталі при нагріванні в атмосфері повітря до температури 600 °C досить швидко окислюється та вкривається продуктами корозії - FeO , Fe_3O_4 і Fe_2O_3 і, таким чином відбувається, її

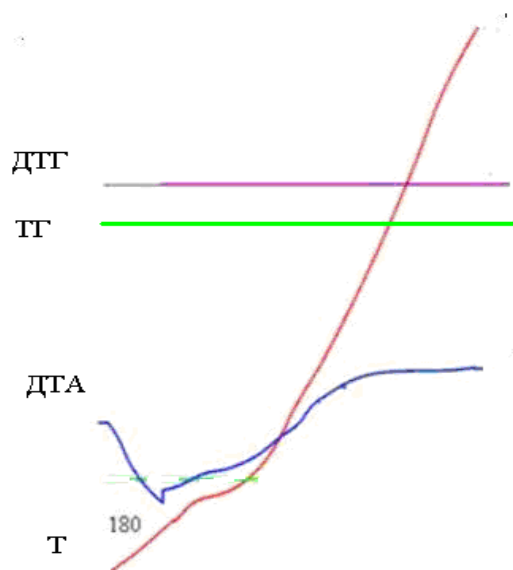
руйнування. І тому, важливо було провести дослідження по впливу високотемпературного окиснення в атмосфері повітря на корозійну стійкість сталей з хромосиліцидними покриттями на їх захисну дію.

Інший вид корозійного руйнування сталей відбувається у агресивних водних середовищах. Відомо, що електрохімічна корозія є одним із поширених видів корозійного руйнування [3, 35, 53]. В залежності від природи агресивного середовища розділяють наступні види електрохімічної корозії металів: корозія з водневою деполяризацією, корозія з кисневою деполяризацією, корозія з киснево-водневою деполяризацією, корозія з деполяризацією інших окисників, насамперед іонами кислоти [3].

І тому, нами в роботі було досліджено вплив хромосиліцидних покриттів на високотемпературну корозію сталей в атмосфері повітря, зносостійкість, електрохімічну корозію сталей та встановлення механізму їх захисної дії у водних агресивних середовищах.

4.1 Жаростійкість хромосиліцидних покриттів

Термогравіметричним методом з неперервною фіксацією зміни маси до температури 1000 °С протягом однієї години було досліджено жаростійкість хромосиліцидного покриття, нанесеного на сталь 45. На дериватограмі при температурі 180 °С на диференціальній кривій зміни вмісту тепла (ДТА) хромосиліцидного покриття спостерігається невеликий ендоефект, який може бути пов'язаний з перебігом хімічної реакції утворення оксидної плівки. Виявлено, що до температури 1000 °С на диференціальній лінії зміни маси (ТГ) та лінії зміни швидкості маси (ДТГ) ніяких змін не фіксувалось (рис. 4.1). Відсутність зміни маси зразка на сталі 45 з хромосиліцидним покриттям при нагріванні протягом однієї години до температури 1000 °С свідчить про стійкість до високотемпературної корозії [157].



ТГ – крива зміни маси, ДТГ – швидкість зміни маси, ДТА – зміна вмісту
тепла

Рисунок 4.1 –ТГ-, ДТГ-, ДТА- криві хромосиліцидного покриття, нанесеного на сталь 45, при нагріванні до температури 1000 °С протягом однієї години [157]

Таким чином, на поверхні хромосиліцидированої сталі 45 на перших етапах високотемпературного окиснення утворюються захисні шари оксидів хрому та силіцію, які і забезпечують високу жаростійкість в широкому інтервалі температур.

Масометричним методом нами було досліджено вплив високотемпературного окиснення в атмосферному повітрі на стійкість вуглецевих сталей 20, 45 (табл. 4.1, 4.2). Результати проведених масометричних досліджень показали, що після однієї години ізотермічної витримки в атмосфері повітря швидкість корозії сталі 45 складає (мг/(см²год): при температурі 700 °С - 7,64, при температурі 800 °С – 27,4. Після витримки на повітрі протягом 6 годин при температурі 800 °С швидкість корозії сталі 45 значно підвищується (мг/(см²год) – до 58,4 [158].

Таблиця 4.1 – Вплив часу випробувань на швидкість корозії сталі 45 та сталі 45 з хромосиліцидними покриттями при температурі 800° С

Марка сталі	Тривалість окиснення, годин	$K_{M_{сталі}}$ (мг/(см ² год))	$K_{M_{покриття}}$ (мг/(см ² год))	γ	Z, %
Сталь 45	1	27,42	1,64	16,7	94,0
	3	49,42	2,06	24,0	95,8
	6	58,40	2,42	24,1	95,8
Сталь 20	1	29,24	2,00	14,6	93,2
	3	54,62	2,95	18,5	94,5
	6	62,22	3,22	19,4	94,8

$K_{M_{сталі}}$ - масометричний показник корозії сталі,

$K_{M_{покриття}}$ - масометричний показник корозії сталі з покриттями.

Дослідження показали, що нанесення на поверхню сталей хромосиліцидних покриттів призводить до підвищення її опірності високотемпературній корозії за температури 800 °С у 13,0 - 24,0 рази (рис. 4.2, 4.3).

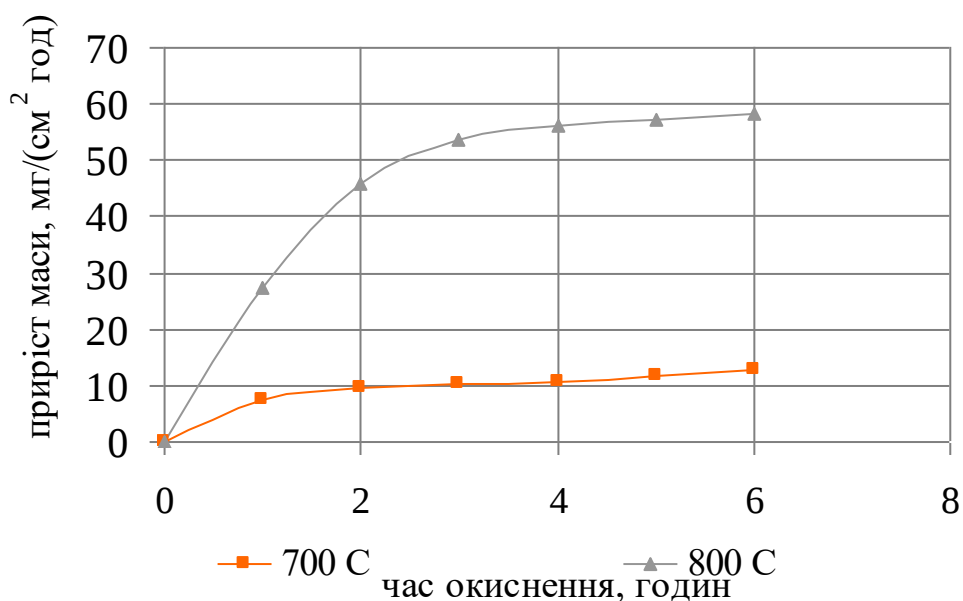
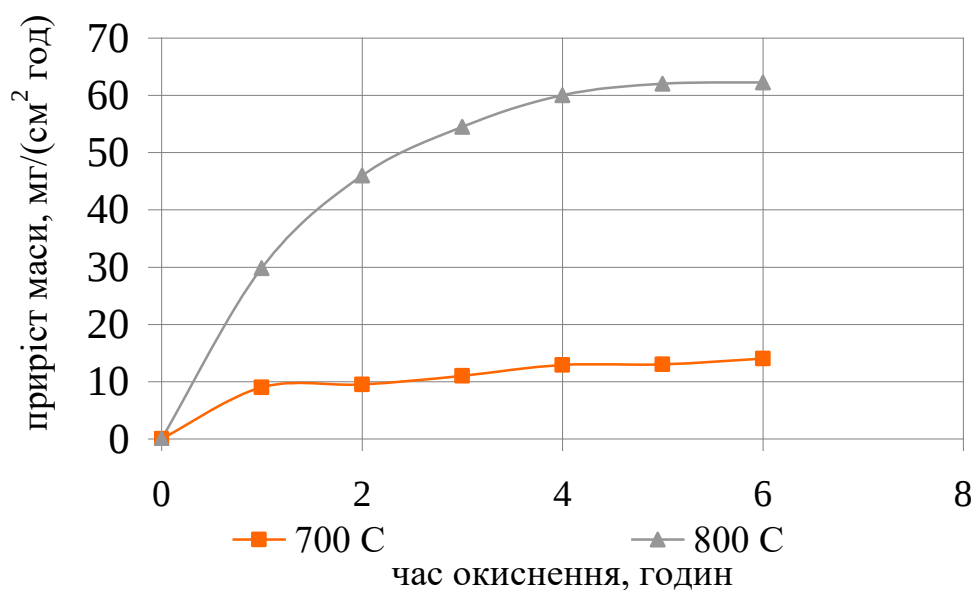


Рисунок 4.2 – Кінетичні криві окиснення сталі 45 в атмосфері повітря при різних температурах



Рисунк 4.3 – Кінетичні криві окиснення сталі 20 в атмосферному повітрі при різних температурах[151]

Таблиця 4.2 – Вплив температури та тривалості окиснення в атмосфері повітрі на швидкість корозії хромосилійованих сталей

Марка сталі	Тривалість окиснення, годин	800 °C	900 °C	1000 °C
		Приріст маси, $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{год})$		
Сталь 20	1	2,00	3,43	4,00
	2	2,54	4,54	4,83
	3	2,95	4,82	5,5
	4	3,00	5,22	6,72
	5	3,12	6,00	7,22
	6	3,22	6,22	8,12
Сталь 45	1	1,64	2,07	3,74
	2	1,96	2,49	4,66
	4	2,17	3,03	6,42
	5	2,29	3,40	7,06
	6	2,42	3,51	7,64
Сталь У10А	1	3,00	5,00	5,4
	2	4,40	6,12	7,6
	3	5,2	7,00	8,66
	4	6,27	7,22	9,98
	5	7,84	8,22	10,22
	6	8,62	9,00	10,98

Для вивчення кінетики окиснення хромосиліцидних покриттів, отриманих при різних температурах та часі ізотермічної витримки, за експериментальними даними були побудовані залежності збільшення маси зразків від часу окиснення при температурах від 800 до 1000 °С (рис. 4.5, 4.6, 4.7) [157, 158].

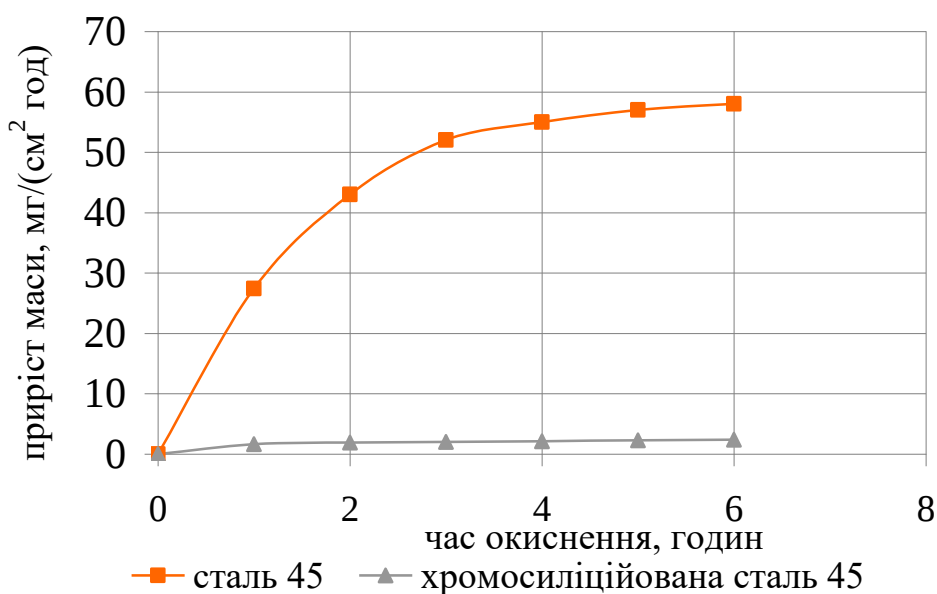


Рисунок 4.4 – Кінетичні криві окиснення сталі 45 та сталі 45 з хромосиліцидним покриттям в атмосферному повітрі при 800 °С [158]

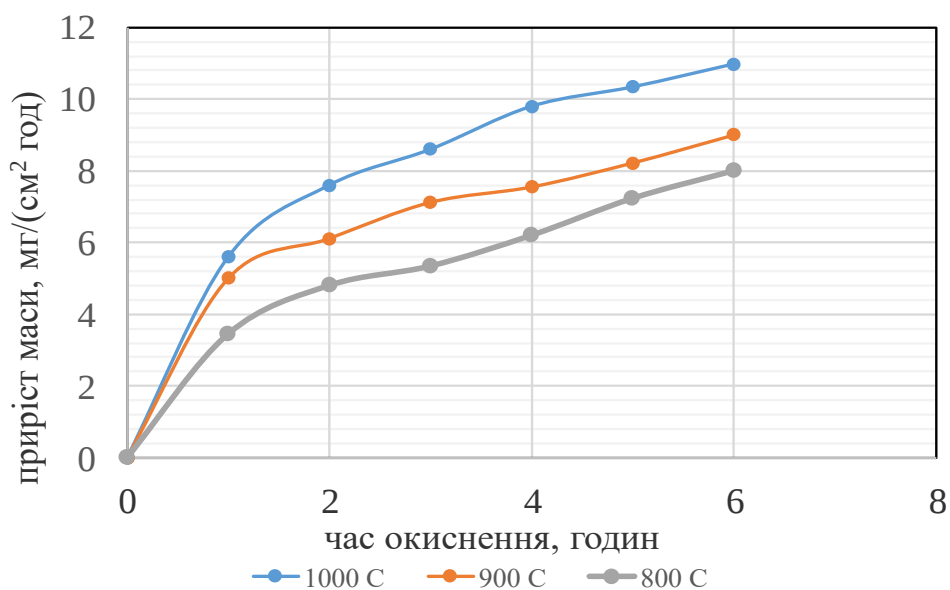


Рисунок 4.5 – Кінетичні криві окиснення хромосиліцидкованої сталі 20 при різних температурах в атмосферному повітрі

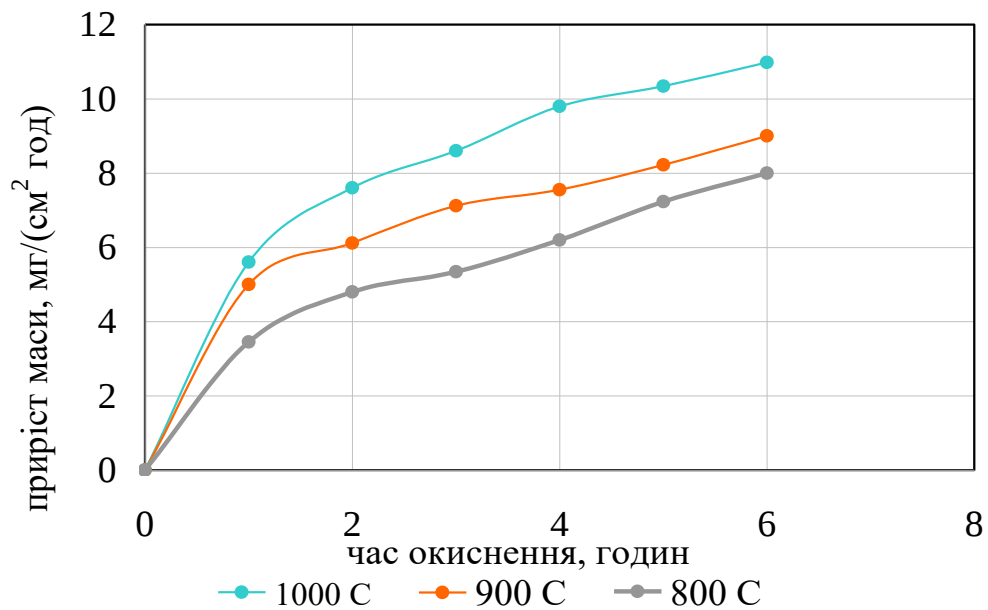


Рисунок 4.6 – Кінетичні криві окиснення хромосиліційованої сталі У10А при різних температурах в атмосфері повітря

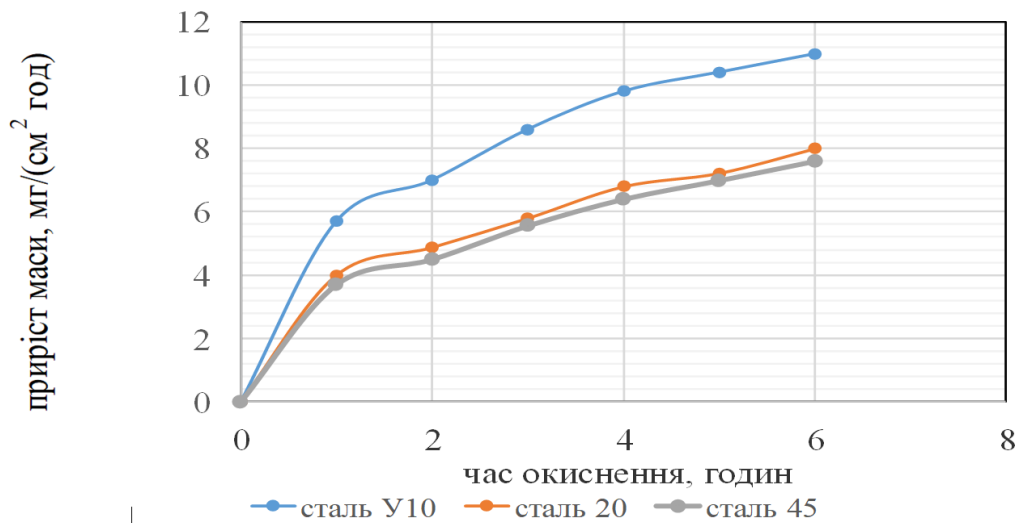
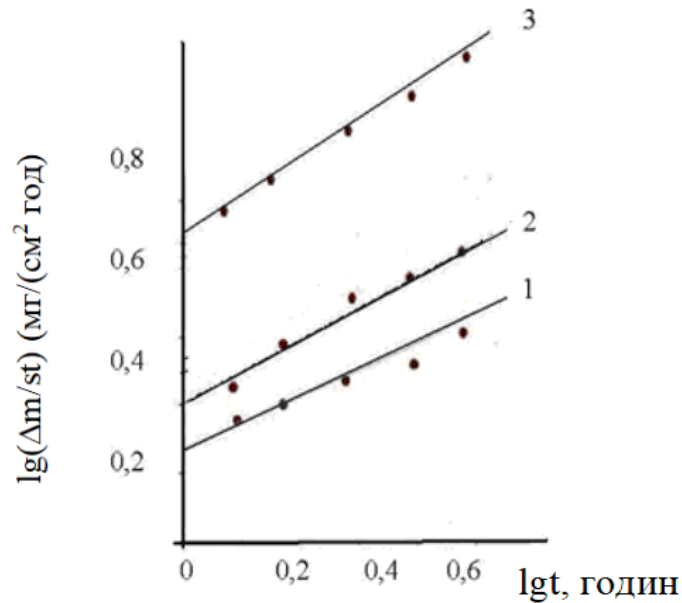


Рисунок 4.7 – Кінетичні криві окиснення хромосиліційованих сталей при температурі 1000 °C в атмосферному повітрі [158]

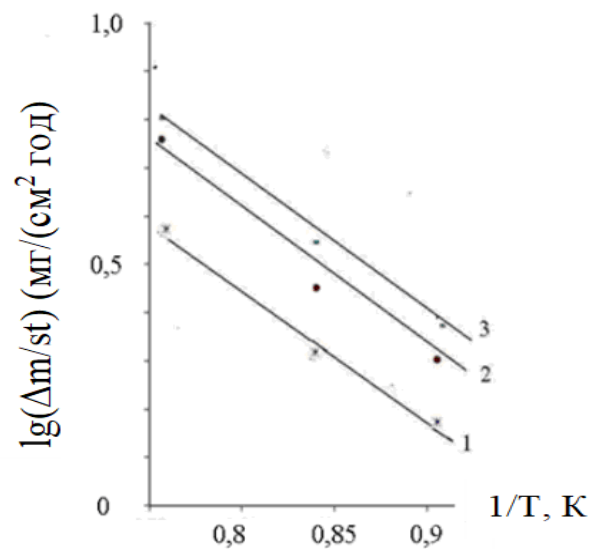
Результати показали, що для всіх хромосиліційованих сталей, як і необроблюваних сталей, кінетичні криві окиснення підпорядковуються параболічному закону зростання захисних плівок у всьому дослідженому температурному інтервалі 800 - 1000 °C, що може свідчити про дифузійний

механізм процесу окиснення [157, 158]. Справедливість дифузійного механізму окиснення хромосиліцидних покриттів підтверджується побудованими графіками у логарифмічних координатах $\lg(\Delta m/(S t)) - \lg t$ та $\lg(\Delta m/(S t)) - 1/T$, які дають пряму залежність, коефіцієнт кореляції дорівнює 0,96 - 0,99 (рис. 4.8, 4.9) [157].



1- 800 °C, 2 - 900 °C, 3 - 1000 °C

Рисунок 4.8 – Залежність швидкості окиснення хромосиліційованої сталі 45 від часу витримки (в логарифмічних координатах) [157]



1 – 1 година окиснення, 2 – 3 години окиснення, 3 – 5 годин окиснення

Рисунок 4.9 – Залежність швидкості окиснення хромосиліційованої сталі 45 від оберненої температури

Ефективні енергії активації, розраховані до температури 1000° С для покриттів на сталях У10А, 20, 45 і одного часу випробувань, складають, відповідно, (кДж/моль): 27,3; 28,9; 29,3, підтверджують дифузійні обмеження процесів їхнього окиснення. При температурі вищій за 1100 - 1200 °С і тривалому часі окиснення відбувається відшаровування окалини, що обумовлено інтенсивним розкладанням карбідних фаз з утворенням діоксиду вуглецю [77, 78].

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що після окиснення протягом однієї години при температурі 1000 °С на поверхні хромосиліцидного покриття, нанесеного на сталь 45 та сталь 20, утворюється оксид хрому Cr_2O_3 , а на глибині 15-18 мкм оксид силіцію SiO_2 та вже на глибині 20-25 мкм він вже не фіксується (табл. 4.3, рис. 4.10). [151, 158].

