

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Запорізька політехніка»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**КОНДРАШОВА СВІТЛАНА ГЕОРГІЇВНА**



УДК 669:621.793.6:621.74

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО**  
**КОРОЗІЙНОСТІЙКОГО ШАРУ ЛИТИХ ВИРОБІВ**

Спеціальність 136 – Металургія  
Галузі знань 13 – Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії (PhD)

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



Світлана КОНДРАШОВА

Науковий керівник:

Наумик Валерій Владиленович,  
доктор технічних наук, професор

**Запоріжжя – 2021**

## АНОТАЦІЯ

*Кондрашова С.Г.* - «Удосконалення процесів формування поверхневого корозійностійкого шару литих виробів» - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії (PhD) за спеціальністю 136 – Металургія.

Робота виконана в Національному університет «Запорізька політехніка» МОН України, Запоріжжя, 2021.

**Зміст дисертації.** На базі розвитку технологічних процесів дифузійного легування поверхневого шару виробів із сірого чавуну та сталі розробити високоефективний спосіб нанесення якісних захисних шарів на литих виробах хімічного устаткування, що забезпечує значне підвищення їх експлуатаційної стійкості.

Одним з найважливіших завдань машинобудівної промисловості на сучасному етапі є підвищення надійності та довговічності деталей машин в умовах дії високих температур і тисків, агресивних середовищ, змінних навантажень. Забезпечити набуття необхідних властивостей за рахунок створення нових шарів методами об'ємного легування не завжди можливо або недоцільно з економічної або технологічної точок зору. Тому все більше уваги приділяється розробці захисних шарів, що забезпечують сталям і сплавам підвищені фізико-хімічні і механічні властивості, що дозволяє вирішувати завдання заміни дорогих високолегованих хромонікелевих сталей дешевшими вуглецевими. Це в першу чергу відноситься до шарів на основі кремнію, хрому, титану, алюмінію, які забезпечують сталям і сплавам підвищену корозійну стійкість, зносостійкість, жароміцність.

Захист поверхневого шару шляхом дифузійного легування виявляється не лише ефективним, але іноді і єдиним способом отримання необхідних властивостей литих виробів, оскільки тільки при цьому способі має бути

досягнута абсолютна суцільність шару і висока концентрація легувальних елементів у поверхневому шарі, що особливо важливо для захисту литих виробів в агресивних середовищах. Серед відомих способів дифузійного легування поверхневого шару найбільшої уваги заслуговує насичення в порошкових середовищах, цей спосіб технологічно простий і не вимагає спеціального устаткування.

Проведено дослідження впливу характеру активаторів на формування структури та властивостей дифузійного титанового, хромованого, силіційованого шару. Отримано результати дослідження додаткових присадок до суміші, яка насичує, на фазовий склад, структуру та властивості дифузійного шару.

Основні дослідження виконані на сталі 25Л та сірому чавуні СЧ100. Процес дифузійного легування поверхневого шару проводили в порошкових середовищах у муфельних печах. Дифузійне насичення здійснювали в контейнерах з плавкими затворами. Суміші, які насичують, включали три основні компоненти: порошкоподібний елемент, який насичував, в якості якого використовувався відповідний феросплав; окис алюмінію та активатор. Для удосконалення складу суміші, яка насичує, використовувався симплексно-гратчастий метод планування експерименту. При цьому для кожного типу насичення задавалися межі варіювання усіх компонентів суміші, в яких проводилося насичення. Насичення виконалося в сумішах, склади яких відповідали плану - матриці. За результатами їх дослідження будувалися математичні моделі. На підставі отриманих моделей будувалися діаграми «властивість – склад суміші», що відображають залежність досліджуваної ознаки від вмісту елементів.

Структуру та фазовий склад дифузійного легованого поверхневого шару досліджували за допомогою мікроскопічного, дюрOMETричного та рентгеноструктурного аналізу.

Корозійна стійкість литих виробів в розчині 10% сірчаної кислоти визначалося ваговим методом по зменшенню маси.

Окалиностійкість оцінювалась по збільшенню маси литих виробів в процесі витримки в різних температурно-часових умовах в атмосфері повітря.