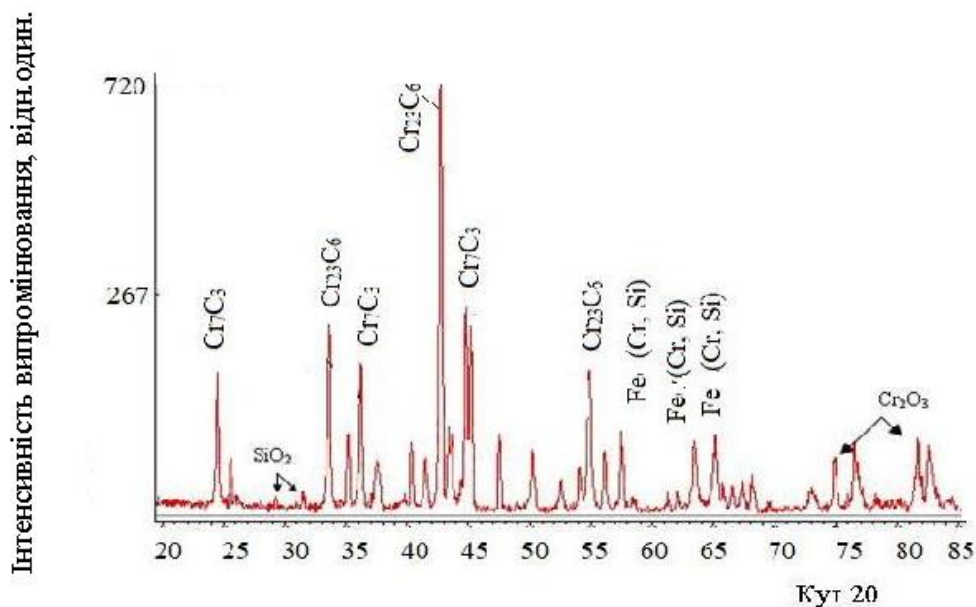


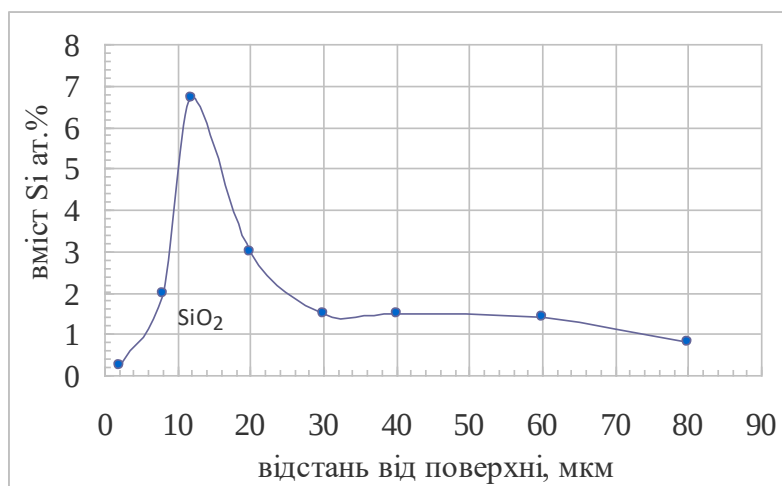
Рисунок 4.10 – Дифрактограма сталі 45 з хромосиліцидним покриттям після окиснення при температурі 1000 °С (знято 15 мкм). Випромінювання $\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda=0,1541841$, Час окиснення - 1 година

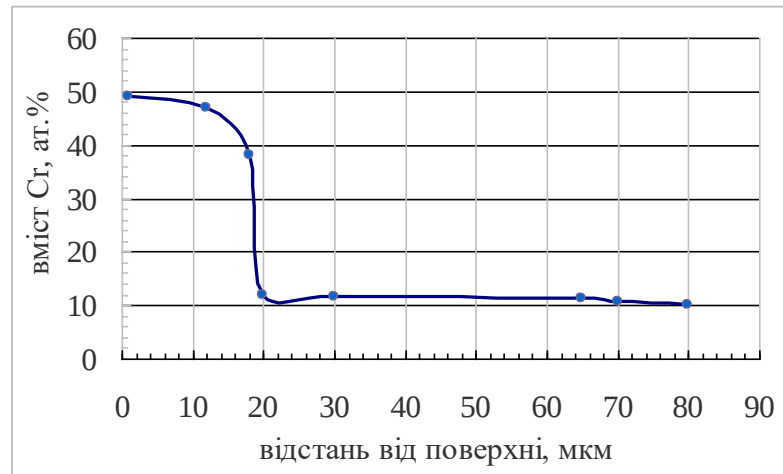
Таблиця 4.3 – Фазовий склад та деякі характеристики окисненого хромосиліцидного покриття на сталі 45

Т, °С; τ, годин	Шари в покритті	Фазовий склад покриття	Параметри кристалічної ґратки, нм	Товщина покриття, мкм
окиснення на повітрі протягом 1 години при 1000 °С	окалина	Cr_2O_3	a = 0,4982	2,0-3,0
			c = 1,3632	
	зовнішня зона покриття	Cr_{23}C_6	a=1,0642	12,0-15,0
		Cr_7C_3	a=0,6988 b=1,2195 c=0,4516	
	внутрішня зона покриття	SiO_2^*	-	3,0-5,0
		$\text{Fe}\alpha(\text{Cr},\text{Si})$	a=0,2866	90-100

*Оксид силіцію фіксується на відстані 15,0-18,0 мкм від поверхні

Мікрорентгеноспектральним аналізом після окиснення (при температурі 1000 °С протягом однієї години) було встановлено, що кількість хрому за товщиною покриття змінюється від 52,3 до 48,9 ат. %, а вміст силіцію, який здатний суттєво підвищити жаростійкість матеріалів, у зовнішній зоні покриття складає від 0,42 ат.%, у внутрішній - до 6,75 ат.% (рис.4.11).

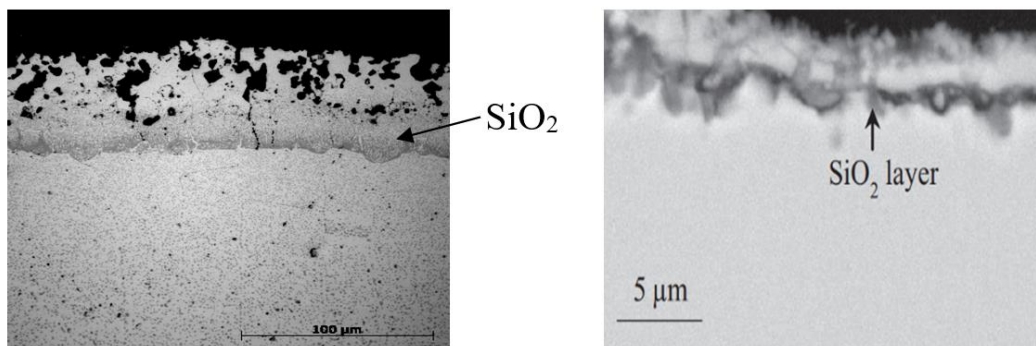




б

Рисунок 4.11 – Розподіл елементів силіцію (а) та хрому (б) по перерізу дифузійного шару хромосиліційованої сталі 45 після окиснення при температурі 1000 °С та часі витримки протягом 1 години

Встановлено, що мікротвердість хромосиліційованої сталі після окиснення дещо збільшується і складає 20,5 ГПа [158]. Мікроструктуру окисненої хромосиліційованої сталі 45 наведено на рис. 4.12. Шар окалини на зовнішній стороні хромосиліцидного покриття складається з оксиду хрому Cr_2O_3 , який на мікроструктурах проявляється у вигляді темної смуги. Виявлено, що оксиду силіцію в покритті формується між шаром, який складається з карбідів хрому та шаром $\text{Fe}\alpha(\text{Cr},\text{Si})$.



а,×500

б,×1000

Рисунок 4.12 – Мікроструктура хромосиліційованої сталі 45 після окиснення при 1000 °С протягом однієї години

На підставі проведених досліджень було запропоновано механізм окиснення хромосиліцидних покриттів в атмосферному повітрі, нанесених на вуглецеві сталі, який полягає у тому, що у початковий момент на поверхню покриття утворюється оксид хрому, а згодом, при проникненні кисню вглиб дифузійного шару, утворюється оксид силіцію, який формується на межі поділу карбіди хрому– твердий розчин хрому та силіцію в α - залізі (рис. 4.13).

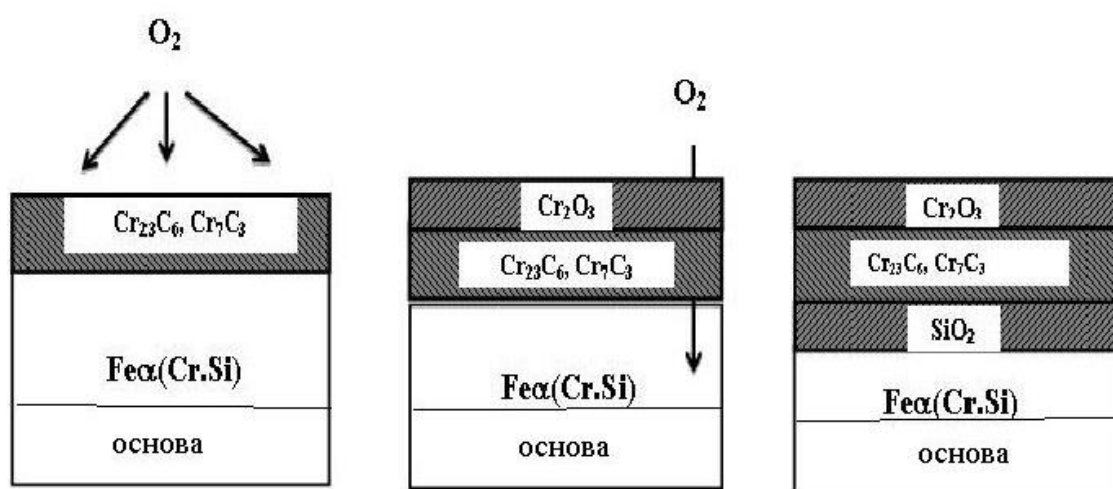


Рисунок 4.13 – Механізм окиснення хромосиліцидного покриття на сталі 45

Таким чином, утворення на зовнішній зоні покриттів тонкого шару оксиду хрому, висока хімічна стійкість до окиснення карбідів хрому та наявність в глибині покриття оксиду силіцію SiO_2 , який виконує роль бар'єрного шару, запобігають проникненню кисню вглиб покриттів та не дають можливості утворюватися крихким та корозійно нестійким оксидам заліза. Нами було встановлено, що при окисненні хромосиліцидних покриттів, нанесених на середньовуглецеві сталі, на зовнішній зоні утворюються карбіди хрому (вміст силіцію в якому сягає 0,15-0,20 ат. %) на поверхні яких формується оксид хрому Cr_2O_3 (коефіцієнт Піллінга-Бедвордса $\alpha=2,02$, який відповідає умовам її суцільності) [158]. При подальшому проникненні кисню вглиб до внутрішньої зони покриття, кількість силіцію

зростає до 8,12 ат. %, що дало змогу утворитися оксиду силіцію (коефіцієнт Піллінга-Бедвордса $\alpha=1,9$, який також відповідає умовам суцільності захисної плівки). При тривалих випробуваннях за підвищених температур 1200-1400 °С відбувається руйнування шару карбідів хрому і на поверхні дифузійних покриттів утворюються шпінелі FeCrO_4 . Проведені дослідження показали, що наявність оксиду силіцію сприяє підвищенню жаростійкості хромосиліцидних покриттів. Встановлено, що жаростійкість покриттів при різних температурах ізотермічної витримки та часі окиснення зростає в ряду: сталь У10А $\rightarrow$ сталь 20 $\rightarrow$ сталь 45 [157, 158]. Це пов'язано з різним фазовим та хімічним складом досліджуваних покриттів [149-154]. Висока жаростійкість хромосиліцидних покриттів, нанесених на сталі 20 та 45, порівняно зі сталлю У10А, пов'язана, вірогідно, з утворенням насамперед оксиду силіцію, який виступає в дифузійному шарі в якості бар'єрного шару (кількість силіцію в шарі покриття сягає 8,42 ат.%), невисокою концентрацією заліза в карбідному шарі на основі хрому зі значною перевагою в них карбиду Cr_7C_3 , який має більш високу стійкість до окиснення, ніж карбід хрому Cr_{23}C_6 . Утворення оксиду силіцію, який виступає в дифузійному шарі в якості бар'єрного шару, узгоджуються з даними дослідників (А.Борисової, Ю.Дзядикевича, Т.Лоскутової, П.Поповича, А.Вітрова) згідно до яких утворення бар'єрних шарів між покриттям і основою значно підвищує їх жаростійкість [58, 163-165].

Оцінка довговічності захисного покриття шляхом побудови параметричної діаграми

Однією з важливою характеристикою захисного покриття є прогноз їх довговічності. Це можливо зробити шляхом побудови параметричної діаграми [166-170], на якій однією лінією можливо відобразити результатів випробовувань при різних температурах ізотермічної витримки і часі витримки [166, 167, 169]. Розрахування параметру жаростійкості (Р) полягає у визначенні виразу, яке пов'язує характеристику швидкості окиснення

металу (питоме збільшення маси Δm) з параметром жаротривкості P : $\Delta m = f(P)$. Параметр жаростійкості було розраховано за формулою:

$$P = \frac{Q \lg e}{RT} - \lg t, \quad (4.1)$$

де P – параметр жаростійкості, T – температура, К, R – універсальна газова стала, $R = 8,314$ Дж/(моль·К), Q – енергія активації, кДж/моль·К, t – тривалість окиснення, годин.

Для побудови параметричної діаграми проводили відповідні розрахунки (табл. 4.4, рис. 4.14) [158]. Показники енергії активації були розраховані з побудованих залежностей $\lg(\Delta m/s \cdot t) - 1/T$. Проведені дослідження дозволили шляхом побудови параметричної діаграми жаростійкості провести оцінювання довговічності хромосиліційованої сталі 45.

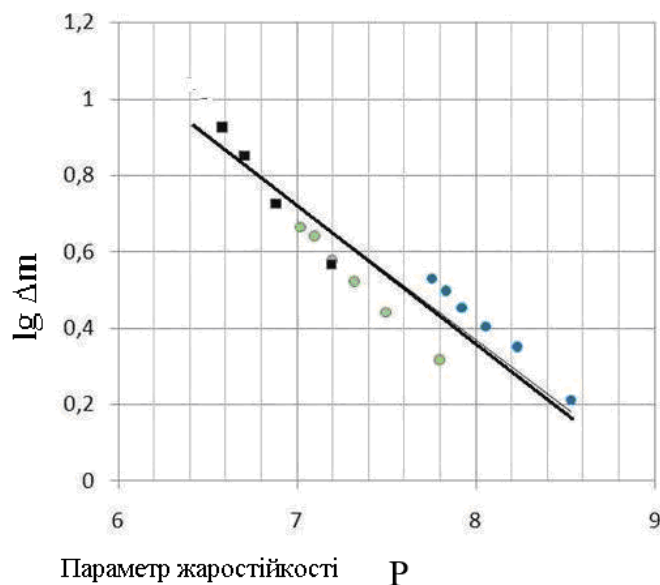


Рисунок 4.14 – Параметрична діаграма жаростійкості хромосиліційованої сталі 45 при температурах 800...1000 °С [158]

Таблиця 4.4 – Результати розрахунків параметрів жаростійкості хромосиліційованої сталі 45 [158]

Темпе- ратура, К	$\frac{10^3}{T}$, K^{-1}	Тривалість окиснення t, годин	lg t, годин	Δm , мг/(см ² год)	lg Δm	Параметр жаростійкості, Р
1073	0,932	1	0	1,64	0,22	8,7
		2	0,30	1,96	0,29	8,2
		3	0,47	2,06	0,31	8,1
		4	0,60	2,17	0,33	7,8
		5	0,69	2,29	0,36	7,7
		6	0,77	2,42	0,37	7,5
1173	0,852	1	0	2,07	0,31	7,8
		2	0,30	2,49	0,39	7,5
		3	0,48	2,80	0,44	7,3
		4	0,60	3,03	0,48	7,2
		5	0,69	3,40	0,53	7,1
		6	0,78	3,51	0,62	7,2
1273	0,785	1	0	3,74	0,57	7,3
		2	0,30	4,66	0,66	6,8
		3	0,47	5,74	0,76	6,7
		4	0,60	6,42	0,82	6,5
		5	0,69	7,06	0,84	6,4
		6	0,78	7,64	0,90	6,3

Використовуючи побудовану діаграму можна графічно спрогнозувати середню швидкість корозії хромосиліцидного покриття протягом заданого часу в зазначеному температурному інтервалі 800-1000 °С (чим вище температура нагріву, тим нижче параметр Р і вища швидкість корозії покриття).

4.2 Вплив хромосиліцидних покриттів на корозійну стійкість та електрохімічну поведінку сталей у водних агресивних середовищах

4.2.1 Масометричні дослідження протикорозійних властивостей хромосиліцидних покриттів

Дифузійні покриття на основі силіцію, нанесенні на поверхні сталевих виробів, підвищують їхню корозійну стійкість у розчинах солей, кислот, лугів [61, 70, 73]. У роботах [24, 26, 63, 84], показано, що додаткове легування силіцидних покриттів Cr, Nb, Mo може суттєво знизити поруватість, збільшити твердість, жаростійкість та корозійну стійкість покриттів у водних агресивних розчинах. Дані про корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів носять уривчастий характер [24, 52, 61, 83, 84, 87, 89], але дозволяють зробити висновок про те, що утворення багатокомпонентних покриттів на вуглецевих сталях призводить до зменшення поруватості, і як наслідок, призводить до підвищення корозійної стійкості.

Масометричними дослідженнями встановлено, що швидкість корозії хромосиліційованої сталі 45, як і самої необроблюваної сталі 45, найвища у розчинах сульфатної та хлоридної кислот. Трохи меншу в розчинах оцтової кислоти та в розчинах солей. Але на відміну від необроблюваної сталі 45, швидкість корозії сталі 45 з хромосиліцидними покриттями зменшується від 5% до 20% HNO_3 .

Встановлено, що швидкість корозії сталі 45 з покриттям після 24 годин експозиції у 5%, 10%, 15% розчині сульфатної кислоти становить (г/(м²год)) 12,31; 24,80 та 35,44, відповідно. В розчинах 5%, 10%, 15% хлоридної кислоти після 24 годин експозиції зразків зі сталі 45 з покриттями швидкість корозії становить (г/(м²год)) – 6,27; 9,22; 16,88, відповідно. Показано, що нанесення хромосиліцидних покриттів призводить до підвищення корозійної стійкості сталі 45 у 5, 10 та 15% розчинах сульфатної кислоти у 4,2, 2,2 та 1,9 разів, відповідно, та забезпечують ступінь захисту від корозії на рівні, 76,9%,

54,54%, та 47,35%, відповідно. Приблизно такою ж захисною дією володіють хромосиліцидні покриття на сталі 45 у 5, 10, 15 % розчинах хлоридної кислоти (рис. 4.15, 4.16, 4.17). гальванічної пари метал - покриття [171-174].

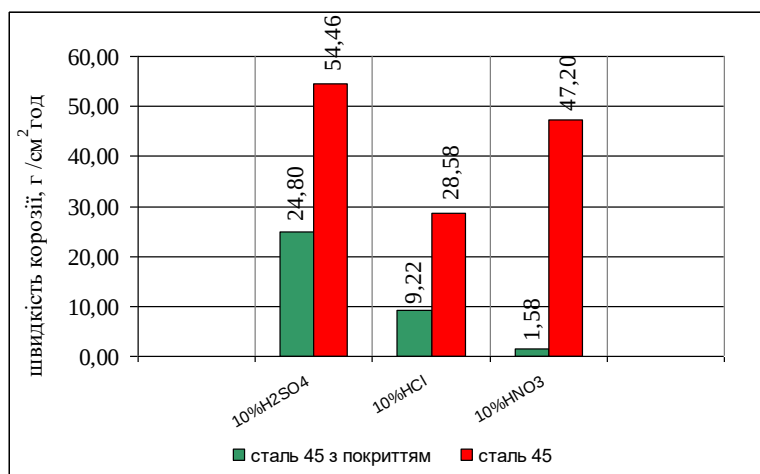


Рисунок 4.15 – Швидкість корозії сталі 45 та сталі 45 з хромосиліцидним покриттям в різних агресивних середовищах ($\tau=24$ години)

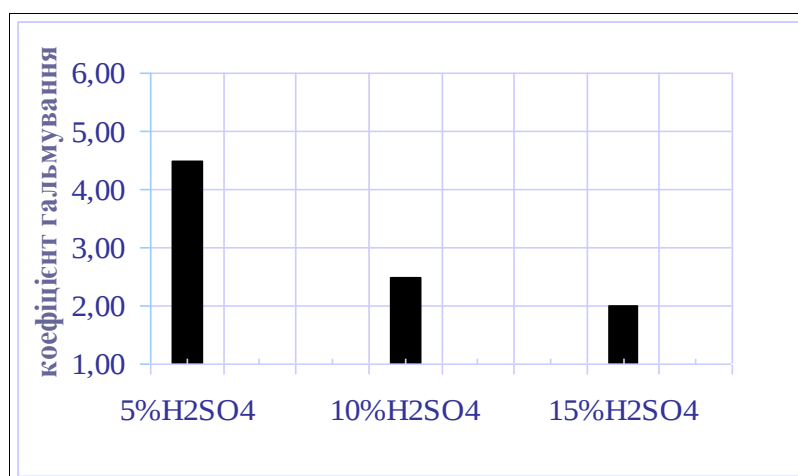


Рисунок 4.16 – Коефіцієнти гальмування корозії сталі 45 хромосиліцидним покриттям в розчинах сульфатної кислоти

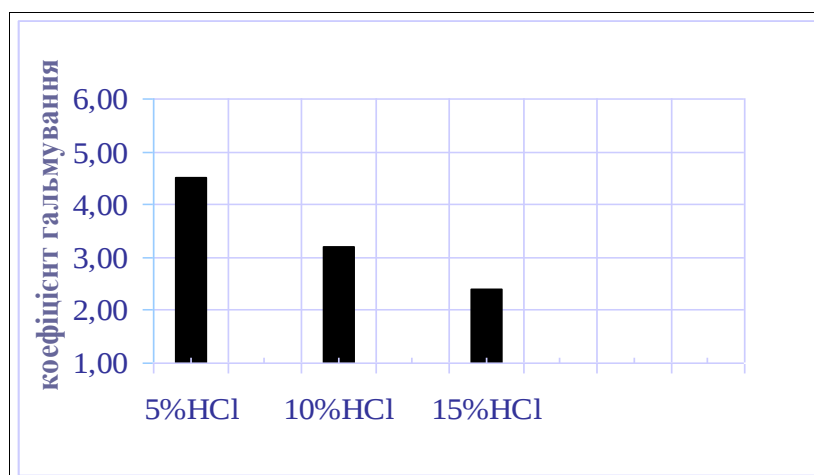


Рисунок 4.17 – Коефіцієнти гальмування корозії сталі 45 хромосиліцидним покриттям в розчинах хлоридної кислоти

При цьому, швидкість корозії сталі 45 з покриттям, як і самої сталі 45, зростає з підвищенням концентрації розчинів. За довготривалих корозійних випробувань (до 72 години) швидкість корозії хромосиліційованої сталі 45 у розчинах сульфатної та хлоридної кислот значно зростає, внаслідок утворення гальванічної пари метал - покриття [171-174].

Значно вищу захисну дію хромосиліцидні покриття виявляють у 3% розчині NaCl, у технічній воді, у 5, 10% розчині CH_3COOH , забезпечуючи після 24 годин корозійних випробувань коефіцієнти гальмування корозії $\gamma = 3,5 - 8,5$, а швидкість корозії у цих розчинах значно менша, ніж у розчинах сульфатної та хлоридної кислот. За довготривалих корозійних випробувань (після 576 годин) захисна дія хромосиліцидного покриття на сталі 45 у цих розчинах зростає у 4,6 - 18,0 разів (рис.4.18, 4.19) [171].

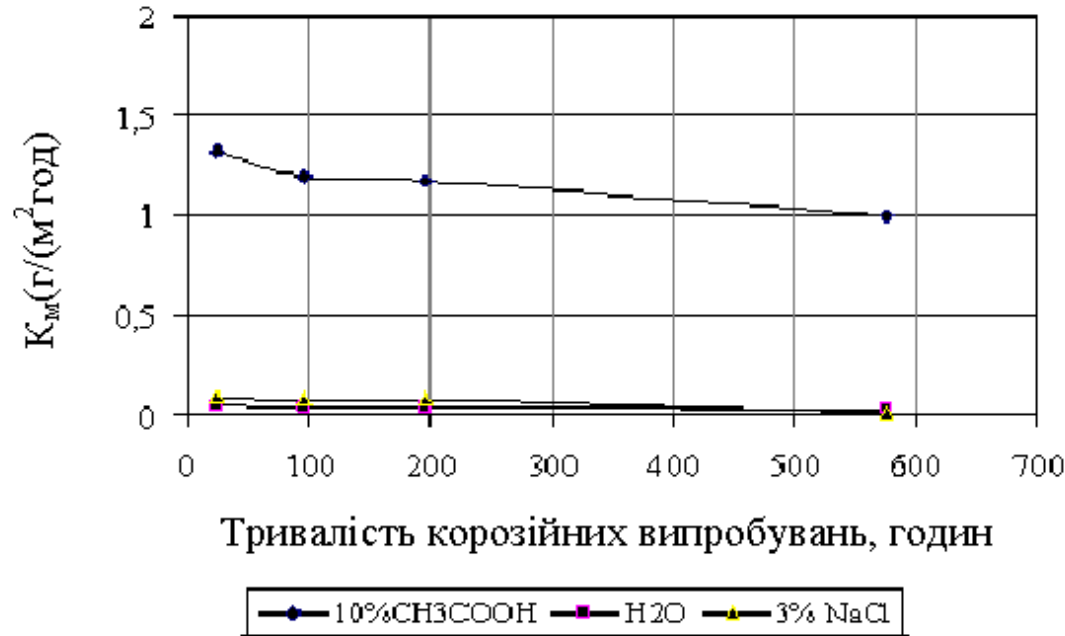


Рисунок 4.18 – Зміна швидкості корозії хромосиліційованої сталі 45 за довготривалої витримки в різних агресивних середовищах

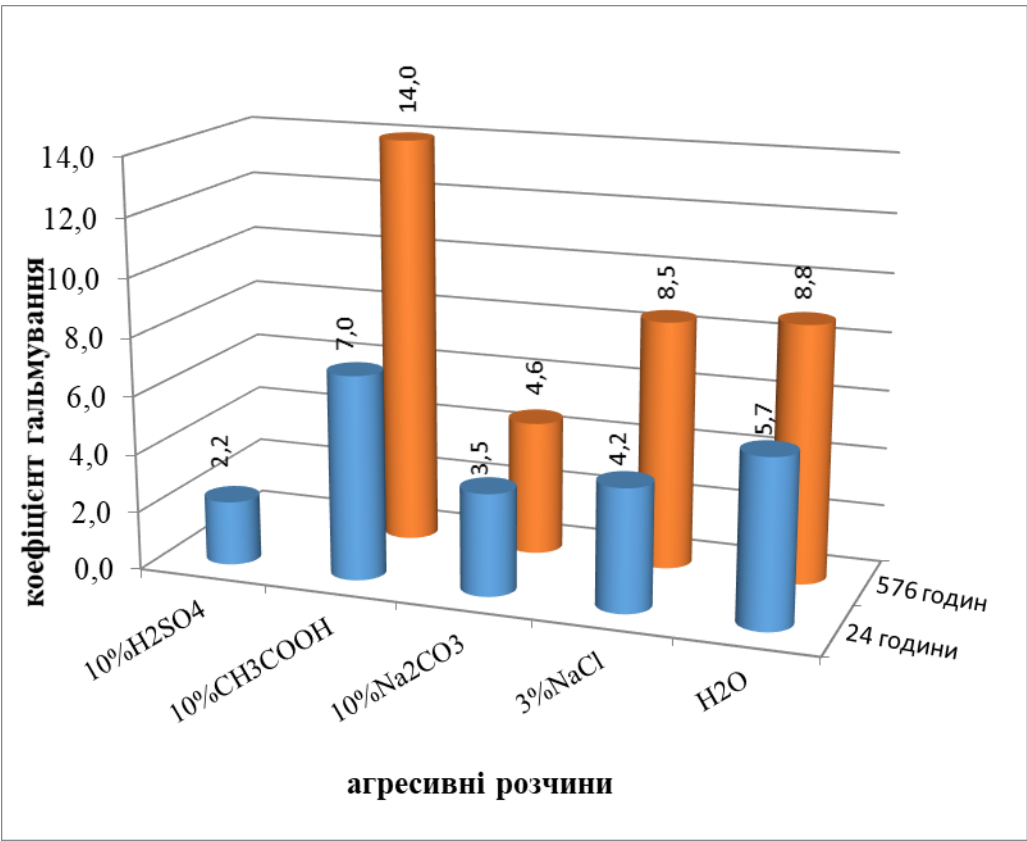


Рисунок 4.19 – Коефіцієнти гальмування корозії сталі 45 хромосиліцидним покриттям у різних агресивних середовищах [171]

Результати візуального спостереження за зміною кольору розчину та за зразками хромосиліційованої сталі 45 після 24 годин корозійних випробувань у різних електролітах наведено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Результати візуального спостереження за зразками хромосиліційованої сталі 45 після корозійних випробувань у різних агресивних середовищах

Параметри візуального спостереження	3 % розчин NaCl	15 % розчин HCl	15 % розчин H ₂ SO ₄	15 % розчин CH ₃ COOH	20 % розчин HNO ₃
колір зразків	сірий	Темно-сірий з коричневими плямами	Темно-сірий з коричневими плямами	сірий	сірий
колір розчину	Прозорий без змін	зелений	зелений	Прозорий без змін	Прозорий без змін

Так, після 24 годин корозійних випробувань у розчинах хлориду натрію, воді, оцтової та нітратної кислоти колір поверхні зразків з покриттями та колір середовища не змінився. І навпаки, на зразках з покриттями після 24 годин експозиції у розчинах сульфатної та хлоридної кислотах спостерігаються коричневі плями та локальні вогнища корозії, колір розчину змінюється зі світло-прозорого до зеленого, що вказує на розчинення в цих розчинах покриття з утворенням іонів Cr³⁺.