За результатами проведених досліджень встановлено, що експлуатаційні властивості литих виробів із сірого чавуну (корозійна стійкість, жаростійкість, опір зносу), можуть бути суттєво підвищені (у 1,5...3 рази) за рахунок дифузійного насичення поверхневого шару одним або декількома елементами з групи: Cr, Ti, Cd, Al, Mn, Si.

Встановлено, що рівень експлуатаційних характеристик литих виробів із сірого чавуну, підданих дифузійному легуванню поверхневого шару, визначається сукупністю параметрів насиченого шару: глибиною, фазовим складом, характером розподілу фаз, пористістю, а також структурою шару та підшару.

Серед відносно доступних солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$  та ін., вживаних в якості активатора, в сумішах для дифузійного легування поверхневого шару сірого чавуну, більш якісні шари забезпечують набуття високих експлуатаційних властивостей, які можна отримати при дозованому введенні в насичену суміш солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$ .

За отриманими математичними моделями побудовано діаграми «властивість дифузійного шару – склад суміші», які дають можливість визначити оптимальний склад суміші, яка насичує, для отримання заданого рівня властивостей дифузійного шару на сірому чавуні.

Встановлено, що найбільш високий рівень експлуатаційних властивостей литих виробів із сірого чавуну досягається після хромування та титанування в сумішах зі вмістом 10...13% активаторів, на основі  $\text{NH}_4\text{Cl}$  або  $\text{NH}_4\text{F}$ . Для отримання безпористого силіційованого шару в якості активатора слід застосовувати суміш солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$  у пропорції 1:1 при загальному їх вмісті в суміші, яка насичує, ~4% (по масі).

Встановлено, що при дифузійному титануванні оптимальна кількість хлористого кадмію в суміші, яка насичує, складає 6...10%.

При дифузійному титануванні введення алюмінію в реакційну суміш у кількості 8...10% забезпечує отримання якісного дифузійного шару, що має суцільний карбідний шар (TiC), подальше збільшення відсоткового вмісту алюмінію в суміш, яка насичує, призводить до розчинення карбідної зони в дифузійному шарі.

При дифузійному хромуванні додаткове введення в суміш, яка насичує, феромарганцю та оксиду хрому має позитивний вплив на структуру та властивості дифузійного шару.

Наявність феромарганцю в суміші, яка насичує, підвищує відносну зносостійкість дифузійного шару сталі та чавуну по відношенню до дифузійного шару, отриманого в суміші, що не містить феромарганцю.

Нова розроблена суміш, яка насичує, для дифузійного титанування, що містить поряд з основними компонентами приблизно 7%  $CdCl_2$ , забезпечує значне підвищення експлуатаційних властивостей дифузійних шарів на сірому чавуні та сталі.

На підставі проведених досліджень на ПрАТ «Бердянські жнивварки» - розроблена нова суміш, яка насичує, для дифузійного титанування, що забезпечує підвищення експлуатаційних властивостей дифузійних шарів литих виробів із сірого чавуну та сталі. Враховуючи позитивні результати, отримані при дослідженні впливу титанування на корозійну стійкість литих виробів зі сталі та сірого чавуну, підтверджених актом апробації на ПрАТ «Бердянські жнивварки» очікуються такі технологічні та економічні ефекти:

- можливість встановлення литих виробів, після дифузійного титанування, на діючі насоси без додаткової обробки;

- збільшення втричі терміну використання литих виробів насосів для перекачування 10% розчину сірчаної кислоти;

- орієнтовно отримано річний економічний ефект, що складає 1,8 млн грн за рік (акт апробації від 26.03.2021р. Додаток Б).

Основні положення роботи використовуються при викладанні навчальних дисциплін на кафедрі «Машин і технології ливарного виробництва» в НУ

«Запорізька політехніка». Вид та об'єм впровадження: Вплив характеру активаторів на формування структури та властивостей дифузійного титанового, хромованого силіційованого шару та вплив додаткових присадок на фазовий склад, структуру та властивості дифузійного поверхневого легованого шару використані для оновлення лекційного курсу дисциплін «Теорія металургійних процесів», «Ливарні сплави та плавка», «Теоретичні основи ливарного виробництва» для здобувачів освіти галузі знань 13 Механічна інженерія, спеціальності 136 «Металургія» освітньої програми «Ливарне виробництво чорних та кольорових металів і сплавів», спеціальності 131 «Прикладна механіка», освітньої програми «Обладнання та технології ливарного виробництва» (Додаток В).