Найбільшою стійкістю хромосиліцидні покриття володіють у розчинах нітратної кислоти (рис. 4.20). Масометричними дослідженнями після 24 годин у розчинах нітратної кислоти було встановлено, що швидкість корозії сталі 45 без покриття зростає з підвищенням концентрації розчину (г/(м²год): з 38,64 (5 % HNO₃) до 48,6 (10 % HNO₃); нанесення хромосиліцидного покриття на поверхню сталі 45 призводить до зменшення швидкості корозії з підвищенням концентрації розчину після 24 годин експозиції (г/(м²год): з

3,22 (5 % HNO_3) до 0,62 (20% HNO_3) (рис. 4.20). Тривалими масометричними дослідженнями було підтверджено високу корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів на сталі 45 у 5, 10, 20% розчинах нітратної кислоти (після 1522 годин) (рис. 4.21).

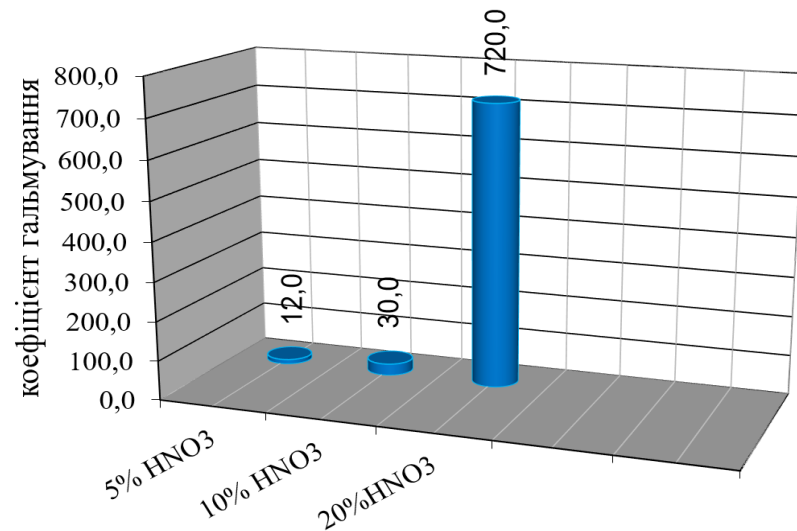


Рисунок 4.20 – Коефіцієнти гальмування корозії сталі 45 хромосиліцидними покриттями у розчинах нітратної кислоти (час корозійних випробувань 24 години)

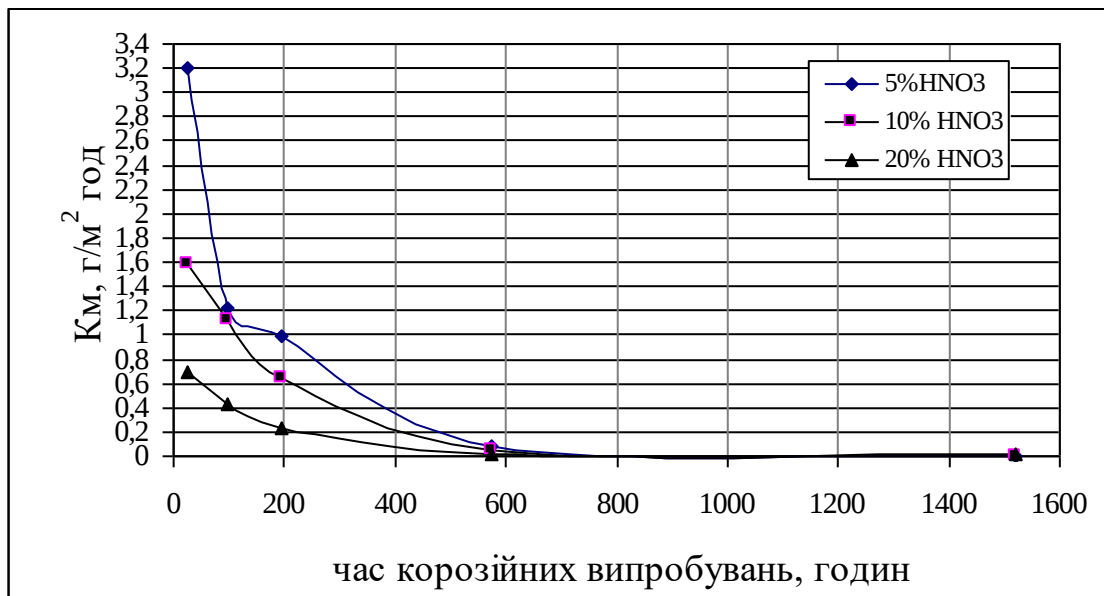
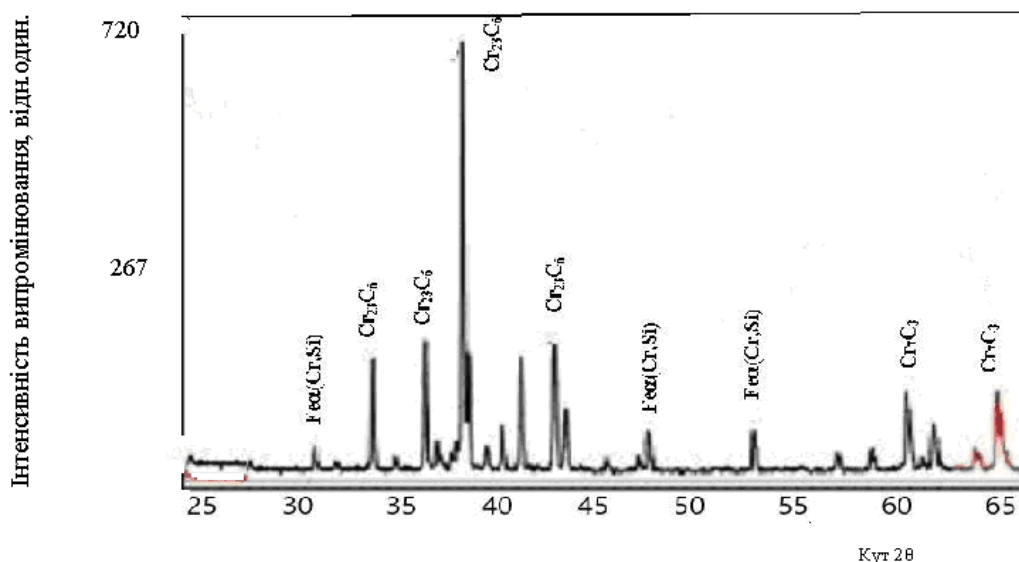


Рисунок 4.21 – Зміна швидкості корозії сталі 45 з хромосиліцидними покриттями за довготривалої витримки у розчинах нітратної кислоти

Рентгеноструктурним аналізом було виявлено, що фазовий склад хромосиліцидного покриття на сталі 45 після довготривалих корозійних випробувань у 10, 20 % розчинах нітратної кислоти залишається незмінним: на поверхні фіксувалися фази карбідів хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 (рис. 4.22).



Рисунк 4.22 – Дифрактограма хромосиліційованої сталі 45 після 1522 годин корозійних випробувань у 10% розчині нітратної кислоти
Випромінювання $\text{Cu K}\alpha 1$, $\lambda=0,1541841$

Таким чином, проведеними масометричними випробуваннями було встановлено, що хромосиліціювання запропонованим способом призводить до підвищення корозійної стійкості сталі 45 в ряду: 15, 10, 5 % $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ 15, 10, 5 % $\text{HCl} \rightarrow 10\% \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 3\% \text{NaCl} \rightarrow$ технічна вода $\rightarrow$ 5, 10% $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ 5, 10, 20% HNO_3 .

4.2.2 Електрохімічні дослідження впливу хромосиліцидних покриттів на корозійну стійкість вуглецевих сталей у водних агресивних середовищах

Результати проведених електрохімічних досліджень показали, що різна корозійна стійкість вуглецевих сталей з покриттям в водних агресивних

середовищах обумовлена різною природою парціальних реакцій корозійних процесів і селективним впливом на їх перебіг отриманих дифузійних шарів або продуктів їхнього окиснення.

У розчинах сульфатної та хлоридної кислоти корозія сталей з покриттями, як і необроблювальних сталей, перебігає з водневою деполяризацією, і основною катодною реакцією корозійного процесу є реакція виділення водню, яка відбувається при потенціалах більш негативних, ніж рівноважний потенціал водневого електрода: $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Процес катодного виділення водню на сталі 45 з хромосиліцидним покриттям, як і на самій сталі, у розчині 5% H_2SO_4 і 10% HCl в широкому області потенціалів описується рівнянням Тафеля. Хромосиліціювання призводить до підвищення швидкості виділення водню на сталі 45 в розчинах цих кислот, що обумовлено невисокою перенапругою виділення водню на карбідах хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , значно меншою ніж на сталях [28]. Анодне розчинення хромосиліційованої сталі, як і сталі 45, в розчинах сульфатної та хлоридної кислот поблизу E_c -потенціалів перебігає в активній області і, згідно діаграм Пурбе [114], може відбуватися за рахунок переходу у розчини як іонів Fe^{2+} ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$), так і іонів Cr^{3+} ($\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$). Можливість перебігу реакції $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$, при E_c -потенціалі та при анодній поляризації хромосиліційованої сталі 45 підтверджується зміною кольору розчину з біло-прозорого на зелений, який спостерігається в розчинах сульфатної та хлоридної кислот. Проте, при подальшому збільшенні анодної поляризації на вольтамперометричних кривих, знятих у цих розчинах, з'являються перетини (найбільш помітні для хромосиліційованої сталі 45 в 10% розчині H_2SO_4), які свідчать про перехід сталі з покриттям в область її пасивного стану. Нанесення хромосиліцидного покриття призводить до гальмування швидкості анодного розчинення сталі 45, як в активній та перехідній області, так і в області її пасивації в розчинах сульфатної кислоти (рис. 4.23, 4.24).

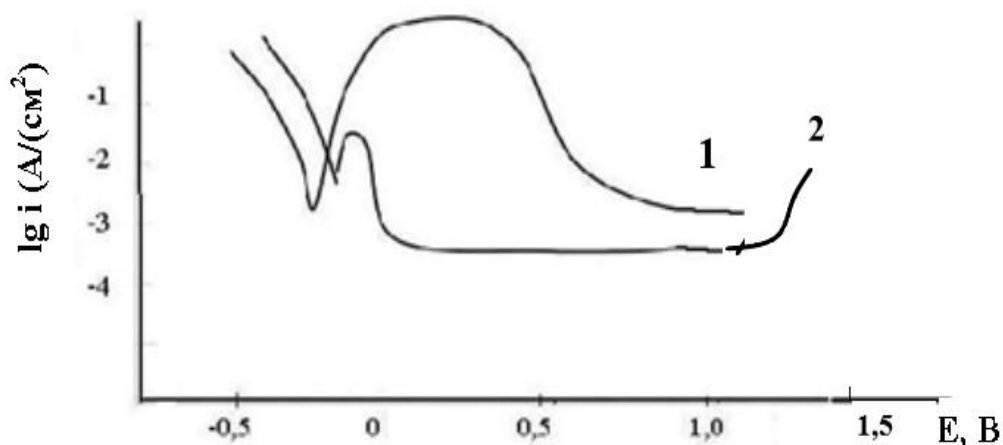


Рисунок 4.23 – Поляризаційні криві сталі 45 та сталі 45 з хромосиліцидним покриттям у 5% розчині H_2SO_4 : 1 - сталь 45, 2 - сталь 45 з покриттям

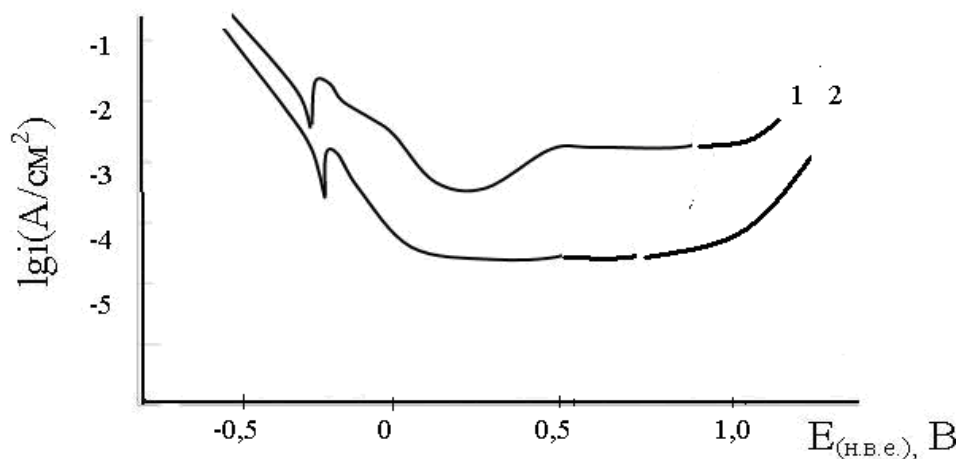


Рисунок 4.24 – Поляризаційні криві сталі 45 з хромосиліцидним покриттям у розчинах кислот: 1- 10% розчин HCl, 2 - 10% розчин H_2SO_4

Такий вплив покриття на електрохімічну поведінку сталі 45 пояснюється низкою чинників: високою хімічною стійкістю карбідів хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 в цих кислотах і схильністю карбіду хрому Cr_7C_3 до самопасації [28]; невеликим вмістом (до 10-15 ат.%) в карбідних фазах заліза; високою сукупною концентрацією (~20 ат.%) хрому і силіцію в $Fe\alpha(Cr, Si)$, яка перевищує їхню критичну суму (14-15%) і може забезпечувати високу пасивність гомогенних сплавів [50-52]; формуванням при окисненні внутрішніх шарів цих покриттів гомогенної будови пасивної плівки на основі

Cr_2O_3 і SiO_2 з високими пасивуючими властивостями. Область стійкого пасивного стану сталі 45 з хромосиліцидним покриттям в 5% розчині сульфатної кислоти описується в широкому діапазоні потенціалів (від 0,1 до 1,3В) і тільки при більш високій поляризації відбувається її перехід в область транспасивації, у якій, згідно до діаграм Пурбе [114], може протікати реакція $\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 3\text{e}$ з подальшим утворенням аніону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Зі збільшенням концентрації сульфатної кислоти (з 5% до 10%) вплив хромосиліціювання на хід анодних поляризаційних кривих дещо змінюється і струм пасивації хромосиліційованої сталі 45 зростає. При тривалій витримці зразків з покриттям (від 0,25 до 24 годин) у розчині 10% сульфатної кислоти (рис. 4.25) вплив хромосиліціювання на електрохімічну поведінку сталі 45 зростає (на один порядок зменшується критичний струм, на два порядки густина струму пасивації).

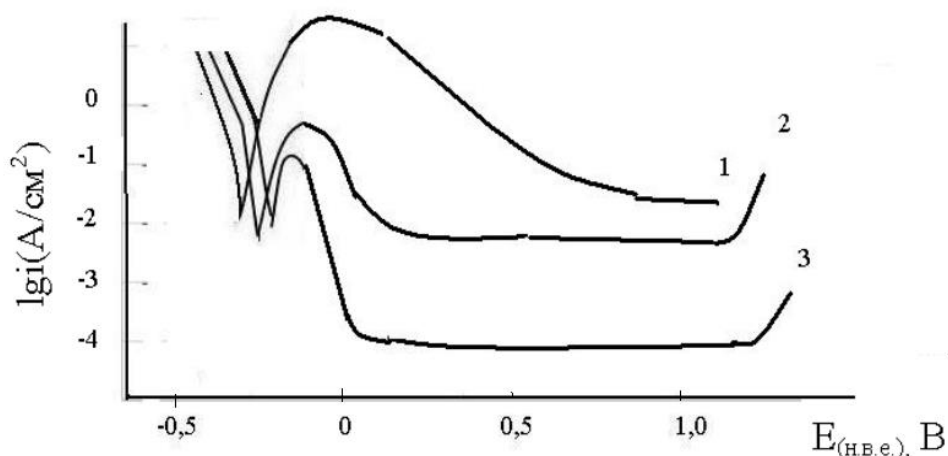


Рисунок 4.25 – Поляризаційні криві сталі 45 та сталі 45 з хромосиліцидним покриттям у 10% розчині сульфатної кислоти:

1- сталь 45, 2, 3 – сталь 45 з покриттям при 0,25 годин (2) и 24 годин витримки у розчині (3)

Аналогічна картина спостерігається і для сталі 45 при переході від 10% сульфатної до 10% хлоридної кислоти. Отримані дані свідчать про суттєвий вплив на захисні властивості пасивної плівки, яка утворюється на поверхні покриття, часу її формування, кислотності розчину, природи аніонів кислоти,

що обумовлено загальмованістю формуванням захисних оксидних плівок на поверхні покриття і можливістю їх руйнування іонами H^+ і аніонами кислоти (насамперед невеликими за розміром Cl^- - іонами).

Таким чином, основними чинниками, а саме, низькою перенапрягою виділення водню на карбідах хрому $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , які знаходяться у зовнішній зоні покриття, і можливістю руйнування аніонами кислоти пасивних плівок Cr_2O_3 і SiO_2 , які утворюються в процесі їх окиснення, пояснюється невисока корозійна стійкість вуглецевих сталей з нанесеними на їхні поверхні покриттями у розчинах сульфатної та хлоридної кислот. Повільне формування захисної плівки SiO_2 , можливість її руйнування аніонами кислоти, утворення гальванічної пари «сталь - покриття» (в якій сталь виступає як анод, а покриття - як катод) призводить з часом до підвищення швидкості корозії хромосиліційованої сталі і зменшенню захисної дії покриття.

Значно вищою захисною дією отримані хромосиліцидні покриття виявляють в умовах корозії з кисневою деполяризацією (розчини солей) та з воднево-кисневою деполяризацією (оцтова кислота), що обумовлено посиленням їх захисних плівок в окиснювальних середовищах [171-173]. Так, результати проведених електрохімічних досліджень показали, що E_c -потенціал хромосиліційованої сталі 45, як і необроблюваної сталі, у 3% NaCl є більш негативний, ніж рівноважний потенціал кисневого електроду, і корозія сталі 45 і сталі 45 з покриттям в 3% NaCl протікає з кисневою деполяризацією (рис. 4.26). Основними парціальними реакціями цих корозійних процесів, згідно до діаграм Пурбе [112], є відновлення кисню: $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ і розчинення заліза: $Fe \rightarrow Fe^{2+}$, яке в подальшому супроводжується реакцією: $Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$. На катодних поляризаційних кривих, знятих у 3% NaCl, в області невисоких поляризацій, поблизу E_c -потенціалу спостерігаються ділянки граничного струму відновлення кисню та оксидних плівок на сталі 45 з покриттям (10^{-4} - 10^{-5} А/см²).

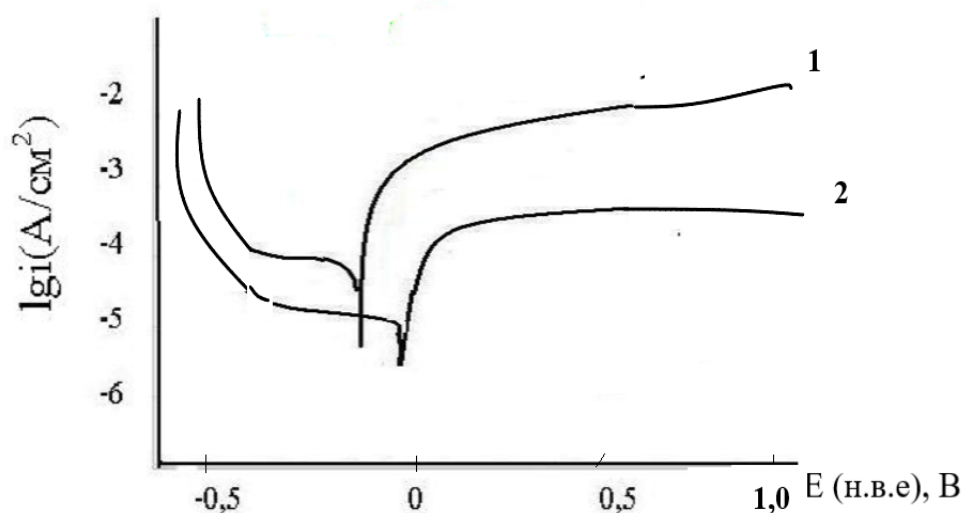


Рисунок 4.26 – Поляризаційні криві сталі 45 та сталі 45 з хромосиліцидним покриттям у розчині 3% хлориду натрію:

1 - сталь. 45, 2- сталь 45 з покриттям

При більш високих поляризаціях фіксується перехід кривих до лінійних тафелевих залежностей, які відповідають процесу виділення водню із молекул води: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$. Анодне розчинення сталі 45 і сталі 45 з хромосиліцидним покриттям протікає в активній області, і в широкому діапазоні потенціалів пасивації електродів не спостерігається, що обумовлено активуючою дією на анодний процес Cl^- - іонів [171-174]. Нанесення хромосиліцидних покриттів призводить до зниження швидкості катодної реакції відновлення кисню (що перебігає в області дифузійних обмежень), за рахунок гальмування швидкості його дифузії крізь поверхневий шар покриття, анодного розчинення сталі – завдяки високій хімічній стійкості карбідів хрому Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 та утворення захисних плівок Cr_2O_3 та SiO_2 .