**Ключові слова:** металургія, дифузія, легування, шари, активатори, добавки.

## **ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

### **Публікації в іноземних виданнях**

1. Kondrashova S., Saprykin E., Naumyk V. Effect of additional cadmium chloride additives to saturating mixture on the formation of diffusion titanium layer on steel and cast iron. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. 2021. Vol. 10 Issue 03. March. P. 711-714.

### **Публікації у наукових фахових виданнях України**

2. Кондрашова С.Г., Саприкін Є.В., Наумик В.В. Вплив складу суміші, що насичує, на формування структури та властивостей дифузійного титанованого шару на сірому чавуні. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2019. № 2. С. 24-30.

3. Кондрашова С.Г., Саприкін Є.В., Наумик В.В. Вплив складу насичуючої суміші на структуру та властивості дифузійного хромованого шару на сірому чавуні. *Металознавство та обробка металів*. 2020. № 3. С. 7 – 15.

4. Кондрашова С.Г., Саприкін Є.В., Наумик В.В. Романенко О.С., Ченцова А.О. Залежність структури і властивостей дифузійного силіційованого шару на сірому чавуні від складу суміші, яка насичує. *Метал та лиття України*, 2020. т. 28. № 3. (322). С. 64 – 72.

#### **Публікації у збірниках матеріалів конференцій**

5. Кондрашова С. Г., Саприкін Є. В., Наумик В. В. Вплив складу суміші, яка насичує, на експлуатаційні властивості дифузійного металізованого поверхневого шару на сірому чавуні та сталі. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2020*: матеріали XII міжн. наук.-техн. конф. (Київ, 28-29 квіт. 2020 р.). Київ: НТУУ «КПІ», 2020. С. 73 – 74.

6. Кондрашова С.Г., Саприкін Є.В., Наумик В.В. Розробка високоефективного способу дифузійне легування поверхневого шару деталей хімічного устаткування з сірого чавуну і сталі. *Литво. Металургія. 2020.*: Матеріали XVI Міжн. наук.-практ. конф. (Запоріжжя, 8-10 вер. 2020 р.). Запоріжжя: ФОП Мокшанов В.В., 2020. С. 75 – 77.

7. Kondrashova S., Saprykin E., Naumyk V. Development of high effective diffusion metallization method of cast iron and steal chemical equipment parts. *«Problems of corrosion and corrosion protection of materials» Corrosion 2020*: book of abstract XV international conference (Lviv, 15-16 Oct. 2020 ), Lviv Karpenko Physical-Mechanical Institute of NAS of Ukraine, 2020. P. 69.

## SUMMARY

*Kondrashova S.G.* – Improving the processes of forming a surface corrosion-resistant layer of cast products. Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy (PhD) for specialty 136 – Metallurgy. – National University "Zaporizhzhii Politechnic" of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Zaporizhzhya, 2021.

On the basis of development of technological processes of diffusion metallization of a surface of products from gray cast iron and steel it is developed the highly effective way of drawing qualitative protective layers on machine parts of the chemical equipment that provides considerable increase of their operational resistance.

One of the most important tasks of the engineering industry at the present stage is to increase the reliability and durability of machine parts under high temperatures and pressures, corrosive environments, variable loads and so on. Ensuring of the necessary properties by creating new alloys by the volume alloying methods is not always possible or impractical from an economic or technological point of view. In addition, due to the deficiency of nickel, chromium, molybdenum and so on, the production of corrosion-resistant and scale-resistant steels is less than 1% of the total production. Therefore, in recent years, more and more attention has been paid to the development of protective layers that provide steels and alloys with increased physical, chemical and mechanical properties, which allows the task of replacing expensive high-alloy chromium-nickel steels with cheaper carbon ones. This primarily applies to coatings based on silicon, chromium, titanium, aluminium, which provide steels and alloys with increased corrosion resistance, wear resistance, heat resistance.

The protection of the surface layer by diffusion alloying is not only effective, but sometimes the only way to obtain the required properties of the product, because



only in this way the absolute integrity of the layer and the high concentration of alloying elements in the surface layer are provided, which is especially important for the protection of products in aggressive environments.