У розчинах оцтової кислоти корозія хромосиліційованої сталі 45, як самої сталі 45, перебігає зі змішаною воднево-кисневою деполаризацією, частка якої у 5% розчині оцтової кислоти досягає 20%. На катодних поляризаційних кривих, знятих на сталі 45 і сталі У8А з нанесеними на їхні

поверхні покриттями поблизу їх E_c -потенціалів спостерігаються ділянки граничного струму катодного відновлення кисню та оксидних плівок, при більш високих поляризаціях – лінійні тафелеві залежності $\lg i - E$ процесу виділення водню. Анодне розчинення сталей 45 і У8А з нанесеними на їхні поверхні покриттями поблизу їх E_c -потенціалів перебігає в активній області, а при більш високих поляризаціях спостерігається їх перехід в пасивний стан. Нанесення покриттів призводить до гальмування катодних та анодних парціальних реакцій корозії досліджуваних сталей у 5% розчині оцтової кислоти і зсувом їх E_c -потенціалів у більш позитивний напрямок. Отримані покриття гальмують анодне розчинення сталей як в активній, так і в пасивній області, але швидкість анодного розчинення хромосиліційованої сталі 45 в пасивному стані є значно меншою, ніж сталі У8А з хромосиліцидним покриттям (рис. 4.27, 4.28). Останнє пояснюється, ймовірно, не тільки різним складом сталі-основи, а і різним хімічним та фазовим складом хромосиліцидних покриттів, отриманих на цих сталях, і вказують на суттєву роль діоксиду силіцію в утворенні пасивних шарів на сталях.

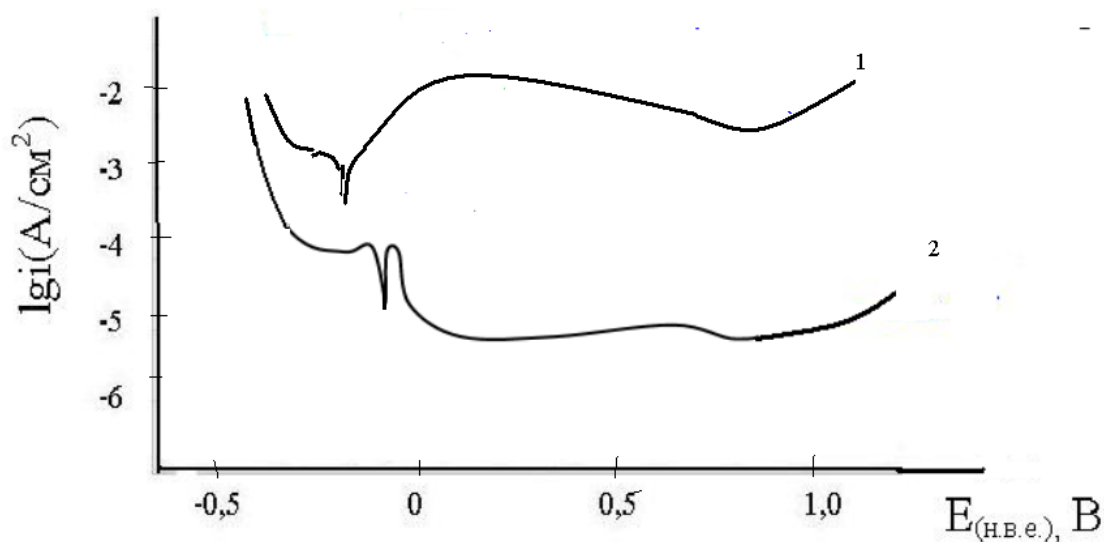


Рисунок 4.27 – Поляризаційні криві сталі 45 та сталі 45 з хромосиліцидним покриттям у розчині 10% оцтової кислоти:

1 - сталь. 45, 2- сталь 45 з покриттям

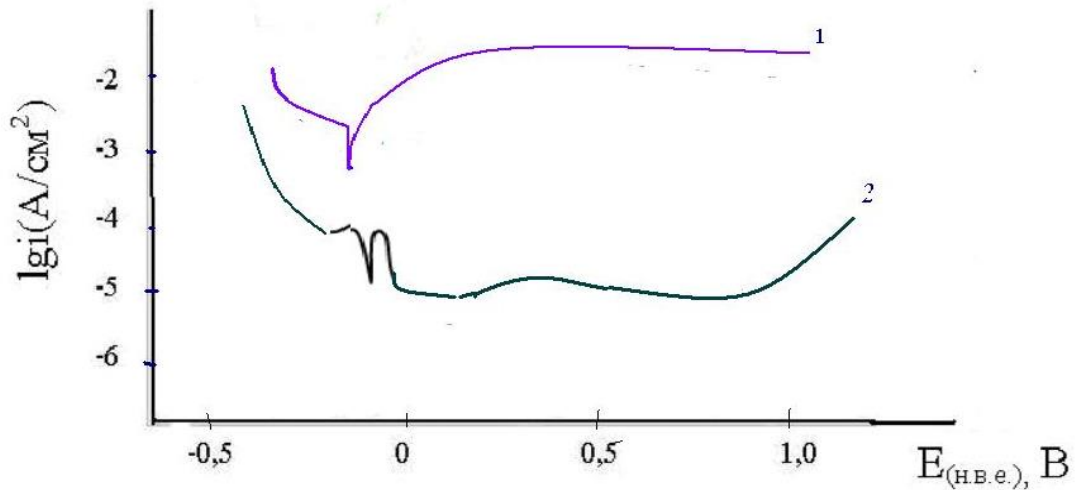


Рисунок 4.28 – Поляризаційні криві сталі У8А та сталі У8А з хромосиліцидним покриттям у розчині 5% розчині оцтової кислоти:

1 - сталь. У8А, 2- сталь У8А з покриттям

Найбільш суттєвий вплив на корозію та електрохімічну поведінку в досліджуваних водних середовищах виявляють отримані покриття у розчинах нітратної кислоти, в яких корозія сталей (45, У8А) протікає з переважно окислювальною депольаризацією за рахунок відновлення їх аніонів (рис. 4.29, 4.30, 4.31).

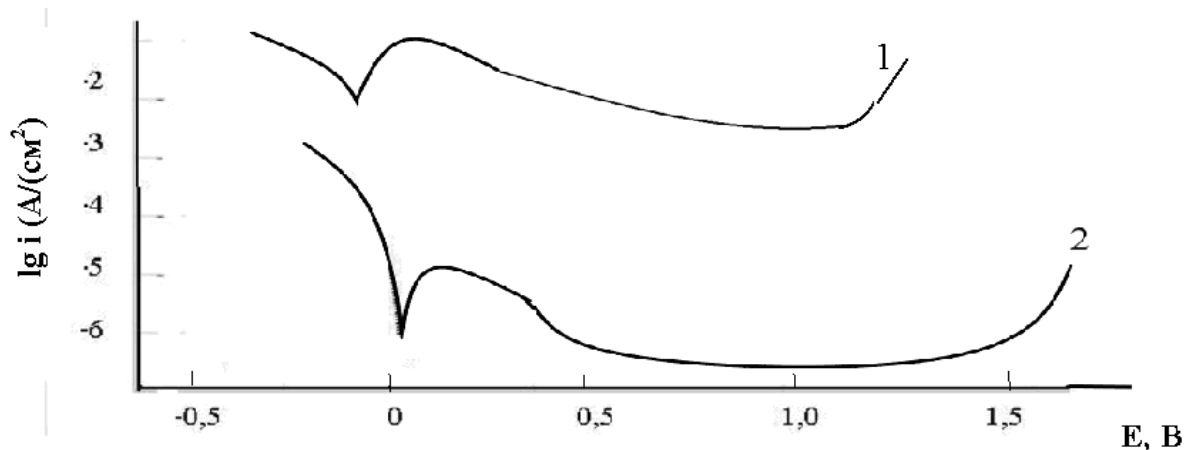


Рисунок 4.29 – Поляризаційні криві сталі 45 та сталі 45 з хромосиліцидним покриттям у розчині 5 % HNO_3 1 - сталь. 45, 2- сталь45 з покриттям

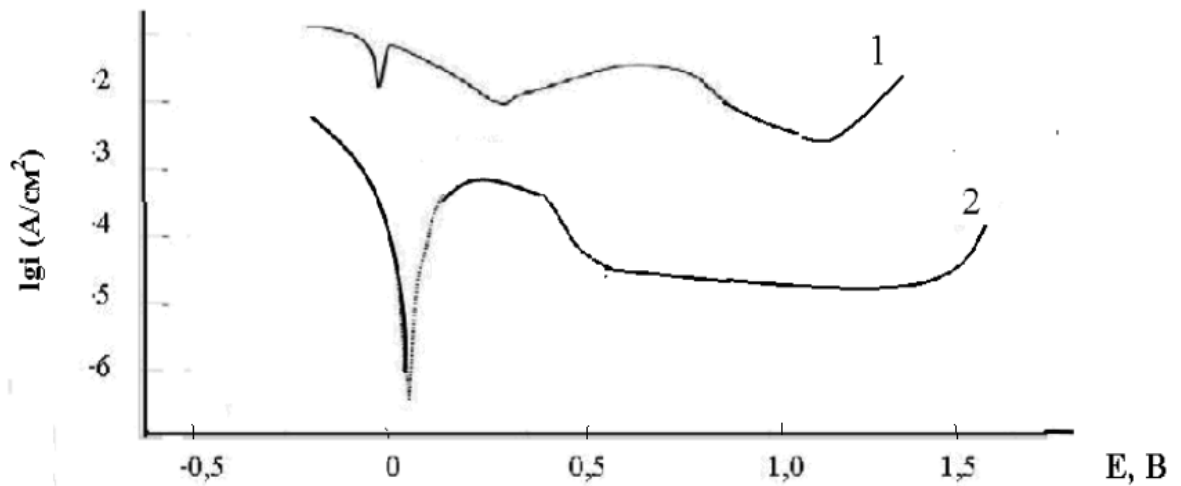


Рисунок 4.30 – Поляризаційні криві сталі 45 та сталі 45 з хромосиліцидним покриттям у розчині 20 %: 1 - сталь. 45, 2- сталь 45 з покриттям [171]

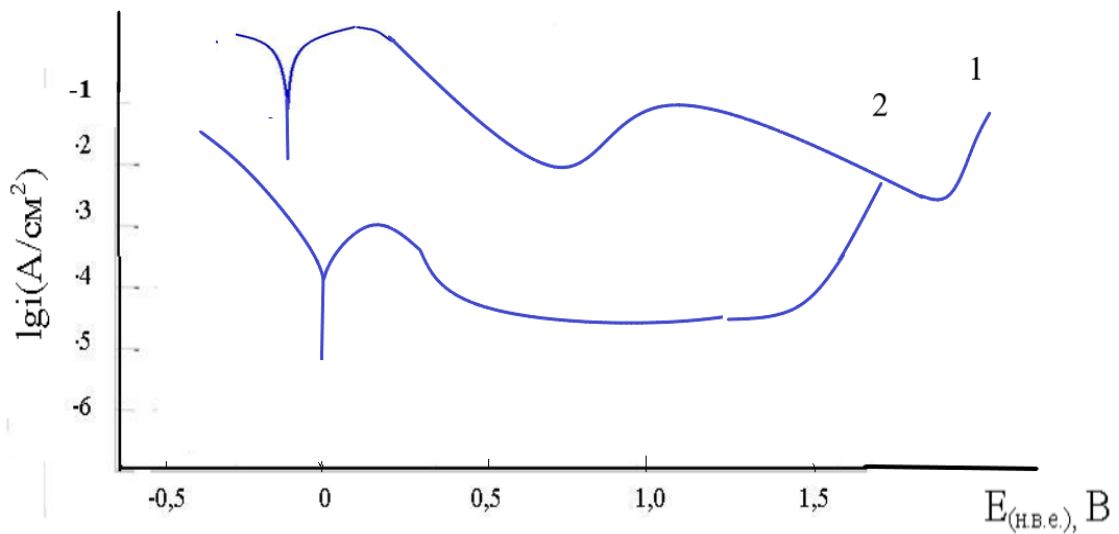


Рисунок 4.31 – Поляризаційні криві сталі У8А та сталі У8А з хромосиліцидним покриттям у розчині 20 % HNO_3
1 - сталь У8А, 2- сталь У8А з покриттям

Основними реакціями катодного процесу є виділення водню $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e = \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ та відновлення аніонів нітратної кислоти ($\text{NO}_3^- + 2e = \text{HNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$). В залежності від концентрації нітратної кислоти також може відбуватися відновлення NO_3^- аніону до NO , N_2 , N_2O . Анодне розчинення

сталей 45 і У8А з нанесеними на їхні поверхні покриттями поблизу E_c -потенціалу описується рівнянням Тафеля, зменшенню швидкості розчинення сталі в активній та в широкій області її анодної пасивації. Основними парціальними реакціями анодного процесу, згідно до діаграм Пурбе [112], є розчинення заліза: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ та $Cr \rightarrow Cr^{3+}$, потенціал корозії у розчинах 5, 20 % нітратної кислоти сталі і сталі з покриттями дорівнює $-0,010$ і $0,05V$ та $0,02$; $0,12 V$, відповідно. Перехід в область пасивного стану в цих розчинах для сталі У8А та 45 з покриттями починається при $0,2-0,5V$, а при $1,5-1,6 V$ відбувається вихід хромосиліційованої сталі з пасивного стану. Процес перепасивації хромосиліційованих сталей відбувається при потенціалі $1,6 V$, що, згідно до діаграм Пурбе, обумовлено розчиненням хрому та переходом його у розчин у вигляді аніону $Cr_2O_7^{2-}$ за реакцією $2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e$. Електрохімічні характеристики хромосиліційованої сталі 45 у розчинах електrolітів наведено у табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Електрохімічні показники хромосиліційованої сталі 45 в різних середовищах

Середовище	E_c, V	$i_c, A/cm^2$	E_p, V	$i_p, A/cm^2$
10% H_2SO_4	-0,22	$6,2 \cdot 10^{-3}$	0,12	$3,4 \cdot 10^{-3}$
10% HCl	-0,28	$1,6 \cdot 10^{-3}$	-	-
10% CH_3COOH	-0,18	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,05	$6,1 \cdot 10^{-6}$
20 % HNO_3	0,12	$6,3 \cdot 10^{-7}$	0,48	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Таким чином, проведеними електрохімічними випробуваннями було виявлено, що різна корозійна стійкість хромосиліційованих сталей в досліджуваних водних агресивних середовищах обумовлено впливом на корозійний процес низки чинників: різними видами деполяризації (водневою – у розчинах сульфатної та хлоридної кислот, кисневою – у розчині 3% $NaCl$, воднево-кисневою – у розчинах оцтової кислоти, переважно з окиснювальною – у розчинах нітратної кислоти, та селективною участю аніонів в процесі анодного розчинення (активууючою SO_4^{2-} , Cl^- , пасивуючою

NO_3^-) та різним впливом покриттів на парціальні реакції корозійних процесів. Виявлено, що в умовах корозії з водневою деполяризацією (розчини сульфатної та хлоридної кислот) хромосиліцидні покриття виявляють невисоку захисну дію, значно вищу вони мають в умовах корозії з кисневою (в розчинах солей) та з киснево-водневою деполяризацією (в оцтовій кислоті), найвищу – переважно з окислювальною деполяризацією (розчини нітратної кислоти).

В роботі методом кількісної металографії [138] встановлено, що хромосиліціювання вуглецевих сталей призводить до незначного підвищення поруватості порівняно з покриттями на основі карбідів хрому та зменшення, приблизно у 2 рази, порівняно з дифузійними силіцидними покриттями (табл. 4.7). Незначне зростання поруватості хромосиліцидного покриття над покриттям на основі карбідів хрому можна пояснити виходячи з порівняння атомних радіусів хрому і силіцію.

Таблиця 4.7 – Поруватість дифузійних покриттів

Вид ХТО	Кількість пор на 1 см ² поверхні покриття
Силіціювання	6-7
Хромування	1-2
Хромосиліціювання	2-3

Відомо, що атомні радіуси хрому значно менші за атомні розміри силіцію [144]. Силіцій, розчиняючись у карбідах хрому, сильно деформує їх кристалічну ґратку, внаслідок чого виникають значні внутрішні напруження. Саме в місцях з підвищеною концентрацією напруг можуть виникати додаткові вакансії та їх стиснення, що і супроводжується підвищенням поруватості хромосиліцидних покриттів. Слід зазначити, що пори, встановлені за прийнятою методикою [27], відносяться до наскрізних, тобто вони утворюються безпосередньо на поверхні дифузійного шару і закінчуються на межі його розділу з матрицею оброблюваної сталі. Одночасна присутність на поверхні хромосиліцидних покриттів окремих

великих пор та великої кількості дрібних пор дає можливість зробити припущення, що під час формування дифузійних шарів, з появою нових пор відбувається зростання раніше утворених. При цьому спостерігається перебіг двох конкуруючих процесів: утворення нових пор та їх зростання за рахунок утворення вакансій, та «лікування порами» за рахунок ефекту дифузійного спікання, оскільки відомо, що оксид силіцію здатен до самовідновлення [69, 70]. Слід зазначити, що пори на поверхні захисного хромосиліцидного покриття зберігаються при кімнатній температурі лише протягом 6...10 годин. Надалі, в результаті окиснення та виникнення плівки оксидів, поруватість поступово знижується і може досягти рівня значень для покриттів на основі карбідів хрому. Саме виникнення плівки оксиду хрому та оксиду силіцію призводить до суттєвого підвищення жаростійкості в атмосфері повітря та корозійної стійкості досліджених покриттів у розчинах технічної, води, оцтової кислоти та нітратної кислоти, де корозійний процес перебігає з кисневою та переважно окиснювальною деполяризацією, і зменшення її у розчинах сульфатної і хлоридної кислот, де корозія протікає з водневою деполяризацією.

4.3 . Вплив хромосиліцидних покриттів на зносостійкість сталей

4.3.1 Триботехнічні дослідження хромосиліцидних покриттів в умовах абразивного зношування

Деталі машин і апаратів, які застосовують в машинобудуванні, в хімічній та в інших галузях промисловості повинні мати не тільки високу жаростійкість, корозійну стійкість, а і зносостійкість [12, 36, 41]. Відомо, що зносостійкість матеріалів пов'язано з їх мікротвердістю [12, 16, 41]. Однак, літературні дані щодо твердості та зносостійкості хромосиліцидних покриттів мають уривчастий характер і нерідко мають суперечливий характер [23, 24, 61, 62, 64]. Відомо, що твердість впливає на механічні характеристики покриттів, а саме на їх стійкість до зносу [12, 16, 24, 27, 41,

61, 62, 178-180], Твердість загартованих і низьковідпущених сталей 45 і У8А дорівнює 52 і 62 одиниць HRC, відповідно. Мікротвердість на поверхні дифузійного шару після силіціювання, змінюється в межах від 3,0 ГПа до 6,5 ГПа [69, 70], мікротвердість карбідів хрому становить 16,5 ГПа [24, 27, 61, 64, 178], мікротвердість отриманого хромосиліцидного покриття на сталі 45 становить 19,5 ГПа [154, 184, 185].

Методику випробувань, яку наведено в роботі [27, 178], нами було досліджено вплив силіцидного, карбідного та хромосиліцидного покриттів на зносостійкість сталі 45. Результати випробувань на абразивну зносостійкість покриттів показали, що насичення вуглецевої сталі 45 хромом та силіцієм призводить до підвищення її зносостійкості в умовах абразивного зношування у $\sim 13,0$ разів (рис. 4.32).

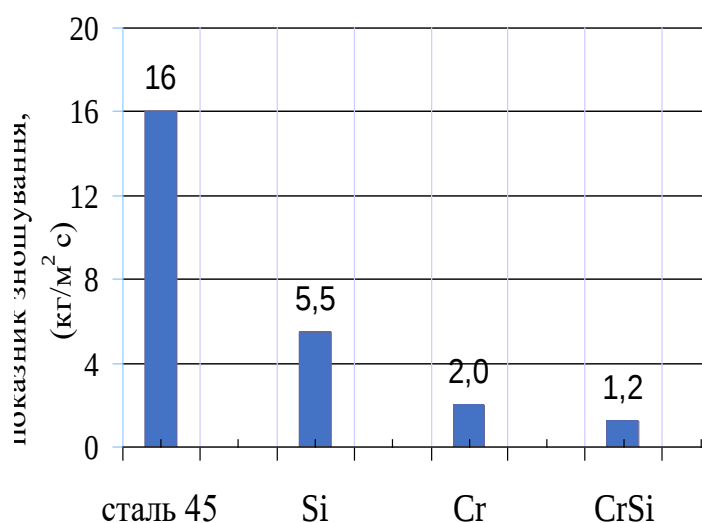


Рисунок 4.32 – Зносостійкість сталі 45 після гартування та відпуску, силіціювання, хромування, хромосиліціювання [184]

Отримані результати знаходяться у відповідності з роботами авторів [44, 181, 182], згідно яким за абразивного зношування без ударних навантажень вирішальним чинником є твердість. При цьому, чим вище значення цієї характеристики зовнішньої зони покриття, тим менше показник

зносостійкості. Отримані нами результати узгоджуються з даними авторів роботи [179], в якій показано, що зносостійкість середньовуглецевих хромосиліційованих сталей в умовах абразивного зношування не поступаються борованим і хромованим сталям.

В роботі було встановлено [183, 184], що основним видом зношування за прийнятих умов проведення випробувань є видалення частинок поверхневого шару металу або покриття шляхом мікрорізання частинками абразиву (частинами карбіду бору). При цьому, на випробуваній поверхні сталі 45 після загартування і низького відпуску, а також після шліфування утворюються суцільні подряпини, глибина яких досягає 1 мкм. Виявлено, процеси зносу хромосиліцидного покриття на сталь 45 розвиваються в тонких поверхневих шарах, при цьому, на поверхні покриття з'являються подряпини, які стають преривчастими і поширюються на глибину не більше 0,5 мкм.

4.3.2 Триботехнічні дослідження хромосиліцидних покриттів в умовах тертя без змащувального матеріалу

З метою визначення стійкості хромосиліцидних покриттів в умовах тривалих контактних навантажень, в роботі були проведені випробування на зносостійкість за схемою вал - вкладка протягом 15, 30 і 60 хвилин. Триботехнічні дослідження в умовах тертя без змащувального матеріалу показали, що нанесення хромосиліцидного покриття підвищує зносостійкість сталі 45 ~ 13,0 раз, а коефіцієнт тертя знижується у 1,5 рази [183, 184]. Результати триботехнічних випробувань наведні на рис. 4.33.

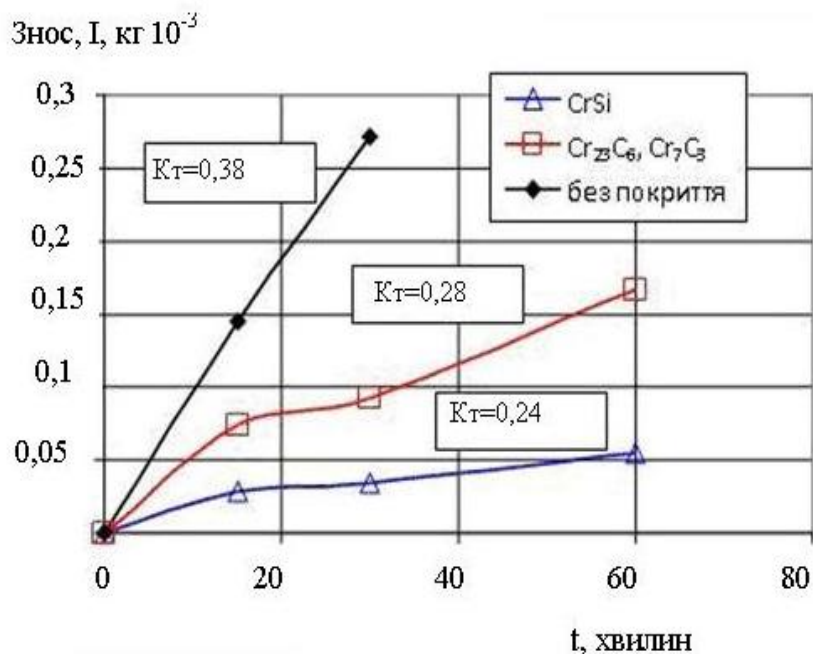
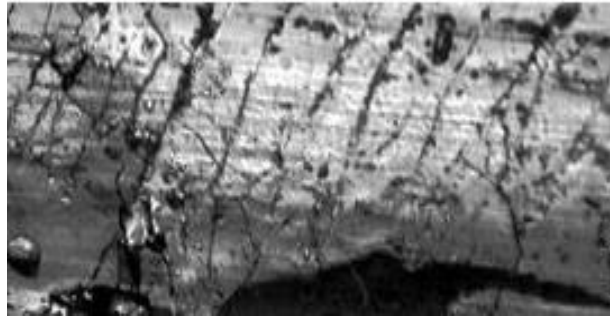


Рисунок 4.33 – Триботехнічні показники сталі 45 та сталі 45 з покриттями при терті без змашувального матеріалу по схемі вал – вкладка з вимірюванням втрати маси ($P=0,5$ МПа, $V=10$ м/с)

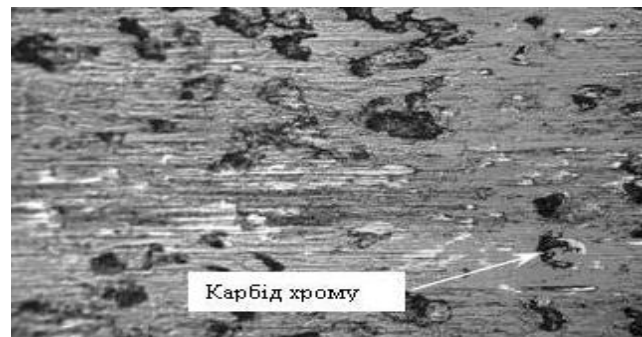
Триботехнічні показники для сталі 45 та сталі з хромосиліцидним покриттям наведено в роботі [183], для покриття на основі карбідів хрому в роботі [178]

Методом рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що після хромосиліціювання сталі 45 на поверхні формуються шари з карбідів хрому, а вглибині покриття - твердий розчин хрому та силіцію в α - залізі, а мікротвердість поверхні складає 19,5 ГПа [154, 184]. Можемо припустити, що підвищення зносостійкості хромосиліційованої сталі 45 пов'язано з її вищою мікротвердістю порівняно з твердістю чистих карбідів хрому. Металографічними дослідженнями хромосиліцидного покриття після триботехнічних випробувань було виявлено, що в зоні тертя на дні лунки зносу глибина якої приблизно сягає 6 - 10 мкм, фіксувалися наявність часток карбідних фаз, які ймовірно, захоплюються контртілом та вбудовуються в найбільш пластичні ділянки поверхні лунки зносу (рис. 4.34, 4.35).



х400

Рисунок 4.34 – Мікроструктура поверхні тертя зразка сталі 45 з хромосиліцидним покриттям [183]



х400

Рисунок 4.35 – Мікроструктура сталі 45 з хромосиліцидним покриттям після тертя

Існує припущення, що процес знос триває до певного «критичного» розміру зерна і потім знос поверхні покриття залишається постійним або зовсім гальмується [44]. Ймовірно, матеріал покриття, розташований на периферії лунки зносу, приймає активну участь у формуванні вторинних структур. Крім того, окремі елементи зруйнованого покриття під дією контртіла виносяться в зону основного сплаву і закріплюються в лунці зносу. Таким чином, формується структура з м'якої основи і твердими включеннями карбідних фаз, що, також, сприяє підвищенню стійкості до зносу хромосиліцидних покриттів [178]. Проведені випробування показали, що

стійкість до зносу хромосиліцидних покриттів не поступається зносостійкості іншим захисним покриттям [178, 182].

Висновки до розділу 4

1.Термогравіметричним методом проведеним протягом однієї години виявлено стійкість хромосиліцидної сталі 45 до 1000 °С. Показано, що при температурі 800 °С дифузійні хромосиліцидні покриття підвищують опірність високотемпературній корозії сталі 45 у ~23,0 рази. Встановлено, що жаростійкість покриттів підвищується в ряду: сталь У10А → сталь 20 → сталь 45. Механізм окиснення хромосиліцидних покриттів підпорядковується параболічному закону зростання плівок в дослідженому інтервалі температур (700-1000 °С), що свідчить про дифузійний механізм процесу окиснення.

2.Встановлено, що після окиснення при температурі 1000 °С на поверхні хромосиліцидних покриттів на сталі 45 та сталі 20 утворюються оксид хрому Cr_2O_3 та оксид силіцію SiO_2 , який виконує роль бар'єрного шару та розташований на глибині 10 - 15 мкм, але для покриттів, нанесених на сталь У10А, наявність в дифузійному шарі оксиду силіцію не фіксується, що обумовлено різним хімічним складом хромосиліцидних покриттів. Мікрорентгенофлуоресцентним аналізом було показано, що після окиснення в шарі твердого розчину хрому та силіцію в α -залізі вміст силіцію складає 2,89 ат.% для сталі 20 та 6,75 ат.% для сталі 45, тоді як для сталі У10А вміст силіцію складає лише 0,30 ат.%. Рентгеноструктурним аналізом після окиснення показано, що в покриттях на сталі 45 та сталі 20 зберігаються фази Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , твердий розчин хрому та силіцію в α - залізі та фіксується поява оксиду хрому Cr_2O_3 та на глибині 10 - 15 мкм оксиду силіцію SiO_2 . Запропоновано модель високотемпературного окиснення хромосиліцидних покриттів.

3.Проведені дослідження дозволили шляхом побудови параметричної діаграми жаростійкості провести оцінювання довговічності захисного хромосиліциного дифузійного покриття для різних температур 800 - 1000 °C та тривалості випробувань (1-6 годин). Використовуючи побудовану діаграму можна графічно спрогнозувати середню швидкість корозії покриття протягом заданого часу в зазначеному температурному інтервалі (чим вище температура нагріву, тим нижче параметр R і вища швидкість корозії покриття).

4. Проведені корозійні випробування показали, що хромосиліцидні покриття зменшують швидкість корозії сталі 45 у 2,2 рази у розчині 10% сульфатної кислоти, у 3,5 рази розчині 5% хлоридної кислоти, у 3,2 у розчині 10% хлоридної кислоти, у 4,2 рази у розчині 3% хлориду натрію, у 5,7 рази у технічній воді, у 7,0 рази у розчині 10% оцтової кислоти. Високу корозійну стійкість хромосиліцидні покриття проявляють у розчинах 5%, 10% та 20% нітратної кислоти, коефіцієнти гальмування в цих розчинах дорівнюють, 12,0-15,0; 30,0; 720,0-750,0, відповідно. Тривалі корозійні дослідження показали високі захисні властивості хромосиліцидного покриття у розчинах нітратної кислоти, оцтової кислоти та у 3% розчині хлориду натрію ($Z=84,0-99,9\%$).

5.Встановлено, що різна корозійна стійкість хромосиліцидних покриттів обумовлена як зміною характеру деполяризації корозійного процесу (від водневої у розчинах сульфатної, хлоридної, переважно окиснювальної у розчинах нітратної кислоти до кисневої у розчині хлориду натрію та воднево-кисневою у оцтовій кислоті), так і різним впливом аніонів (активуючим - іонів SO_4^{2-} , Cl^- , пасивуючим - іонів NO_3^-) на анодне розчинення металів. Показано, що захисні властивості хромосиліцидних покриттів та схильність їх до пасивації підсилюється від переходу від сульфатної, хлоридної до оцтової та нітратної кислот.

6. Вольтамперометричними дослідженнями показано, що у розчинах сульфатної та хлоридної кислот корозія сталі 45 та сталі 45 з покриттям протікає в активній області з водневою деполяризацією, і головними реакціями такого процесу є виділення водню та розчинення заліза. Електрохімічні випробування у розчинах цих кислот показали, що хромосиліціювання сталі призводить до підвищення швидкості катодної реакції корозійних процесів, що обумовлено більш низькою перенапругою водню на карбідах хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) і гальмування анодної реакції розчинення сталі (насамперед, за рахунок високої хімічної стійкості карбідів хрому). У 3% NaCl корозія сталі 45 і сталі 45 з покриттям протікає з кисневою деполяризацією і основною катодною реакцією процесів є відновлення кисню, яка перебігає в області дифузійних обмежень. У розчинах оцтової кислоти корозія сталі 45 і сталі 45 з покриттям протікає зі змішаною воднево-кисневою деполяризацією. Нанесення хромосиліцидного покриття на сталь 45 призводить до гальмування процесу відновлення кисню, виділення водню та анодного розчинення сталі в активній області та в області пасивного стану. У розчинах нітратної кислоти хромосиліціювання сталі 45 призводить до підвищення поляризації катодних та анодних парціальних реакцій її корозії, зміщенню стаціонарного потенціалу у більш позитивний напрямок, значного зменшення швидкості корозії і струму пасивації і при $E=1,5-1,6$ В відбувається вихід хромосиліційованої сталі 45 з пасивного стану, що обумовлено переходом в розчині аніона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

7. Виявлено, що процес дифузійного хромосиліціювання призводить до підвищення зносостійкості сталі 45 в умовах абразивного зношування $\sim 13,0$ разів, в умовах тертя без змащувального матеріалу $\sim 7,5$ разів. Висока зносостійкість хромосиліцидних покриттів пов'язана з високою мікротвердістю поверхневих шарів на основі карбідів хрому та утворенням на поверхні оксиду хрому Cr_2O_3 , який виконує роль твердого мастила.

Результати досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях:

1. Погребова І.С., Янцевич К.В. Жаростійкість дифузійних хромосиліцидних покриттів, нанесених на вуглецеві сталі. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2011. №2. С.152-155.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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, Great Britain. 2001. P. 63.
7. 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. Germany. 2002. P. 165.
8. Iantsevitch C.V. Corrosion stability alloyed by chromium silicide protective coatings. Book of Abstract International Conference «*EUROCORR - 2003*». 28 September - 2 October 2003, Budapest, Hungary. P. 303.
9. 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.

10. Погребова И.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.

11. 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.

12. Янцевич К.В. Зносостійкість та корозійна стійкість комплексних хромосиліцидних дифузійних покриттів на сталі 45. Збірка тез доповідей VIII Всеукраїнської науково-технічної конференції *«Сучасні технології у промисловому виробництві»*. 20-23 квітня 2021р., м. Суми. С. 89-90.

13. 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). November 15-17 2022. Lviv. P.38.

14. 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., м. Київ. С.53.

РОЗДІЛ 5

КИСЛОТОСТІЙКІСТЬ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ З ОКИСНЕНИМИ ХРОМОСИЛІЦИДНИМИ ПОКРИТТЯМИ

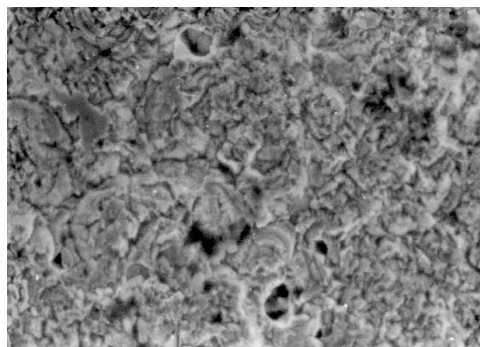
Результати досліджень, наведених у розділі 4, показали, що нанесення хромосиліцидного покриття запропонованим способом дозволяє підвищити жаростійкість вуглецевої сталі 45 за температури 800 °С у ~23 разів, зносостійкість у 7,0-13,0 разів, корозійну стійкість у технічній воді, розчинах оцтової та нітратної кислот, проте у розчинах відновлювальних кислот хромосиліцидні покриття виявляють невисоку захисну дію. При тривалих корозійних випробуваннях у розчинах сульфатної та хлоридної кислот (після 24 - 144 годин) на поверхні хромосиліцидних покриттів виникають вогнища локальної корозії (рис. 5.1). Після появи дефектів, які руйнують суцільний поверхневий шар, виникає гальванічна пара карбіди хрому (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) – матриця, внаслідок чого покриття починають відшаровуватися від основи і повністю руйнуватися.



Рисунок 5.1 – Зовнішній вигляд зразків зі сталі 45 з хромосиліцидним покриттям

а) вихідний зразок; б) зразок після 48 годин корозійних випробувань у розчині 10% H_2SO_4

Мікроструктурний та рентгеноструктурний аналізи зразків сталі 45 з хромосиліцидним покриттям після 24 годин витримки у розчині сульфатної кислоти показали зменшення товщини дифузійного шару без зміни його фазового складу. Мікроструктуру поверхні сталі 45 з хромосиліцидним покриттям після корозійних випробувань у розчині сульфатної кислоти наведено на рис. 5.2.



×500

Рисунок 5.2 – Мікроструктура хромосиліцидного покриття на сталі 45 після 24 годин корозійних випробувань у розчині 10 % сульфатній кислоті

Мікрорентгеноспектральним аналізом було досліджено зміну хімічного складу по перерізу хромосиліцидного покриття після корозійних випробувань в 10% розчині сульфатної кислоти. При порівнянні хімічного складу хромосиліцидного покриття у вихідному стані та після 24 годин експозиції у 10% розчині сульфатної кислоти було встановлено, що в карбідному шарі відбувається зменшення кількості хрому (з 52,87 до 10,72 ат.%) і майже повне розчинення заліза (з 31,24 до 0,62 ат.%). Таким чином, на підставі отриманих результатів досліджень виникла необхідність запропонувати додаткові шляхи підвищення корозійної стійкості вуглецевих сталей у розчинах відновлювальних кислот.

5.1 Вплив високотемпературного окиснення в атмосфері повітря на корозійну стійкість вуглецевих сталей з хромосиліцидними покриттями в розчинах кислот

Додатково підвищити корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів в розчинах відновлювальних кислот можливо за рахунок проведення високотемпературного окиснення в атмосфері повітря [185, 186]. Масометричні випробування протягом 24 годин у розчинах 10% сульфатної та 10% хлоридної кислот показали зростання корозійної стійкості хромосиліцидованих сталей 20, 45, У10А після однієї – двох годин витримки в атмосфері повітря в інтервалі температур 823 - 1023К у 20,0 – 298,0 раз (табл. 5.1, 5.2, рис.5.2, 5.3). Так, наприклад, високотемпературне окиснення покриттів, нанесених на сталі У10А, 20, 45, за температури 1023К та часі витримки протягом однієї години призводить до гальмування корозії у 10 % сульфатній кислоті у 98,0; 116,0; та 122,0 рази, відповідно.

Таблиця 5.1 – Вплив високотемпературного окиснення на корозійну стійкість хромосиліцидкованої сталі 45 у 10% розчині сульфатної кислоти

Тривалість окиснення, годин	Температура окиснення, К	K_m , (г/(м ² год))	γ	Z, %
1 година	823	1,24	22,6	95,57
	873	0,712	38,0	97,36
	973	0,412	66,0	98,48
	1023	0,221	122,0	99,19
2 години	823	0,501	52,0	98,00
	873	0,391	68,0	98,53
	973	0,182	151,0	99,33
	1023	0,091	298,0	99,66

Швидкість корозії неокисненого покриття $K_m = 27,12$ (г/(м² год)), Тривалість корозійних випробувань – 24 години

Таблиця 5.2 – Вплив високотемпературного окиснення на корозійну стійкість хромосиліційованої сталі У10А у 10% розчині сульфатної кислоти

Тривалість окиснення, годин	Температура окиснення, К	K_m , (г/(м ² год))	γ	Z, %
1 година	823	1,721	20,0	95,57
	873	1,022	34,0	97,36
	973	0,413	62,0	98,48
	1023	0,351	98,0	99,19
2 години	823	0,503	49,0	98,00
	873	0,642	54,0	98,53
	973	0,281	123,0	99,33
	1023	0,129	267,0	99,66

Швидкість корозії неокисненого покриття $K_m=34,48$ (г/(м² год), Тривалість випробувань – 24 годин

Такий самий вплив на захисну дію покриттів виявляє ізотермічна витримка в атмосфері повітря і у розчинах хлоридної кислоти (табл. 5.3, 5.4, рис. 5.7, 5.8).

Таблиця 5.3 – Вплив високотемпературного окиснення на корозійну стійкість хромосиліційованої сталі 45 у 10% розчині хлоридної кислоти

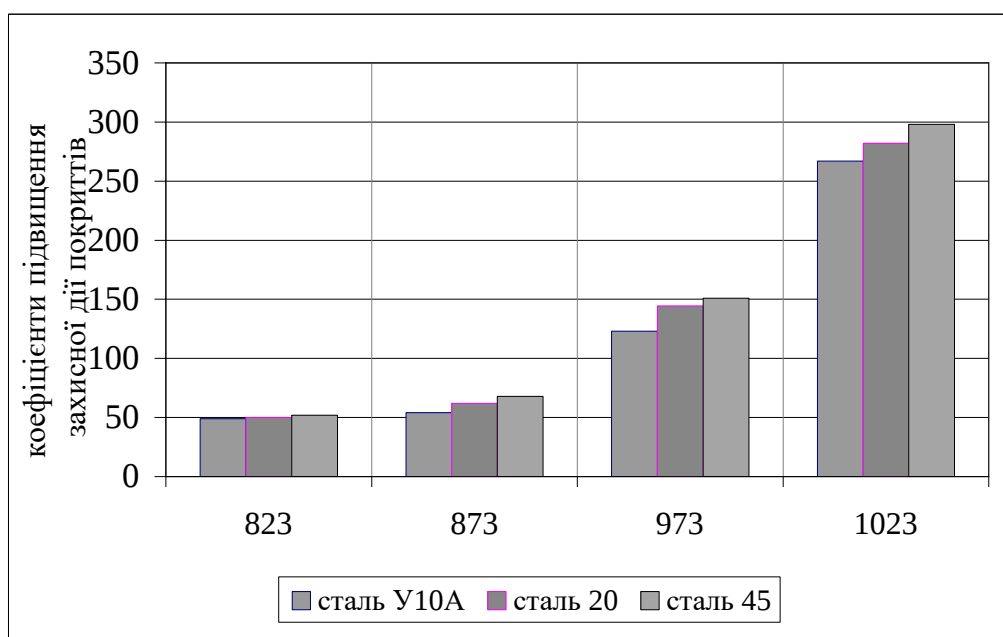
Тривалість окиснення, годин	Температура окиснення, К	K_m , (г/(м ² год))	γ	Z, %
1 година	823	0,412	23,0	95,45
	873	0,211	39,0	97,43
	973	0,078	120,0	98,48
	1023	0,065	141,0	99,29
2 години	823	0,242	38,0	97,36
	873	0,109	84,0	98,80
	973	0,058	157,0	99,27
	1023	0,051	180,0	99,44

Швидкість корозії неокисненого покриття $K_m=9,22$ (г/(м² год), Тривалість випробувань – 24 години

Таблиця 5.4 – Вплив високотемпературного окиснення на корозійну стійкість хромосиліційованої сталі У10А у 10% розчині хлоридної кислоти

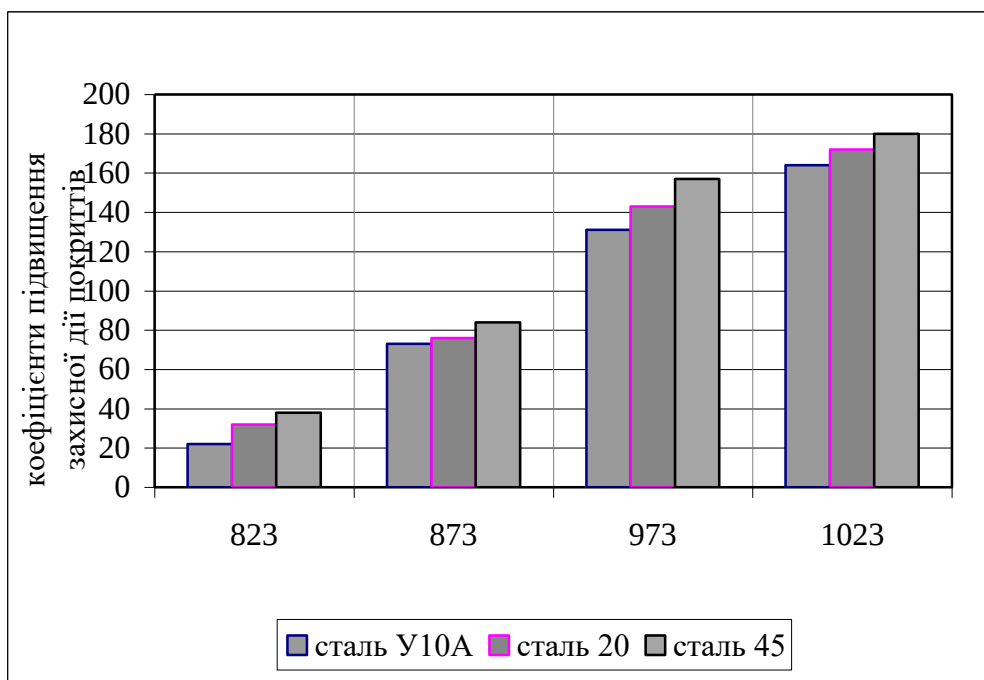
Тривалість окиснення, годин	Температура окиснення, К	K_m , (г/(м ² год))	γ	Z, %
1 година	823	0,838	16,0	93,75
	873	0,745	18,0	94,44
	973	0,152	88,0	98,86
	1023	0,115	116,0	99,13
2 години	823	0,610	22,0	95,45
	873	0,213	63,0	98,41
	973	0,102	131,0	99,23
	1023	0,081	164,0	99,39

Швидкість корозії неокисненого покриття $K_m = 13,42$ (г/(м²год)), Тривалість корозійних випробувань – 24 години



2 години окиснення

Рисунок 5.2 – Коефіцієнти підвищення захисної дії в 10% розчині H_2SO_4 хромосиліційованих сталей окиснених при різних температурах ізотермічної витримки в атмосфері повітря



2 години окиснення

Рисунок 5.3 – Коефіцієнти підвищення захисної дії в 10% розчині HCl хромосиліційованих сталей окиснених при різних температурах ізотермічної витримки в атмосферному повітрі

З підвищенням часу окиснення (до двох годин) захисна дія хромосиліцидних покриттів, нанесених на різні сталі, зростає приблизно у 1,5 - 2,0 рази. Витримка більше двох годин в атмосферному повітрі зразків з покриттям не впливає на їх захисну дію у розчинах сульфатної та хлоридної кислот. Довготривала експозиція зразків з покриттями у розчинах кислот показали, що захисна дія окиснених покриттів залишається високою (рис.5.4). Виявлено, що більш висока корозійна стійкість окиснених хромосиліцидних покриттів, нанесених на сталь 20 та сталь 45, ніж на сталь У10А, пов'язана з наявністю в їх дифузійному шарі оксиду хрому та оксиду силіцію. Показано, що високотемпературне окиснення покриттів при однієї та двох годинах ізотермічної витримки забезпечує ступінь захисту вуглецевих сталей на рівні 98,0-99,8% (табл. 5.5, 5.6).

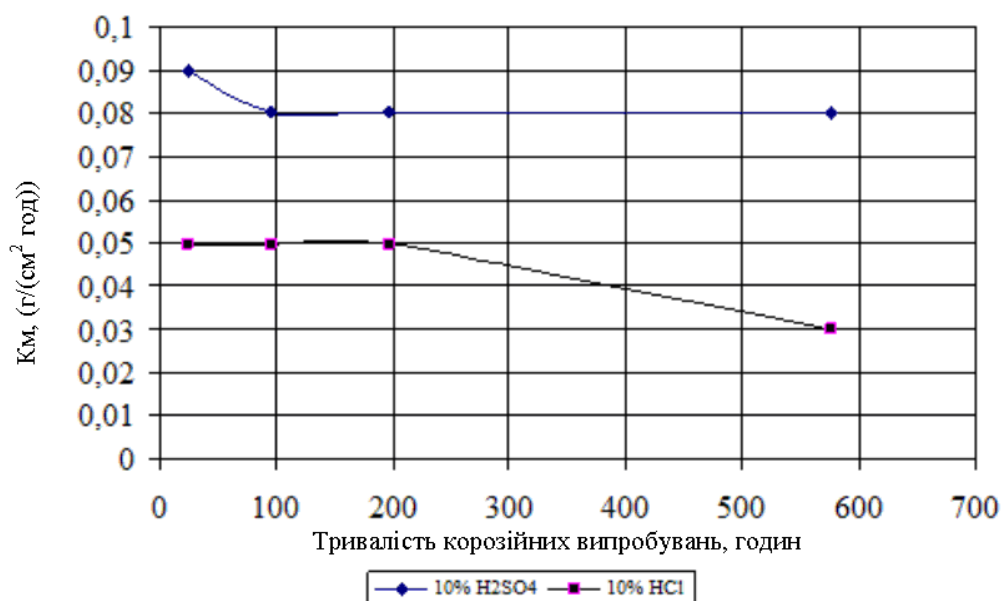


Рисунок 5.4 – Зміна швидкості корозії окисненої хромосиліцієваної сталі 45 за довготривалої витримки у розчинах кислот (температура окиснення зразків - 1023К, тривалість окиснення -2 години)

Таблиця 5.5 – Вплив температури окиснення хромосиліцидних покриттів на корозійну стійкість вуглецевих сталей у розчинах кислот

Температура окиснення, К	Марка сталі	10 % H ₂ SO ₄		10 % HCl	
		γ	Z, %	γ	Z, %
873	Сталь 20	78,0	98,7	108,0	99,0
	Сталь 45	84,0	98,9	120,0	99,1
	Сталь У10А	64,0	98,4	50,0	98,0
973	Сталь 20	136,0	99,2	294,0	99,6
	Сталь 45	145,0	99,3	372,0	99,7
	Сталь У10А	121,0	99,1	246,0	99,5
1023	Сталь 20	232,0	99,5	360,0	99,7
	Сталь 45	268,0	99,6	437,0	99,8
	Сталь У10А	186,0	99,4	324,0	99,6

γ_n (сталь 20) = 2,0; γ_n (сталь 45) = 2,2; γ_n (сталь У10А) = 1,9 – у 10 % H₂SO₄

γ_n (сталь 20) = 3,0; γ_n (сталь 45) = 3,1; γ_n (сталь У10А) = 2,8 – у 10 % HCl

Тривалість окиснення – 1 година

Таблиця 5.6 – Вплив температури окиснення хромосиліцидних покриттів на корозійну стійкість вуглецевих сталей у розчинах кислот

Температура окиснення, К	Марка сталі	10 % H_2SO_4		10 % HCl	
		γ	Z, %	γ	Z, %
873	Сталь 20	104,0	99,2	228,0	99,6
	Сталь 45	149,0	99,3	260,0	99,6
	Сталь У10А	102,0	99,0	176,0	99,4
973	Сталь 20	296,0	99,6	429,0	99,7
	Сталь 45	332,0	99,7	486,0	99,8
	Сталь У10А	233,0	99,5	366,0	99,7
1023	Сталь 20	554,0	99,8	516,0	99,8
	Сталь 45	655,0	99,8	558,0	99,8
	Сталь У10А	507,0	99,8	459,0	99,8

γ_n (сталь 20) = 2,0; γ_n (сталь 45) = 2,2; γ_n (сталь У10А) = 1,9 – у 10 % H_2SO_4 ; γ_n (сталь 20) = 3,0; γ_n (сталь 45) = 3,1; γ_n (сталь У10А) = 2,8 – у 10 % HCl . Тривалість окиснення – 2 години

Тривалою експозицією у розчині сульфатної кислоти зразків з покриттями виявлено, що окисненні в атмосфері повітря покриття мають більш позитивний потенціал вільної корозії ($E=0,01V$), ніж не окиснені ($E=-0,22 V$), що пов'язано з формуванням захисних оксидних шарів на поверхні покриття (рис. 5.5).