Research of influence of character of activators is conducted on forming of structure and properties of diffusive titanitic, chroming silicified layer. Got results of research of additional additives to mixture which satiates, on phase composition, structure and properties of diffusive layer.

Basic researches are executed on steel and grey cast-iron. The process of the diffusive alloying of superficial layer was conducted in powder-like environments in muffle stoves. A diffusive saturation was carried out in containers with fusible breech-blocks. Mixtures which satiate included three basic components: powdery element which satiated, which a corresponding ferro-alloy was used as; oxide of aluminium and activator. For the improvement of composition of mixture which satiates, the simplex-latticed method of planning of experiment was used. Thus for each as a saturation the limits of varying of all of the tools of mixture, a saturation was conducted in which, were set. A saturation was executed in mixtures compositions of which answered a plan - matrix. On results their research mathematical models were built. On the basis of the got models diagrams were built «property is composition mixtures» which represent dependence investigated sign from content of elements.

A structure and phase composition of the diffusive alloyed superficial layer was investigated by means of microscopic, durometric and to the X-ray structural analysis.

Corrosive firmness of the poured wares in solution of 10% of sulphuric acid it was determined by a gravimetric method on a degrowth.

Scale resistance was estimated on the increase of mass of the poured wares in the process of self-control in different temperature-sentinel terms in the atmosphere of air.

According to the results of the researches, it is established that the operational properties of gray cast iron parts (corrosion resistance, heat resistance, wear resistance) can be increased (by 3...5 times) due to diffusion saturation of the surface layer by one or more elements of the group: Cr, Ti, Cd, Al, Mn, Si.

It is established that the level of performance characteristics of gray cast iron parts subjected to diffusion metallization is determined by the set of parameters of the saturated layer: depth, phase composition, nature of phase distribution, porosity, and structure of the sublayer and layer.

Among the relatively available salts of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ , etc. used as activator in mixtures for diffusion metallization of gray cast iron, high-quality layers that provide the acquisition of high performance properties can be obtained by dosing into a saturated mixture of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  salts.

Based on the mathematical models obtained, the "diffusion property – mixture composition" diagram are constructed, which allow to determine the optimal composition of the saturating mixture to obtain a necessary level of diffusion coating properties on gray cast iron.

It was found that the highest level of performance properties of gray cast iron parts is achieved after titanium and chromium plating in mixtures of 10...13% of activators containing  $\text{NH}_4\text{Cl}$  or  $\text{NH}_4\text{F}$ . To obtain a non-porous siliconized layer, a mixture of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{NH}_4\text{F}$  salts in a 1:1 ratio should be used as the activator, with a total content of ~ 4% (by weight) of a saturating mixture.

It is established that during diffusion titanation the optimal amount of cadmium chloride in the saturating mixture is 6...10%.

During diffusion titanation, the introduction of aluminum into the reaction mixture in the amount of 8...10% provides a high-quality diffusion coating having a solid carbide layer, a further increase in the percentage of aluminum in the saturating mixture leads to the carbide zone resorption in the diffusion layer.

In diffusion chromium plating, additional introduction of ferromanganese and chromium oxide into the saturating mixture has a positive effect on the structure and properties of the diffusion layer.

The presence of ferromanganese in the saturating mixture increases the relative wear resistance coefficient of the diffusion layer for steel by, for cast iron by relative to the diffusion layer obtained in the mixture that does not contain ferromanganese.

The newly developed saturating mixture for diffusion titanation, which contains

with the main components approximately 7%  $\text{CdCl}_2$ , provides a significant increase in the performance properties of diffusion coatings on gray cast iron and low carbon steel.

Based on the research conducted at PJSC Berdyansk Harvesters, a new saturating mixture for diffusion titanium has been developed, which provides an increase in the performance properties of diffusion layers of cast iron and steel products. Given the positive results obtained in the study of the effect of titanium on the corrosion resistance of cast steel and gray cast iron, confirmed by the act of testing at PJSC "Berdyansk Harvesters" the following technological and economic effects are expected:

- possibility of installation of cast products, after diffusion titanation, on operating pumps without additional processing;
- threefold increase in the service life of cast pump products for pumping 10% sulfuric acid solution;
- the estimated annual economic effect is approximately UAH 1.8 million per year (act of approbation dated March 26, 2021. Appendix B).