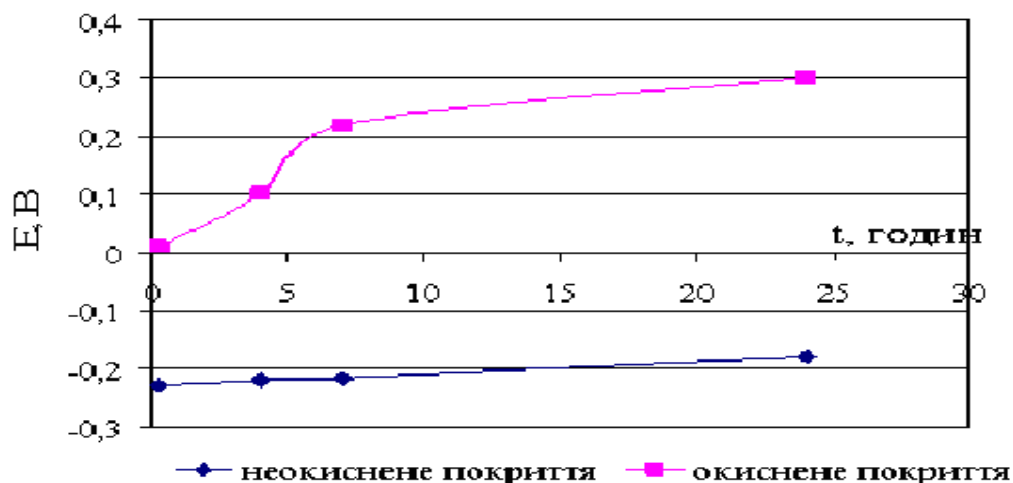


Рисунок 5.5 – Зміна потенціалу від часу витримки у розчині 10% H_2SO_4

окисненого та неокисненого хромосиліцидного покриття на сталі 45
(Температура окиснення - 1023K, час витримки – 1 година)

Вольтамперометричними дослідженнями у розчині 10% сульфатної кислоти встановлено, що окиснення на повітрі при кімнатній температурі (48 годин) покриття характеризується більшою поляризацією часткових реакцій корозійного процесу, ніж неокиснення, та більш широкою ділянкою пасивного стану (зі струмами пасивації близькими до 10^{-5} А/см²). На анодних поляризаційних кривих спостерігається поява "катодної петлі", що відповідає граничному струму відновлення кисню (10^{-5} А/см²) (рис. 5.6). В роботах зазначено [187-189], що поява "катодної петлі" свідчить про нестійкий пасивний стан утворених оксидних плівок. Зразки з хромосиліцидними покриттями після ізотермічної витримки при температурах 700 - 750 °С, характеризуються більш стійким пасивним станом і більш високою поляризацією реакцій корозійних процесів (рис. 5.7) [185],

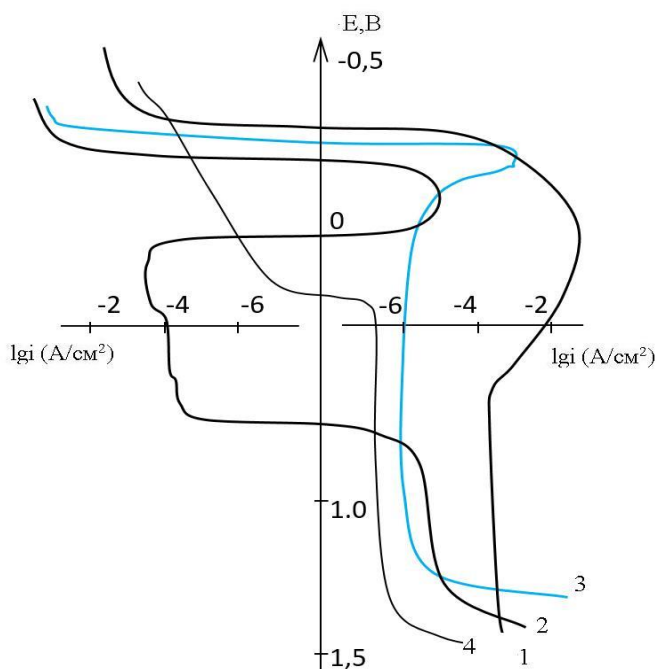


Рисунок 5.6 – Поляризаційні криві сталі 45 і сталі 45 з окисненим хромосиліцидним покриттям в 10% розчині сульфатної кислоти: 1- сталь 45, 2 - сталь 45 з покриттям, 3 - сталь 45 з окисненням на повітрі покриттям

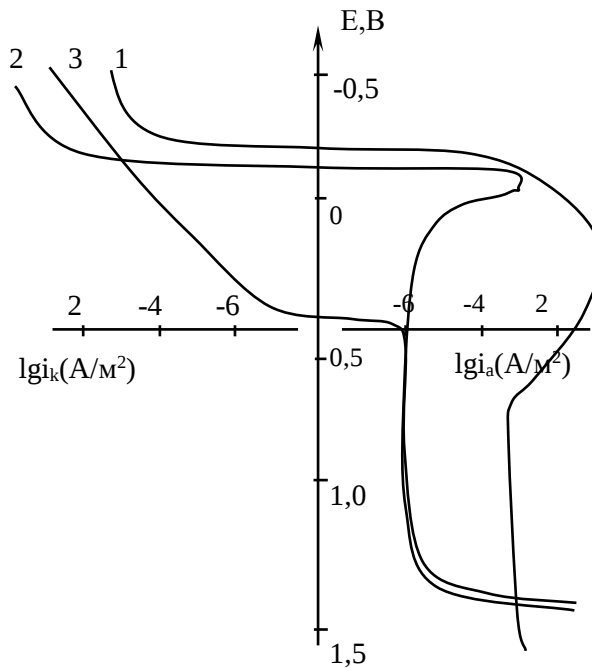


Рисунок 5.7 – Поляризаційні криві сталі 45 з хромосиліцидним покриттям у 10% розчині сульфатної кислоти: 1– сталь 45, 2– сталь 45 з покриттям, 3– сталь 45 з покриттям окисненням при 1023 К протягом 1 години

На анодній поляризаційній кривій з окисненням хромосиліцидним покриттям, знятої у розчині хлоридної кислоти, «катодна петля» не спостерігається (рис.5.8).

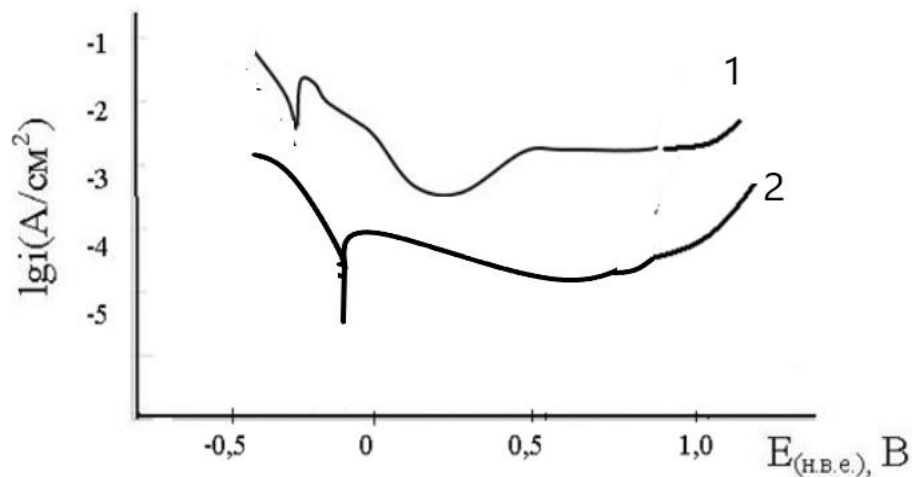


Рисунок 5.8 – Поляризаційні криві сталі 45 з хромосиліцидним покриттям у 10 % розчині хлоридної кислоти: 1- сталь 45 з покриттям, 2- сталь 45 з покриттям окисненням протягом 1 години при температурі 1023 К

Електрохімічні характеристики у розчинах кислот окисненого хромосиліцидного покриття нанесеного на сталь 45 наведено у табл. 5.7.

Таблиця 5.7 – Електрохімічні показники окисненої* хромосиліційованої сталі 45 в розчинах кислот

Середовище	$E_c, \text{В}$	$i_c, \text{А/см}^2$	$E_{\text{п}}, \text{В}$	$i_{\text{п}}, \text{А/см}^2$	$E_{\text{пп}}, \text{В}$	$i_{\text{пп}}, \text{А/см}^2$
10% H_2SO_4	0,015	$6,5 \cdot 10^{-6}$	0,26	$1,2 \cdot 10^{-5}$	1,38	$4,2 \cdot 10^{-6}$
10% HCl	-0,14	$9,5 \cdot 10^{-6}$	0,48	$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,10	$1,7 \cdot 10^{-5}$

*температура окиснення 1023К, тривалість окиснення – 1 година

На підставі проведених досліджень було запропоновано спосіб підвищення корозійної стійкості дифузійних силіцидних покриттів, нанесених на поверхню вуглецевих сталей (деклараційний патент України на винахід № 62739А) [190]. При нанесенні покриттів сталеві вироби та необхідні реагенти безконтактно розміщують у реакційній камері, вакуумують реакційне середовище до температури 1373 К, проводять ізотермічну витримку та подальше охолодження до температури 700-750 °С разом з камерою. По досягненню вказаної температури в камеру запускають атмосферне повітря та проводять подальше охолодження до кімнатної температури. При використанні такого способу, нанесення дифузійних покриттів на їх поверхні утворюються щільні оксидні шари (оксиди хрому та силіцію), які дозволяють підвищити їх корозійну стійкість у розчинах кислот [171, 185, 186].

5.2 Вплив неорганічних окисників на корозійну стійкість вуглецевих сталей з хромосиліцидними покриттями в розчинах кислот

З метою підвищення корозійної стійкості хромосиліційованої сталі у розчинах кислот нами були досліджені неорганічні сполуки - поліфосфат натрію, роданід амонію. Проведені масометричні дослідження протягом 24 годин показали, що в розчинах сульфатної та хлоридної кислот поліфосфат

натрію проявляє невисоку захисну дію при корозії хромосиліційованої сталі 45, що вказує на затруднення формування на поверхні покриттів пасиваційної плівки (табл. 5.8). Більш високу захисну дію сталі 45 з покриття в розчині сульфатної кислоти виявляє роданід амонію.

Таблиця 5.8 – Вплив неорганічних сполук на корозійну стійкість хромосиліційованої сталі 45 у розчинах кислот [193]

Концентрація сполук, г/л	10% H ₂ SO ₄		10 % HCl	
	$\gamma_{\text{інгб.}}$	Z, %	$\gamma_{\text{інгб.}}$	Z, %
(NaPO ₃) ₆ (3)	3,5	71,42	2,2	54,54
(NaPO ₃) ₆ (5)	3,8	73,68	2,5	60,0
NH ₄ CNS (3)	12,0	91,66	-	-
NH ₄ CNS(5)	25,0	96,0	-	-

В останні роки в країнах Європейського Союзу і на Україні в якості інгібіторів-пасиваторів почали використовувати молібдати в протизагарту розповсюдженим в хімічній промисловості хроматам та перманганатам [126]. Як відомо [102, 107, 108, 122, 124-128], оксоаніони використовують для захисту нержавіючих сталей в кислих та нейтральних розчинах, вуглецевих сталей у нейтральних середовищах. Масометричними випробуваннями було виявлено, що найбільшу захисну дію при корозії хромосиліційованої сталі 45 в розчинах сульфатної та хлоридної кислот виявляють молібдат амонію та молібдат натрію. Встановлено, що введення в 10 % розчини сульфатної, хлоридної та фосфорної кислоти 3г/л Na₂MoO₄ зменшує швидкість хромосиліційованої сталі 45 у 36,0, 7,0 та 4,0 рази, відповідно [194]. Слід зазначити, що у наведених кислотах молібдат натрію майже не гальмує корозію сталі 45 ($\gamma = 0,9-1,1$). З підвищенням концентрації молібдату натрію з 3 г/л до 5 г/л коефіцієнти гальмування (γ) у 10% сульфатній, хлоридній та фосфатній кислоті зростають - 124,0, 17,0; 12,0 рази, відповідно (табл. 5.9).

Значно меншою захисною дією молібдат натрію виявляє в розчині хлоридної кислоти, що обумовлено активуючою дією хлор-іону, який порушує суцільну оксидну плівку на поверхні хромосиліційованої сталі.

Таблиця 5.9 – Вплив молібдатів на корозійну стійкість хромосиліційованої сталі 45 у розчинах кислот [193]

Концентрація сполук, г/л	10% H ₂ SO ₄		10 % HCl	
	$\gamma_{\text{інгб.}}$	Z, %	$\gamma_{\text{інгб.}}$	Z, %
(NH ₄) ₂ MoO ₄ (3)	37,0	97,89	5,0	84,23
Na ₂ MoO ₄ (3)	36,0	97,22	7,0	85,72
Na ₂ MoO ₄ (5)	124,0	99,98	17,0	94,11

Час корозійних випробувань - 24 годни

Поляризаційні криві зняті на зразках зі сталі 45 з покриттям у розчинах сульфатної та хлоридної кислот в присутності 3 г/л Na₂MoO₄ є аналогічними кривим, отриманих на зразках з окисненим покриттям при температурі 1023K, що вказує на такий самий механізм їх захисної дії (рис.5.9).

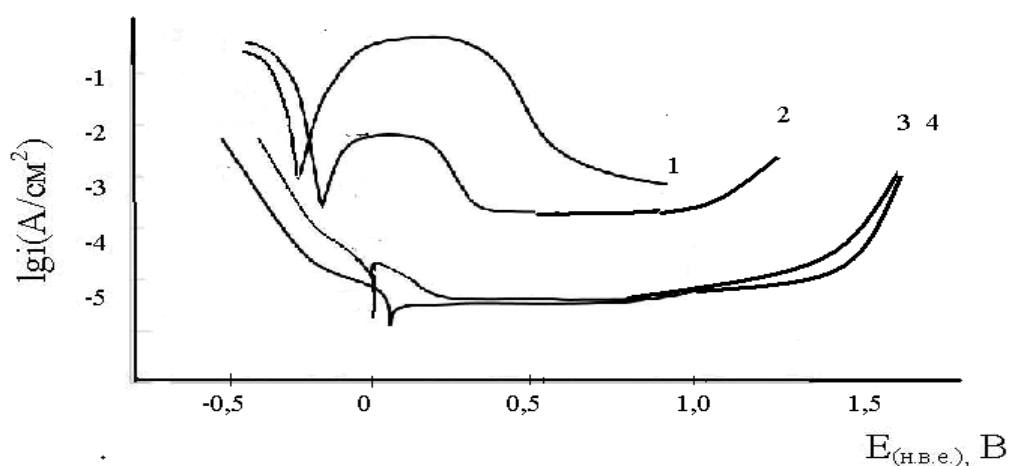


Рисунок 5.9 – Поляризаційні криві сталі 45 та сталі 45 з хромосиліцидними покриттями у розчині 10 % сульфатної кислоти: 1 – сталь 45, 2, 3 – сталь 45 з неокисненим покриттям, 3 – сталь 45 з окисненим покриттям; 1, 2, 4 – 10% сульфатна кислота, 4 – 10 % сульфатна кислота в присутності 3 г/л Na₂MoO₄

Нанесення хромосиліцидного покриття на сталь 45 призводить до гальмування катодної реакції корозійного процесу і до зміни виду деполяризації у розчинах сульфатної кислоти. Корозія сталі з покриттям протікає з кисневою деполяризацією і основною катодною реакцією є відновлення кисню: $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$. На анодних поляризаційних кривих спостерігається перехід сталі 45 з покриттям в область стійкого пасивного стану внаслідок утворення на поверхні захисних плівок оксиду молібдату. Автори робіт [130,131] припускають, що на поверхні зразків в розчинах кислот можуть відбуватися наступні перетворення: $MoO_2 \rightarrow Mo_7O_{24}^{6-} \rightarrow Mo_8O_{24}^{4-}$, що призводить до утворення щільної захисної плівки. Це вказує на роль молібдату натрію в гальмуванні корозійного процесу в розчинах кислот і його здатності утворювати на поверхні покриття захисні шари. Дослідження характеру зміни стаціонарного потенціалу від часу витримки у розчині сульфатної кислоти в присутності молібдату натрію показало, що з тривала витримка зразка з покриттям призводить до зсуву потенціалу в область позитивних значень, а саме, у область стійкого пасивного стану, що вказує на протікання корозії з кисневою деполяризацією (рис. 5.10).

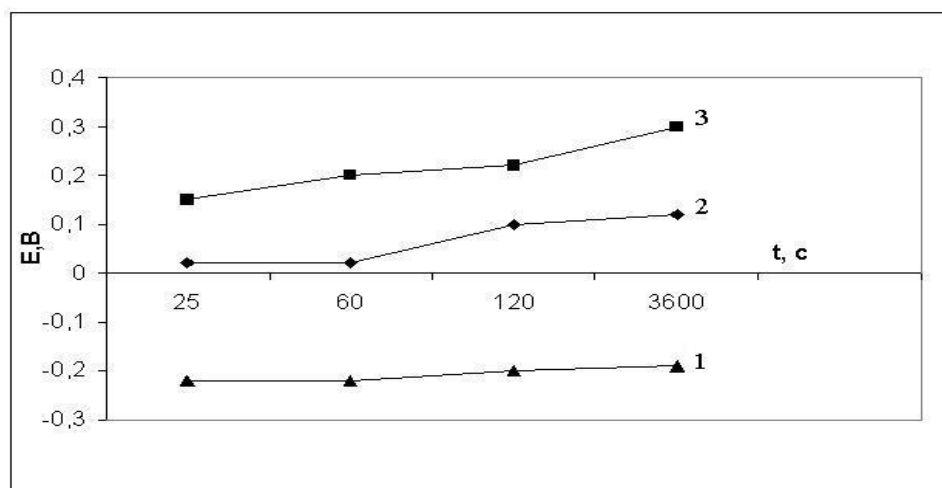


Рисунок 5.10 – Зміна стаціонарного потенціалу хромосиліційованої сталі 45 з часом витримки у розчині 10% H_2SO_4 : 1, 2 – сталь 45 з неокисненим покриттям, 3 – сталь 45 з окисненим покриттям; 1, 3 – 10% сульфатна кислота, 2 – 10 % сульфатна кислота в присутності 3г/л Na_2MoO_4

В розчинах хлоридної кислоти в присутності 3 г/л Na_2MoO_4 нанесення хромосиліцидного покриття на сталь 45 призводить до гальмування як катодної, так і анодної реакції корозійного процесу (рис. 5.11).

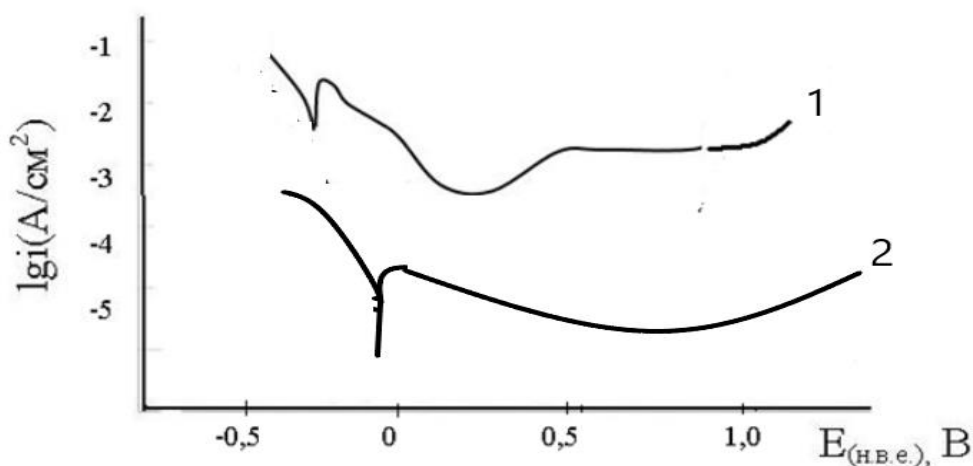


Рисунок 5.11 – Поляризаційні криві сталі 45 з хромосиліцидним покриттям у розчині 10% HCl : 1-10% HCl , 2 - 10% HCl в присутності 3г/л Na_2MoO_4

Електрохімічні показники корозії хромосиліційованої сталі 45 у розчинах електrolітів наведено у табл. 5.10.

Таблиця 5.10 – Електрохімічні показники хромосиліційованої сталі 45 в розчинах кислот в присутності окисника

Середовище	E_c , В	i_c , A/cm^2	E_p , В	i_p , A/cm^2	$E_{пп}$, В	$i_{пп}$, A/cm^2
10% H_2SO_4 + 3г/л Na_2MoO_4	0,015	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,016	$2,9 \cdot 10^{-6}$	1,4	$4,0 \cdot 10^{-6}$
10% HCl + 3г/л Na_2MoO_4	-0,02	$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,4	$1,7 \cdot 10^{-6}$	1,1	$2,7 \cdot 10^{-6}$

Таким чином, корозійно-електрохімічними випробуваннями було виявлено, що окиснення поверхневих шарів хромосиліцидного покриття забезпечує ефективний протикорозійний захист сталі 45 у розчинах сульфатної та хлоридної кислот на рівні 99,92-99,98 %.

5.3 Рекомендації щодо практичного використання хромосиліцидних покриттів

Враховуючи позитивні результати, які були отримані в роботі, дозволяють нам для підвищення опірності високотемпературній корозії та корозії у водних агресивних середовищах вуглецевих сталей рекомендувати нанесення захисних дифузійних хромосиліцидних покриттів. Показано, що насичення вуглецевих сталей хромом та силіцієм газовим методом призводить до підвищення опірності високотемпературній корозії за температури 800 °С у 23,0 рази та корозійної стійкості у технічній воді, розчині хлориду натрію, в розчинах оцтової та нітратної кислот у 6,5 -720,0 разів. Встановлено, що ізотермічна витримка хромосиліцидних покриттів протягом двох годин при температурі 1023К підвищує корозійну стійкість вуглецевих сталей у розчинах сульфатної та хлоридної кислот у 655,0 та 558,0 разів, відповідно; введення у розчини сульфатної та хлоридної кислот окисника (молібдату натрію) підвищує корозійну стійкість сталі 45 з покриттям у 36,0-124,0 та 7,0-17,0 разів, відповідно (табл. 5.11).

Таблиця 5.11 – Підвищення корозійної стійкості вуглецевої сталі 45 у розчинах кислот

Середовище	$\gamma_{\text{покр.}}$	Ізотермічна витримка при $T = 1023 \text{ K}$		Застосування окисника	
		1 година окиснення	2 години окиснення	3г/л Na_2MoO_4	5 г/л Na_2MoO_4
		$\gamma_{\text{окисн.}}$	$\gamma_{\text{окисн.}}$	$\gamma_{\text{покр.+інг.}}$	$\gamma_{\text{покр.+інг.}}$
10% H_2SO_4	2,2	268,0	655,0	36,0	124,0
10% HCl	3,1	437,0	558,0	7,0	17,0

$\gamma_{\text{окисн.}}$ – коефіцієнт гальмування корозії сталі покриттям, що пройшов ізотермічну витримку,

$\gamma_{\text{покр.+інг.}}$ – коефіцієнт гальмування корозії сталі покриттями в присутності пасиватору

Дифузійне хромосиліціювання сталі 45 при прийнятих умовах введення процесу призводить до підвищення її зносостійкості в умовах абразивного зношування ~13,0 разів, в умовах тертя без змащувального матеріалу ~7,5 разів. Використання запропонованим способом протикорозійний захист в робочих елементах обладнання у машинобудівній, хімічній промисловості (втулки, клапани, осі, диски) дозволить замінити дорогі високолеговані сталі на більш дешеві вуглецеві сталі з дифузійними покриттями.

Аналіз отриманих даних показав, що нанесенні на вуглецеві сталі хромосиліцидні покриття володіють підвищеними фізико-хімічними характеристиками в порівнянні з однокомпонентними дифузійними покриттями на основі хрому або силіцію (табл. 5.12).

Таблиця 5.12 – Порівняльна характеристика фізико-хімічних властивостей захисних покриттів на основі хрому та силіцію

Метод нанесення	Тип покриття	Фазовий склад	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа	Поруватість, пор/см ²	Зносостійкість, кг/м ² с	Жаростійкість, °C	Швидкість корозії у 3% NaCl, K _m (г/м ² год)
дифузійний	Cr	Cr ₂₃ C ₆ C ₇ C ₃	20	16,5	1-2	2,3	950	0,074
	Si	Feα(Si) Fe ₃ Si	100 - 150	3,0-4,0	8-9	5,7	800	0,082
	CrSi	Cr ₂₃ C ₆ C ₇ C ₃ Feα(Si,Cr)	90 -120	19,5	2-3	2,1	1000	0,056
детонаційний	CrSi	CrSi Cr ₂ Si ₃ CrSi ₂	140 - 200	7,5 -8,0	5-6	2,2	900	0,070

Хромосиліцидні покриття по жаростійкості, зносостійкості, корозійної стійкості не поступаються покриттям, які були отримані іншими методами (детонаційним) [182, 195].

Доцільність застосування запропонованого способу дифузійного насичення силіцієм та хромом для підвищення зносостійкості та корозійної стійкості вуглецевих сталей підтверджується апробацією в дослідній лабораторії України (НАУ, м. Київ). Проведені лабораторні випробування на кафедрі прикладної механіки та інженерії матеріалів показали, що зразки з хромосиліцидними покриттями, які піддавалися спочатку абразивному зношуванню з подальшим тривалим корозійним випробуванням у 3% розчині NaCl (10 діб), підвищують працездатність сталі 45 у 3,6 рази (Додаток Б).

Висновки до розділу 5

1. Встановлена можливість підвищення корозійної стійкості дифузійних хромосиліцидних покриттів в розчинах сульфатної та хлоридної кислот шляхом ізотермічної витримки в атмосферному повітрі або введення у водні агресивні середовища добавок - окисників (молібдату натрію, молібдату амонію).

2. Експериментально доведено, що ізотермічна витримка хромосиліцидованих сталей 20, 45, У10А протягом однієї – двох годин в атмосферному повітрі при температурах 823 - 1023K підвищує захисну дію хромосиліцидних покриттів у розчинах сульфатної кислоти у 24,0-298,0 раз, в розчинах хлоридної кислоти у 14,0-180,0 раз, окиснені хромосиліцидні покриття забезпечують ступінь захисту від корозії у цих розчинах на рівні 92,9 - 99,8%. Показано, що ізотермічна витримка хромосиліцидних покриттів протягом двох годин при температурі 1023K забезпечує ступінь захисту вуглецевих сталей (20, 45, У10А) на рівні 99,3-99,8%. Вольтамперометричні дослідження у розчинах сульфатної та хлоридної кислот показали, що окисненні при ізотермічній витримці в атмосфері

повітря покриття мають більш позитивний потенціал вільної корозії ніж неокиснені та характеризуються більш стійким пасивним станом в широкому інтервалі потенціалів.

3. На основі проведених досліджень, з метою підвищення корозійної стійкості вуглецевих сталей, в роботі було запропоновано спосіб нанесення дифузійних покриттів, який полягає в тому, що під час процесу хромосиліціювання сталеві вироби безконтактно розміщують у реакційній камері, вакуумують реакційне середовище до температури 1373 К, проводять ізотермічну витримку та подальше охолодження до 700-750 °С разом з камерою (деклараційний патент України на винахід № 62739А).

4. Показана можливість підвищення корозійної стійкості сталі 45 з покриттям шляхом введення у розчини кислот окисників. Встановлено, що введення у 10% розчини хлоридної та сульфатної кислоти 3г/л молібдату натрію підвищує корозійну стійкість сталі 45 з хромосиліцидним покриттям у 7,0; 36,0 разів, відповідно та забезпечує ступінь захисту від корозії на рівні 85,0-97,2 %. Зі збільшенням концентрації окисника (до 5 г/л) корозійна стійкість сталі 45 з покриттям у розчинах хлоридної та сульфатної кислоти підвищується у 17,0 та 124,0 рази, відповідно. Результати вольтамперометричних випробувань показали, що введення у розчини сульфатної та хлоридної кислот 3-5 г/л Na_2MoO_4 призводить до значного підвищення поляризації катодних реакцій корозії хромосиліційованої сталі, зміщенню E_c – потенціалу сталі в позитивну сторону, зміні характеру (з водневої на кисневу) деполяризації процесу корозії.

5. Доцільність використання дифузійних хромосиліцидних покриттів для підвищення стійкості сталей доведена лабораторними випробуваннями в умовах корозійно - механічного зношування у водному сольовому

середовищі. Проведені випробування на зносостійкість з наступним впливом агресивного середовища протягом 10 діб (3% розчин хлориду натрію) показали підвищення стійкості сталі 45 нанесенням хромосиліцидних покриттів у 2,5 – 3,6 разів. Використання запропонованого способу підвищення працездатності робочих елементів обладнання в машинобудівній, хімічній та інших галузях промисловості (втулки, клапани, осі, диски) дозволить замінити дорогі високолеговані сталі на більш дешеві вуглецеві сталі з дифузійними хромосиліцидними покриттями.

Результати досліджень даного розділу наведено у таких публікаціях:

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. Погребова І.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.

5. Погребова І.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. 74.

6.Лоскутов В.Ф., Чернега С.М., Погребова І.С., Янцевич К.В. Спосіб нанесення силіцидних покриттів на поверхню сталей: деклараційний патент України на винахід 62739А. МПК (2003) C23C12/00. власник НТУУ «КПІ»; заявл. 14.05.2003; публ. 15.12.2003, Бюл.№ 12.

ЗАГАЛЬНІ 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 склад 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 $\text{Fe}\alpha$ (Si,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 хромосиліційованих сталей зростає в ряду: сталь У10А→ сталь 20→сталь 45, що обумовлено різним складом і структурою їхніх дифузійних шарів. Висока жаростійкість хромосиліційованих 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 хромосиліційованій 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 хромоисліцидних 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 хромосиліцидних 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 хромосиліційованих 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 хромосиліцидних 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 хромосиліцидних покриттів у 3,6 разів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Похмурский В.И. Развитие исследований коррозии и коррозионномеханического разрушения металлов и методов их защиты (Обзор). *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2018. Т. 54. № 4. С. 7-21.
2. Хома М.С. Стан і перспективи розвитку досліджень у галузі корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів в Україні. *Вісник НАН України*. 2021. № 12. С.99-106.
3. Погребова І.С. Інгібітори корозії металів. Київ. Хай.Тек.Пресс, 2012. 295 с.
4. Похмурський В.І. Про стан захисту металофонду України від корозії. *Збірник наукових праць Українського інституту сталевих конструкцій імені В.М. Шимановського*. 2011. № 7. С. 64-69.
5. Борисенко Ю.В. Матеріали сучасної техніки та захист від руйнування : навчальний посібник. К. : КНУТД, 2016. 111 с.
6. Копей Б.В., Бенмуна А., Слободян В.І., Беллауар А., Галій С.І., Халімі Д., Найда А.М. Підвищення надійності газотранспортних систем: монографія. Серія «Нафтогазове обладнання». Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2012. 300 с.
7. Белопольський М.Г., Корольов П.В. Управління ризиками корозійної небезпеки як чинник сталого розвитку промислових підприємств. *Економічний вісник Донбасу*. 2017. № 2 (48). С. 168-176.
8. Сиза О.І., Савченко О.М., Корольов О.О., Гута С.С. Захист від корозійних ушкоджень озброєння та військової техніки. *Збірник наукових праць Державного науково-дослідного інституту випробувань і сертифікації озброєння та військової техніки*. 2022. 2(12). С. 119-126.
9. Слободян З., Зінь І., Корній С. Новий екологічно безпечний інгібітор на основі екстрактів рослинної сировини та технологія хімічного

очищення теплоенергетичного обладнання з його використанням. *Наука та інновації*. 2021. Т. 17. № 2. С. 15-24.

10. Левченко С.В., Ледовських В.М. Синергічні ефекти у сумішах поверхнево-активних речовин під час механічної обробки металів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2017. № 6. С. 36-41.

11. Воробйова В.І. Інгібітори корозії металів комплексної дії на основі природних органічних сполук. [Текст]: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.17.14 - Хімічний опір матеріалів та захист від корозії. Київ, 2023.

12. Азаренков М.О., Береснєв В.М., Литовченко С.В. Функціональні матеріали і покриття: навчальний посібник. Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2013. 208 с.

13. Ведь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: Монографія. НТУ "ХП". Харків, 2010. 234 с.

14. Майзеліс А.О., Байрачний Б.І. Електроосадження покриттів металами, сплавами і оксидами в багатофункціональних гальванічних ваннах: монографія. Харків: НТУ "ХП". 2018. 228 с.

15. Борисов Ю.С., Харламов. Ю.А. Газотермические покрытия из порошковых материалов. Наукова Думка. Киев, 1987. 210 с.

16. Ющенко К.А., Борисов Ю.С., Кузнецов В.Д., Корж В.М. Інженерія поверхні. Київ, 2007. 321 с.

17. Зінь І., Карпенко О., Хлопик О., Тимусь М., Литвин Б. Захисна дія композиції на основі фосфату та рамноліпідного біокомплексу на механічно активованій поверхні алюмінієвих сплавів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. №12. 2018. С. 205-210.

18. Яворський В.Т., Кунтий О.І., Хома М.С. Електрохімічне нанесення металевих конверсійних та композиційних покриттів. Навчальний посібник. Львів, 2000. 266с.

19. Пашенко А.А., Свидерский В.А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии. К.: Техніка, 1988. 136 с.

20. Сви́дерский В.А., Ткач Н.А. Высокотемпературные кремнийорганические полифункциональные покрытия. *Температу́роустойчивые функциональные покрытия*. 2001. С. 60-64.

21. Панасенко В.Ф., Яцюк Л.А., Мотронюк Т.І., Косогін О.В., Бик М.В. Технологія нанесення гальванічних покриттів [Текст]: метод. вказівки до викон. лаб. робіт з кредит. модуля "Гальванічні сплави і функціональні покриття" для студ. спец. 7.05130103 "Технічна електрохімія" [відп. ред. О. В. Лінючева]. К. : НТУУ "КПІ", 2011. 72 с.

22. Лінючева О.В., Яцюк Л.А., Фатєєв Ю.Ф. Гальванічні покриття у виробництві друкованих плат. Дипломне проектування: навч. посіб. Київ, 2017. 145 с.

23. Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г., Панич Г.Г. Многокомпонентные диффузионные покрытия. Минск. Наука и техника, 1974. 288 с.

24. Похмурский В.И., Данилов В.В., Голубец В.М. Повышение коррозионной стойкости стали с помощью диффузионных покрытий. К.: Наукова думка, 1989. 187 с.

25. Голубец В.М. Технологічні методи поверхневого зміцнення металічних конструкційних матеріалів. Львів: ВТФ «Друксервіс», 2000. 178с.

26. Земсков Г.В., Коган Р.Л. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 207 с.

27. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницький В.А. Дифузійні карбідні покриття. К.: Техніка, 1991. 168 с.

28. Лоскутов В. Ф., Хижняк В. Г., Погребова І. С., Горбатюк Р. М., Бочар І.Й. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. Лілея. Тернопіль, 1998. 143 с.

29. Лоскутова Т.В., Сігова В.І., Хижняк В.Г., Лоскутов В.Ф. Комплексні карбідні покриття на металах і сплавах: Монографія. Суми: Вид-во СумДУ. 2009. 190 с.

30. Поляков С., Клименко А., Ниркова Л., Малькова О. Електрохімічний моніторинг магістральних трубопроводів на корозійно

небезпечних ділянках. *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 5*. 2008. С. 761-766.

31. Васильєв Г.С., Герасименко Ю.С. Розвиток методу поляризаційного опору та побудова на його основі приладів корозійного контролю. Політехніка, Київ, 2019. 288 с.

32. Васильєв Г.С., Васильєва С.М., Герасименко Ю.С., Лінючева О.В. Корозійно-екологічний моніторинг повітряного і водного середовищ. – Київ: Політехніка, 2021. 274 с.

33. Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. Київ: Академперіодика, 2007. 322 с.

34. Хома М.С., Похмурський В.І., Архипов О.Г. Розроблення імпульсного методу корозійного моніторингу та виготовлення технічних засобів для оцінки критичного стану обладнання хімічної промисловості, що працює за підвищених параметрів. *Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин*. 2012. С. 127-131.

35. Коррозия. Справочник. / под ред Л.Л. Шрайера. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1981. 632 с.

36. Доброногов В.Г., Мікульонок І.О. Застосування корозійностійких, жаростійких, жароміцних сталей і сплавів у хімічному машино- та апаратобудуванні. Київ : НТУУ «КПІ», 2011. 264 с.

37. Куцова В.З., Ковзель М.А., Носко О.А. Леговані сталі та сплави з особливими властивостями. Підручник. НМетАУ, Дніпропетровськ, 2008. 348 с.

38. Більченко О.В., Дудка О.І., Хижняк В.Г., Чернега С.М. Леговані сталі: навч. посіб. К. : Кондор, 2009. 98 с.

39. Жданов Т.А., Шаропова Т.М., Антонов Л.Г. Специальные стали и сплавы. М.: Металлургия, 1974. 66 с.

40. Шишков М.М. Марочник сталей и сплавов: Справочник. Изд. 3-е. Донецк, 2000. 457 с.

41. Хільчевський В.В., Кондратюк С.Є., Степаненко В.О., Лопатько К.Г. Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів. Київ: Либідь, 2002. 326 с.
42. Wolff U., Schneider F., Mummert K., Schultz L. Stability and Electrochemical Properties of Passive Layers on Fe-Si Alloys. *Corrosion*. 2000. 56 (12). pp. 1195-1201.
43. El-Basiouny M. Polarization behaviour of some Fe-Cr alloys in acidic chloride solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1978. 24(11). pp.12-19.
44. Qin T.Y., Song C.Y., Ma R.C., Gui Y.L. Microstructure and Corrosion Resistance of Fe - Cr - Si Alloys. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. 1, p. 01207.
45. Колотыркин В.И., Томашпольский М.Ю., Каневский А.Г., Княжева В.М., Колоскова Е.Ф., Новиков А.А., Белова И.Д., Ревякин А.Д. Влияние хрома на коррозионное поведение быстрозакаленных сплавов Fe-Si. *Защита металлов*. 1990. Т. 26. № 4. С. 550-554.
46. Leong A., Yang Q., McAlpine S.W., Short M.P., Zhang J. Oxidation behavior of Fe-Cr-2Si alloys in high temperature steam. *Corrosion Science*. 2020. 151. pp. 121-131.
47. Robertson J., Manning M. I. Healing layer formation in Fe–Cr–Si ferritic steels. *Materials Science and Technology*. 1989. 5 (8). pp. 741-753.
48. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Подобавев А.Н., Ашеулова И.И. Кремний как легирующий элемент ферритных нержавеющей сталей 8-13%Cr. *Защита металлов*. 2006. Т.42. № 6. С.591-597.
49. Каспарова О.В., Мильман В.М., Костромина С.В. О механизме воздействия кремния на межкристаллитную коррозию закаленного аустенита. *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 1. С. 55-65.
50. Kasparova O.V., Kolotyркин Ya.M. The influence of silicon additives on the corrosion resistance of alloy steels. *Protection of Metals*. 1991. 18(3). pp. 336-340.

51. Флорионович Г.М., Реформатская Г.И., Подобаев А.М. Закономерности пассивации высокочистых сплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Si. *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 2*. 2001. С.159-163.

52. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Ашеулова И.И. Роль кремния в процессах растворения сплавов Fe(7-12)%Cr-(0-2,7)%. *Фізико - хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 3*. 2002. С. 200-204.

53. Бик М.В., Букет О.І., Васильєв Г.С. Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування. Київ: «КПІ імені Ігоря Сікорського», 2018. 318 с.

54. Шатинский В.Ф., Нестеренко А.Н. Защитные диффузионные покрытия. Киев.: Наукова думка, 1988. 272 с.

55. Кулыба Н.А. Исследование процесса нанесения покрытий из тугоплавких соединений при пониженном давлении с применением четыреххлористого углерода. [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 - Металознавство та термічна обробка металів. Київ, 1972.

56. Бякова А.В. Изучение условий получения, состава и свойств карбидных покрытий на железе и сталях. [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 - Металознавство та термічна обробка металів. Київ, 1976.

57. Хижняк В. Г. Разработка физико-химических и технологических основ нанесения на поверхность сталей и твердых сплавов двухкомпонентных покрытий на основе карбидов переходных металлов для повышения служебных характеристик изделий [Текст]: дис. ... докт. техн. наук: 05.16.01- Металознавство та термічна обробка металів. Київ, 1998. 367с.

58. Лоскутова Т.В. Формування багатокомпонентних покриттів за участю Ti, Cr, Al з бар'єрними шарами на сталях, титанових та твердих сплавах [Текст]: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів. Київ, 2021.

59. Дзядикевич Ю.В. Матеріали в техніці. Тернопіль, Економічна думка, 2009. 204 с.

60. Lytovchenko S.V. High-Temperature Silicides: Properties and Application. *East European Journal of Physics*. 2016. 3(3). pp. 4-24.
61. Минкевич А.Н. Химико - термическая обработка металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1965. 331 с.
62. Карпенко Г.В., Похмурский В.И., Далисов В.Б., Замиковский В.С. Влияние диффузионных покрытий на прочность стальных изделий. Киев. Наукова дкмка, 1971, 167с.
63. Ворошнин Л.Г., Кухарев Б.С., Левитан С.Н. Хромосилицирование углеродистых сталей. *Металлургия: республиканский межведомственный сборник*. 1981. Вып.15. С.75-76.
64. Похмурский В.И., Далисов В.Б., Бродяк Я.П. Строение диффузионных слоев и механические свойства хромосилицированной среднеуглеродистой стали. В кн.: Химико-термическая обработка металлов и сплавов. 1974. С. 133-135.
65. Похмурский В.И., Мокрова А.М., Далисов В.Б. Распределение элементов в диффузионных слоях при хромосилицировании. *Защитные покрытия на металлах*. 1973. Вып. 7. С. 144-146.
66. Земсков Г.И., Косинский И.В., Правенька Л.Л. Хромосилицирование стали. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1964. №9. С. 45-49.
67. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Metallurgy, 1979. 271 с.
68. Ляхович Л.С., Щербаков Э.Д., Панич Г.Г., Ворошнин Л.Г. Силицирование металлов и сплавов. Минск: Наука и техника. 1972. 280 с.
69. Удовицкий В.И. Антифрикционное пористое силицирование углеродистых сталей. М.: Машиностроение, 1977. 192 с.
70. Шаповалов Э.Т., Стецовский, Л.Л., Шварцман Л.А. Коррозионные и электрохимические свойства силицидных покрытий. *Защита металлов*. 1989.25(3). С. 378-380.
71. Voyevodin V. M., Zmii V. I., Rudenkyi S. G. High-Temperature Heat-Resistant Coatings for Protection of Refractory Metals and Their Alloys

(Overview). *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2017. **56**. pp. 198-209.

72. Grünling H. W., Bauer R. The role of silicon in corrosion-resistant high temperature coatings. *Thin Solid Films*. 1982. 95(1). pp.3-20.

73. Шеин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь, 2009. 269 с.

74. Францевич И.Н., Войтович Р.Ф., Лавренко В.А. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. К., 1963. 244 с..

75. Лавренко В.А. Помыткин А.И., Глебов Л.А., Чуприна В.Г., Францевич И.И. Кинетика образования твердых и газообразных продуктов высокотемпературного окисления карбида хрома Cr_3C_2 в кислороде. *Доклады Академии наук СССР*. 1975. Т. 221. С.130-133.

76. Кораблев С.Ф., Лысенко А.В., Филипченко СИ. Химические и кинетические особенности окисления порошкообразного карбида хрома. *Порошковая металлургия*. 1988. №4. С.23-28.

77. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. К.: Наук. Думка, 1981. 265 с.

78. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Металлургия, 1968.300 с.

79. Rohr V., Donchev A., Shutze M., Milewska A, Perez F. Diffusion coatings for high temperature corrosion protection of 9-12%Cr steels. *Corrosion engineering, Science and technology*. 2005. 40(3). pp.226-231.

80. Wu S., Guo B., Li T., Gui D. Oxidation of chromium carbide coated Q235 steel in wet and dry air at 750 °C. *Construction and Building Materials*. 2015. 81(4). pp. 11-14.

81. Фрейд М.Х., Зяткова Л.А. Коррозионно-электрохимическое поведение карбидов хрома в растворах серной кислоты. *Известия Вузов. Химия и химическая технология*. 1983. Т. 26. № 2. С. 195-199.

82. Wang F., Zhang F., Zheng L., Zhang H. Structure and Corrosion Properties of Cr Coating Deposited on Aerospace Bearing Steel. *Applied Surface Science*. 2017. **423**. pp. 695-703.

83. Kasparova O.V., Kolotyркин Ya.M., Zorin A.A., Study of the corrosion behavior of carbon steel 45 after diffusion of chromium and chromium-silicon into the steel in protective media. *Protection of Metals*. 1991. 27(4). pp.626-631.

84. Алексеенко Л.Е., Княжева В.М., Ширин Н.Г. Влияние примесных элементов на формирование карбидохромовых покрытий на их коррозионно-защитные свойства. *Защита металлов*. 1998. Т.34. №4. С.360-365.

85. Gurtaran M., Zhang Z. High-Temperature Oxidation Behaviour of CrSi Coatings on 316 Austenitic Stainless Steel. *Materials Science*. 2023. 16(9). pp. 3533-3544.

86. Zhao S., Zhong Y., Li Z., Wu L., Wu X., Ning Z., Liu C., Yang J. Effect of Si content on the microstructure and properties of CrSi coatings for ATF cladding. *Surface and Coatings Technology*. 2020. 405(10).pp. 126-144.

87. Каспарова О.В., Зорин А.А., Колотыркин Я.М., Заец И.И., Орлов Ю.В., Бутко А.А. Влияние поверхностного легирования хромированной углеродистой стали 45 кремнием на её коррозионную стойкость в растворах азотной и серной кислот. *Защита металлов*. 1989. Т. 25. №2. С.191-195.

88. Harper M.A., Rapp R.A. Codeposited chromium and silicon diffusion coatings for Fe-Base alloys via pack cementation. *Oxides Metals*. 1994. 42. pp. 303-333.

89. Ворошнин Л.Г. Антикоррозионные диффузионные покрытия. Минск: Наука и техника, 1981. 296 с.

90. Grünling H.W, Bauer R. The role of silicon in corrosion-resistant high temperature coatings. *Thin Solid Films*. 1982. 95(1). pp. 3-20.

91. He X., Zhan H., Lin J., Liang G., Yang S., Meng C., Ma X., Tan J., Liu M. Effect of Si content of CrSi-based coatings on their oxidation resistance in high temperature air. *Ceramics International*. 2020. 46. pp. 11357-11363.

92. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. К.: Техніка, 1981. 183 с.

93. Donchenko M. I., Belousova N. A., Gerasimenko Ju. S. Electrochemical modification of the steel surface for corrosion protection in water environment.

The influence of dissolution products of electric negative metals. *Materials Science*. 2015. 51(5). pp. 7-16.

94. Донченко М.І., Мордюк С.В., Срібна О.Г., Редько Р.М. Стабільність та захисна дія пасивуючих плівок на маловуглецевих сталях. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2005. № 5. С. 55-58.

95. Донченко М.И., Фроленкова С.В., Мотронюк Т.И. Механизм пассивации углеродистой стали оксометаллатами и галогенатами в водных растворах. *Вопросы химии и химической технологии*. 2016. № 2. С. 26-31

96. Korniy, S. A, Zin, I. M, Khlopyk, O. P, Tymus, M. B. & Holovchuk, M. Ya. Influence of a phosphate-nitrate composition on the corrosion of mechanically activated aluminum alloy. *Materials Science*. 2022. 57(2). pp. 284-290.

97. Korniy S., Zin I., Halaichak S., Datsko B., Khlopyk O., Danyliak M. O., Holovchuk M. Physico-chemical properties of anti-corrosion pigment based on nanoporous zeolite and zinc monophosphate. *Applied Nanoscience*. 2022. 13(7). pp. 1-8.

98. Корній С. А., Зінь І.М., Даниляк М.-О.М., Різун Ю. Екологічно безпечні інгібітори корозії металів на основі природних полімерів (Огляд). *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2022. Т. 58. №5. С.5-16.

99. Курмакова І.М. Наукові основи створення поліциклічних нітрогеновмісних поліфункціональних інгібіторів корозії сталі та механізм їх дії [Текст]: автореф. дис. ... докт. техн. наук.: 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії. Київ, 2014.

100. Ledovskykh V.M. Mechanism of Coaction of the Oxidative and Salt Passivators in Binary Inhibiting Mixtures. *Materials Science*. 2021. 56(5). pp. 673-683.

101. Ледовських В.М, Левченко С.В. Термодинамічний аспект розроблення інгібіторних методів захисту сталі від корозії у водно-сольових середовищах. *Вісник НАУ*. 2008. №4. С.126-131.

102. Маглатюк Л.А. Розроблення інгібіторів корозії теплообмінного обладнання на основі органічних похідних оксоаніонів d-елементів VI групи

[Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії. Львів, 2008.

103. Погребова И.С. Механизм действия комбинированных ингибиторов коррозии на основе смесей органических соединений и ионов металлов. *Украинский химический журнал*. 1982. Т. 48. №12. С. 1275-1280.

104. Савченко О.М. Розроблення інгібіторів корозії сталей на основі модифікованої гірчичної олії [Текст]: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії. Львів, 2006

105. Сиза О.І. Розробка наукових принципів створення інгібуючих синергічних композицій та модифікованих ними епоксидних покриттів для захисту сталей від корозії [Текст]: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії. Львів, 2001.

106. Syza O.I., Korolev O.O., Savchenko O.M., Korniy S.A. The nature of the formation of adsorption layers on aluminum surfaces under the inhibitory protection by plant extracts. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2(25). 2024. pp. 368-374.

107. Слободян З.В. Ингибиторная защита стали от коррозии, коррозионной усталости и солеотложения [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії. Москва, 1987.

108. Слободян З., Врецена Н., Маглатюк Л. Вивчення механізмів інгібування корозії конструкційних сталей оксоаніонами металів VI групи. *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 1*. 2000. С. 482-484.

109. Slobodyan Z.V., Mahlatyuk L.A., Kupovych R.B., Khaburs'kyj Ya.M. Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for medium-carbon steels in water. *Materials Science*. 2015. 50(5). pp. 687-697.

110. Старчак В.Г., Наумчик С.А., Костенко І.А., Замай Ж.В., Сиза О.І. Некондиційні пестициди у композиціях на промислових відходах для

протикорозійних матеріалів (Огляд). *Электротехнологии и ресурсозбережение*. 2000. № 3. С. 31-36.

111. Чигиринець О.Е. Наукові основи створення антикорозійних наповнювачів з рослинних відходів для ґрунтових лакофарбних покриттів [Текст]: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.17.04 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії. Львів, 2006.

112. Приходько С., Курмакова І., Демченко Н., Третяк О. Мікробноіндукована корозія сталі в присутності похідних триазолоазепіну. *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 5*. 2006. С. 919-923.

113. Доманцевич Н.І. Інгібіторний захист промислової продукції. Л. 2003. 159 с.

114. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. Київ. Либідь, 1993. 540 с.

115. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 212 с.

116. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.: Металлургия, 1986. 174 с.

117. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.

118. Иофа З.А. Эффекты синергизма и антогонизма при адсорбции и действии поверхностно - активных веществ на электрохимические реакции и коррозию железа. *Защита металлов*. 1972. № 8. С. 139-145.

119. Антропов Л.И., Погребова И.С., Дремова Г.И. О совместном влиянии галоидных ионов и четвертичных солей пиридиновых оснований на кислотную коррозию металлов. *Электрохимия*. 1972. № 8. С. 108-112.

120. Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах. *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии*. 1973. № 2. С. 27-112.

121. Ледовских В.М. Синергическое ингибирование кислотной коррозии стали. *Защита металлов*. 1984. № 20. С. 54-61.

122. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В., Тавадзе Н.Н. Синергический эффект при защите стали от коррозии неорганическими ингибиторами в нейтральных электролитах. *Защита металлов*. 1980. № 2. С. 133-136.

123. Ilevbare G.O., Burstein G.T. The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions. *Corrosion Scitnce*. 2003. 45(7). pp.1545-1569.

124. Vukasovich M.S., Farr J.P.G. Molybdate in corrosion inhibition - A review. *Polyhedron*.1986. 5(1,2). pp. 551-559.

125. Meziane M., Kermiche F., Fiaud C. Effect of molybdate ions as corrosion inhibitors of iron in neutral aqueous solutions. *British Corrosion Journal*. 1998. 33(4). pp.302-308.

126. Фроленкова С.В. Комбіновані пасиватори на основі оксоаніонів для протикорозійного захисту маловуглецевих сталей [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.14 –Хімічний опір матеріалів та захист від корозії. Київ, 2009.

127. Virtanen S., Surber B., Nylund P. Influence of MoO_4^{2-} anion in the electrolyte on passivity breakdown of iron. *Corrosion Science*. 2001. 43(6). pp. 1165-1177.

128. Wang Y.Q., Kong G., Che C.S., Zhang B. Inhibitive effect of sodium molybdate on the corrosion behavior of galvanized steel in simulated concrete pore solution. *Construction and Building Materials*. 2018. **162**. pp. 383-392.

129. Sharma M., Ramesh Kumar A.V., Singh N. Electrochemical evaluation of the synergistic effect of molybdate tungstate inhibitor mixtures in chloride ion medium and effect of Cl^- ion on inhibition efficiency of molybdate. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2008. 61. pp. 251-254.

130. Guo Y., Xing S., Qi H., Xu J., Zheng C. Effect of molybdate on the stress corrosion cracking of 2205 duplex stainless steel in sulfuric and solution. *Materials and technology*. 2019. 53(6). pp. 797-80.

131. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., Янцевич К.В. Спосіб нанесення дифузійних покриттів: деклараційний патент

України на винахід 50165А. МПК (2002) C23C12/00. власник НТУУ «КПІ»; заявл. 01.11.2001; опубл. 15.10.2002, Бюл.№ 10.

132. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М., 2013. 96 с.

133. Синярев Т.В., Ваталин Н.А., Трусов Б.Г. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 264 с.

134. Миронюк О.В. Інструментальні методи хімічного аналізу: Метод. вказівки до викон. лаборат. робіт для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія». К.: НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського», 2017. 65 с.

135. Похмурський В.І., Хома М.С. Корозійна втома металів та сплавів. Львів: СПОЛОМ, 2008. 301 с.

136. Кіндрачук М.В., Лабунець В.Ф., Пашечко М.І., Корбут Є.В. Трибологія. К. : НАУ, 2009. 392 с.

137. Карпець М.В., Заулічний Я.В., Дудка О.І., Макаренко О.С. Рентгеноструктурні дослідження з використанням програмного забезпечення PDXL, дифрактометру ULTIMAIV (Rigaku). Нові матеріали та сучасні методи дослідження. К. : НТУУ «КПІ», 2013. 36 с.

138. Холявко В.В., Владимирський І.А., Жабинська О.О. Фізичні властивості та методи дослідження матеріалів. Київ: Центр учбової літератури, 2016. 156 с.

139. Єфіменко М.Г., Радзівілова Н.О. Металознавство і термічна обробка зварних з'єднань. Харків, 2003. 488 с.

140. Бялік О.М., Кондратюк С.Є., Кіндрачук М.В., Черненко В.С. Структурний аналіз металів. К. : Політехніка, 2002. 223 с.

141. ДСТУ ISO 6507-1:2007. Матеріали металеві. Визначення твердості за Віккерсом. Ч. 1. Метод випробування. Київ: Держстандарт України, 2007.

142. Скіцько І.Ф., Скіцько О.І. Обробка результатів фізичних вимірювань. Київ: НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2018. 88 с.

143. Каменська Т.А., Рудницька Г.А., Пономарьов М.Є. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка. К., 2021. 257 с.
144. Краткий справочник физико–химических величин: справочник / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономарёвой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
145. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 469 с.
146. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 584 с.
147. Радченко С.Г. Математичне моделювання та оптимізація технологічних систем. К.: Політехніка, 2001. 88 с.
148. Сколоздра О.Є. Кристалографія, кристалохімія та мінералогія: навч. посіб. Луцьк: Вид. центр ЛНТУ, 2010. 240 с.
149. 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.
150. Погребова І.С., Янцевич К.В., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В. Фізико-хімічні умови комплексного насичення вуглецевої сталі 45 кремнієм та хромом в середовищі хлору. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2014. № 6. С.102-105.
151. Pohrebova I., Yantsevych K., Loskutova T., Kharchenko N., Novorun T. Structure and protective properties of complex chromosilicide diffusion coatings on steel 20. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2023. 15(5). pp. 05031-1 - 05031-5.
152. 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.
153. Погребова І.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*»: (Київ, 6-7 груд. 2018). Київ, 2018. С.190-192.

154. Погребова І.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*». (Луцьк, 16-17 жовтня 2020) Луцьк, 2020. С.25-26.

155. Стоєв П. І., Литовченко С. В., Гірка І. О., Грицина В. Т. Хімічна корозія та захист металів: навчальний посібник. Харків, 2019. 216 с.

156. Лавренко В.А. Газовая коррозия металлов, сплавов и тугоплавких соединений : учеб. пособие Киев: КПИ, 1980. 110 с.

157. Погребова І.С., Янцевич К.В. Жаростійкість дифузійних хромосиліцидних покриттів, нанесених на вуглецеві сталі. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*.2011. №2. С.152-155.

158. 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.

159. Лоскутов В.Ф., Погребова И.С., Янцевич К.В. Влияние окисления на коррозионную стойкость хромосилицидных покрытий. *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 4*. 2004. С. 529-534.

160. Laidani N., Speranza G., Calliari L., Micheli V., Anderle M. Chemical and microstrural characterization of silicon – coatings carbon films. *Materials Conference MRS*, Strasbourg, France. 2001. pp. 122.

161. Moseley P.T., Tappin G., Riviere J.C. Oxidation of iron-chromium-silicon alloys (Cr 0 and 9 wt%, Si 0-1 wt%) in carbon dioxide at 500 °C. *High Temperatures - High Pressures*. 2020. 14(5). pp. 559-570.

162. Wu Y., Zhang Q., Zhu R., Wang M., Jiang H., Mi Z. Studying the Effect of Cr and Si on the High-Temperature Oxidation-Resistance Mechanism of Hot Stamping Steel. *Metals*. 2023. 13(10). pp. 1670-1678.

163. Яковчук К.Ю., Микитчик А.В., Рудой Ю.Э., Ахтырский А.О. Диффузионный барьерный слой для высокотемпературных защитных покрытий. *Современная электрометаллургия*. 2016. № 4(125). С. 36-44.

164. Бурыкина А.Л., Дзядыкевич Ю.В., Эпик А.П., Сосновский Л.А. Применение боридных покрытий в качестве диффузионных барьеров для тугоплавких металлов. В кн. Неорганические и органосиликатные покрытия. Л.: Наука, 1975. С. 195-203.

165. Борисова А.Л., Туник А.Ю., Адеева Л.И., Грищенко А.В. Многослойные теплозащитные плазменные покрытия $ZrO_2-NiCrAlY$. *Автоматичне зварювання*. 2010. № 10. С. 29-36.

166. Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. М.: Metallurgy, 1979. 272 с.

167. Никитин В.Н. Расчет жаростойкости металлов. М.: Metallurgy, 1976. 208 с.

168. Ямшинський М.М. Жаростійкі та зносостійкі ливарні сплави на основі заліза для роботи в екстремальних умовах [Текст]: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.16.04 – Ливарне виробництво. Київ, 2005.

169. Ямшинський М.М., Федоров Г.Є., Платонов Є.О., Радченко К.С. Окаліностійкість хромоалюмінієвих сталей і розрахунок параметричних діаграм. *Вісник НТУУ «КПІ»*. 2014. №1(70). С.25-30.

170. Borisov Yu.S., Borisova A.L., Tsymbalista T.V., Kaporik N.I., Vasilkovskaya M.A. Heat-resistant thermal sprayed coatings based on $FeAlCr$ intermetallide with CeO_2 additives. *The Paton Welding Journal*. 2019. № 9. pp. 23-29.

171. 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.

172. Pogrebova I.S., Iantsevitch C.V., Loskutova T.V. The effect of silicided coatings by chromium on corrosion and electrochemical behavior carbon steels in

solutions of acids. Poster abstracts: “*Electrochem -2001*”: (Loughborough, 16-19 September. 2001). Loughborough, 2001. p.63.

173. Iantsevitch C.V. Corrosion stability alloyed by chromium silicide protective coatings. *Book of Abstract International Conference «EUROCORR - 2003*: (Budapest, 28 Sept. - 2 Oct. 2003). Budapest, 2003. p.303.

174. Погребова И.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*»: (Львів, 21-23 верес. 2005). Львів, 2005. С. 62- 65.

175. 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*: (Київ, 10-11 грудня 2020). Київ, 2020. С.157-158.

176. 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): (Lviv, November 15-17, 2022). Lviv, 2022. p.38.

177. Bauer I., Baryga A. Tribolocorrosion of a chromosiliconized layer. *Technical Sciences*. 2013. 16(2). pp. 85-92.

178. Хижняк В.Г., Король В.І. Механічні властивості карбідних покриттів за участю титану та хрому на сталі У8А. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2003. Т. 4. № 1. С. 401- 403.

179. Хрущов М.М., Бабичев М.А. Абразивное изнашивание. М.: Наука, 1970. 223 с.

180. Мікосянчик О.О., Запорожець О.І., Мнацаканов Р.Г. Автоматизований триботехнічний комплекс для оцінки змащувальних процесів в парах тертя. *Problems of Tribology*. 2015. 78 (4). С.42-47.

181. Дмитриченко М.Ф., Мнацаканов Р.Г., Мікосянчик О. О. Триботехніка та основи надійності машин: навч. посібник. К. 2006. 216 с.

182. Недайборщ С.Д. Закономірності і механізм зношування детонаційних покриттів Cr-Si-B при навантаженні тертям у відсутності змащування. *Проблеми тертя та зношування*. 2010. № 4. С.163-171.

183. 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. Т. 33(72). № 4. С. 6-11.

184. 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* : (Суми, 20-23 квіт. 2021). Суми, 2021. С. 89-90.

185. 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.

186. Погребова І.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.

187. Татарченко Г., Черкас К., Павлова М. О пассивации хрома в озонируемых растворах серной кислоты. *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 1*. 2001. С. 138 -143.

188. Татарченко Г.О. Корозія та захист металів і сплавів в озонових синтезах кисневмісних сполук [Текст] : автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.17.14 - Хімічний опір матеріалів та захист від корозії. Київ, 2011.

189. Татарченко Г.О., Шаповалова І.М., Черкас К.В. Корозія металів і сплавів з озоно-кисневою деполяризацією: монографія. Сєверодонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2015. 190 с.

190. Лоскутов В.Ф., Чернега С.М., Погребова І.С., Янцевич К.В. Спосіб нанесення силіцидних покриттів на поверхню сталей: деклараційний патент

України на винахід 62739А. МПК (2003) C23C12/00. власник НТУУ «КП»; заявл. 15.12.2003. Бюл.№ 12.

191.Погребова И.С., Янцевич К.В., Гарбуз В.М., Лоскутов В.Ф. Комбинированная защита углеродистых сталей хромосилицидными покрытиями и ингибиторами коррозии. *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 2*. 2002. С.221- 224.

192.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.

193.Погребова И.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 - 2009»: (Харків. 22-25 вересн. 2009). Харків, 2009. С.71.

194. Погребова І.С., Янцевич К.В. Вплив неорганічних речовин на корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів. *Збірник матеріалів конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»:* (Житомир, 19 квіт. 2023). Житомир, 2023. С. 74.

195.Борисов Ю.С., Астахов Е.А., Янцевич К.В., Ипатова З.Г., Рупчев В.Л., Бурлаченко А.Н. Коррозионная стойкость детонационных покрытий системы FeCr-SiC в различных агрессивных средах. *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 9*. 2012. С.615-620.

ДОДАТОК А

Перелік публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Статті, які включені до Переліку фахових видань України:

1. 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, проведенні корозійних випробувань у різних агресивних розчинах, обговорення результатів дослідження).**
2. 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 хромосиліцидних дифузійних покриттів на сталь 45 та дослідженні їх корозійної стійкості у розчинах кислот, обговорення результатів дослідження).**
3. 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).**
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. **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, проведенні розрахунків, а також у написанні статті).*

6. 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, У10, дослідженні жаростійкості покриттів в атмосфері повітря при різних температурах та ізотермічної витримки).*

7. 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 силіцієм в середовищі хлору, 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 видання, Словаччина (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні хромосиліцидних покриттів на сталь 45,*

проведенні корозійних випробувань у різних агресивних середовищах).

Патенти на винахід:

9. Лоскутов В.Ф., Бобіна М.М., Лоскутова Т.В., Погребова І.С., **Янцевич К.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, проведенні досліджень по підборі складів вихідних реагентів при хромосиліціюванні 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. **Янцевич К.В.** Електрохімічні характеристики дифузійних хромосиліцидних покриттів за різної природи агресивного середовища. *Конференції молодих вчених ІЗНХ – 2023: матеріали конференції, 30 травня 2023 р., Київ. 2023. С.53. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).*

12. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Вплив неорганічних речовин на корозійну стійкість хромосиліцидних покриттів. *Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»: матеріали конференції 19 квітня 2023 р., Житомир. С. 76. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні корозійних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот без та в присутності неорганічних інгібіторів).*

13. Pogrebova I., **Iantsevitch C.** Corrosion resistance of diffusion chromosilicide coatings obtained on steel 45. XVI International Conference “Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials“ (Corrosion-2022): Book of

Abstract, 15-17 November 2022, Lviv. p.38. *(особистий внесок здобувача полягає у проведенні корозійних випробувань хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).*

14. **Янцевич К.В.** Зносостійкість та корозійна стійкість комплексних хромосиліцидних дифузійних покриттів на сталі 45. *VIII Всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні технології у промисловому виробництві»: матеріали 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).*

15. Погребова І.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).*

16. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Вплив хромосиліцидних покриттів на кислотну корозію вуглецевої сталі 20. *XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021»: матеріали конференції, 31 травня – 2 червня 2021 р., Львів. С. М7. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні корозійних випробувань хромосиліцидних покриттів, нанесених на сталь 20, у розчинах кислот).*

17. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Структура та властивості хромосиліцидних покриттів на вуглецевих сталях. *VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи: матеріали конференції, 16-17 жовтня 2020 р., Луцьк. С.25-26. (особистий внесок здобувача полягає у нанесенні хромосиліцидних покриттів, дослідженні корозійної стійкості покриттів у різних агресивних середовищах).*

18. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Кислотостійкість хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот. *Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 10»: матеріали конференції, 10-11 грудня 2020 р., Київ. С.157-158. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).*
19. Погребова І. С., **Янцевич К.В.**, Лоскутова Т. В. Комплексное насыщение стали 45 кремнием и хромом в среде хлора. *Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 8»: матеріали конференції, . 6-7 грудня 2018 р., Київ. С.190-192. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).*
20. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Влияние хромосилицидных диффузионных покрытий на коррозионно - электрохимическое поведение углеродистых сталей в растворах азотной кислоты. *II Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: матеріали конференції, 22-24 квітня 2009 р., Київ. С.115. (особистий внесок здобувача полягає у проведенні електрохімічних досліджень хромосиліцидних покриттів у розчинах нітратної кислоти).*
21. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Коррозионная стойкость хромосилицидных диффузионных покрытий на углеродистых сталях и ее повышение ингибиторами. *Науково-технічна конференція «Молодіжний електрохімічний форум»: матеріали конференції, 22-25 вересня 2009 р., Харків. С.71. (особистий внесок здобувача полягає у дослідженні корозійної стійкості хромосиліцидних покриттів у різних кислотах).*
22. Погребова І.С., **Янцевич К.В.** Корозійна та електрохімічна поведінка хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот. *Науково-технічна онференція молодих науковців і спеціалістів «Проблеми корозійно – механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи»: матеріали конференції, 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).

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

24. 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. *Electrochemistry in Molecular and Microscopic dimensions*. Abstracts books. Dusseldorf. Germany, 2002. P. 165. (особистий внесок здобувача полягає у дослідженні електрохімічної поведінки хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).

25. 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. *Conference «Electrochem – 2001»*: Poster abstracts: 16-19 September 2001. Loughborough. Great Britain. P.63. (особистий внесок здобувача полягає у дослідженні корозійної стійкості хромосиліцидних покриттів у розчинах кислот).

Апробація результатів дисертації

1. Конференція молодих вчених ІЗНХ – 2023 (Київ, 30 травня 2023 р., форма участі – постерна доповідь);

2. Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 19 квітня 2023 р., форма участі – публікація тез);

3. XVI International Conference “Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials” (Corrosion- 2022) (Львов, 15-17 листопада 2022 р., форма участі – публікація тез);

4. VIII Всеукраїнська науково-технічна конференція «Сучасні технології у промисловому виробництві» (Суми, 20–23 квітня 2021 р., форма

участі – публікація тез);

5. *IX Український з'їзд з електрохімії* (Київ, 21–23 вересня 2021 р., форма участі – публікація тез);

6. *XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021»* (Львів, 31 травня – 2 червня 2021 р., форма участі – постерна доповідь);

7. *VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи»* (Луцьк, 16-17 жовтня 2020 р., форма участі – публікація тез);

8. *Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 10»* (Київ, 10-11 грудня 2020 р., форма участі – публікація тез);

9. *Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 8»* (Київ, 6-7 грудня 2018 р., форма участі – публікація тез);

10. *II Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології* (Київ, 22-24 квітня 2009 р., форма участі – постерна доповідь);

11. *Науково-технічна конференція «Молодіжний електрохімічний форум»* (Харків, 22-25 вересня 2009 р., форма участі – постерна доповідь);

12. *Науково-технічна конференція молодих науковців і спеціалістів «Проблеми корозійно – механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи»* (Львів, 21-23 вересня 2005 р., форма участі – постерна доповідь);

13. *International Conference «EUROCORR - 2003»* (Угорщина, Будапешт, 28 вересня -3 жовтня 2003 р., форма участі – постерна доповідь);

14. *53 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry* (Німеччина, Дюсельдорф, 15-20 вересня, 2002 р., форма участі – постерна доповідь);

15. *International Conference «Electrochem – 2001»:* (Великобританія, Лафборо, 16 - 19 вересня 2001 р., форма участі – постерна доповідь).

ДОДАТОК Б

Акт лабораторних випробувань

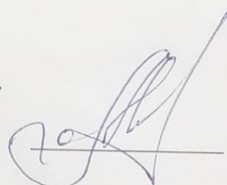
Акт
проведення випробування стійкості сталевих деталей,
які пройшли попередню обробку шляхом дифузійного хромосиліціювання

Представником інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона м.н.с. Янцевич Кароліною Віталіївною та представником Національного авіаційного університету, завідувачем кафедри прикладної механіки та інженерії матеріалів Мікосянчик Оксаною Олександрівною в період з «06» червня 2022 р. по «17» червня 2022 р. були проведені випробування на корозійну та абразивну зносостійкість зразків зі сталі 40ХН, 45, 65 з нанесеними дифузійними хромосиліцидними покриттями за методикою, розробленою в НТУУ «КПІ» ім. Ігоря Сікорського (Патент України на винахід 50165А). Зразки деталей піддавали одночасним корозійним випробуванням (3% NaCl) та абразивному зношуванню при навантаженні в діапазоні 10.....50 МПа, швидкості ковзання 5 м/с.

Проведені випробування показали, що нанесення дифузійних хромосиліцидних покриттів дозволяє підвищити працездатність деталей в 2,5 - 3,6 рази, у порівнянні із серійними деталями.

Представник

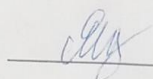
Національного авіаційного
 університету, завідувач кафедри
 прикладної механіки та інженерії
 матеріалів, д.т.н., професор



Оксана МІКОСЯНЧИК

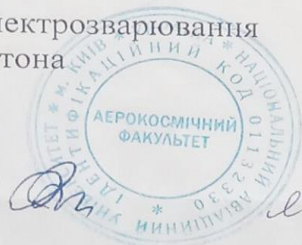
Представник

Інститут електрозварювання
 ім. Є.О. Патона
 м.н.с.



Кароліна ЯНЦЕВИЧ

Декан
 АКФ



Олександр КУЛИК