The main provisions of the work are used in teaching disciplines at the Department of "Machines and technologies of foundry production" at NU "Zaporizhzhya Polytechnic". Type and scope of implementation: Influence of the nature of activators on the formation of the structure and properties of the diffusion titanium, chrome-plated silicon layer. Influence of additional additives on the phase composition, structure and properties of the diffusion surface alloy layer. To update the lecture course disciplines "Theory of metallurgical processes", "Foundry alloys and smelting", "Theoretical foundations of foundry production" for students of education 13 Mechanical Engineering, specialty 136 "Metallurgy" educational program "Foundry production of ferrous and nonferrous metals and alloys" , specialty 131 "Applied Mechanics", educational program "Equipment and technologies of foundry production" (Appendix B).

## PUBLICATIONS BY THE SUBJECT OF DISSERTATION

### Articles in scientific professional editions

1. Kondrashova S., Saprykin E., Naumyk V. Effect of additional cadmium chloride additives to saturating mixture on the formation of diffusion titanium layer on steel and cast iron. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. 2021. Vol. 10 Issue 03. March. P. 711-714.

2. Kondrashova S.G., Saprykin E.V., Naumyk V.V. The influence of the composition of the saturating mixture on the formation of the structure and properties of the diffusion titanium layer on gray cast iron. *New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering*. 2019. № 2. pp. 24–30.

3. Kondrashova S.G., Saprykin E.V., Naumyk V.V. Influence of the composition of the saturating mixture on the structure and properties of the diffusion chrome layer on gray cast iron. *Metallurgy and metal processing*. 2020. № 3. P. 7 - 15.

4. Kondrashova S.G., Saprykin E.V., Naumyk V.V. Influence of the composition of the saturating mixture on the structure and properties of the diffusion chrome layer on gray cast iron. *Metallurgy and metal processing*. 2020. № 3. P. 7 - 15.

### Abstracts in the materials of domestic and international conferences

5. Kondrashova S.G., Saprykin E.V., Naumyk V.V. Influence of saturating mixture composition on operational properties of diffusion metallized surface layer on gray cast iron and steel. *New materials and technologies in mechanical engineering-2020: materials of the XII int. scientific and technical conf. (Kyiv, April 28-29, 2020)*. Kyiv: NTUU "KPI", 2020. P. 73 - 74.

6. Kondrashova S.G., Saprykin E.V., Naumyk V.V. Development of a highly efficient method of diffusion alloying of the surface layer of chemical equipment parts made of gray cast iron and steel. *Casting. Metallurgy. 2020.: Materials of the XVI International scientific-practical conf. (Zaporozhye, September 8-10, 2020)*.

Zaporozhye: FOP Mokshanov VV, 2020. P. 75 - 77.

7. Kondrashova S., Saprykin E., Naumyk V. Development of high effective diffusion metallization method of cast iron and steel chemical equipment parts. *«Problems of corrosion and corrosion protection of materials» Corrosion 2020: book of abstract XV international conference (Lviv, 15-16 Oct. 2020 )*, Lviv Karpenko Physical-Mechanical Institute of NAS of Ukraine, 2020. P. 69.

## ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, скорочень та термінів.....	17
ВСТУП.....	18
Розділ 1 Огляд досліджень дифузійних поверхневих шарів на сталях і чавунах.....	24
1.1 Способи отримання дифузійних поверхневих шарів, їх класифікація....	24
1.2 Склад, структура і властивості дифузійного поверхневого шару.....	26
1.2.1 Структура і властивості хромованого поверхневого шару.....	27
1.2.2 Структура та властивості силіційованого поверхневого шару.....	31
1.2.3 Структура та властивості алітованого поверхневого шару.....	33
1.2.4 Структура та властивості титанованого поверхневого шару.....	34
1.2.5 Комплексне дифузійне насичення.....	36
1.3 Вплив активності суміші, яка насичує, на структуру та властивості дифузійного поверхневого шару.....	40
1.4 Вплив температуро-часових параметрів на структуру та властивості дифузійного поверхневого шару.....	42
1.5 Цілі та завдання дослідження.....	43
Розділ 2 Матеріали та методика досліджень.....	45
2.1 Характеристика матеріалів і методика дослідження.....	45

2.2 Математичне планування експерименту.....	46
2.3 Металографічний та дюрOMETричний аналізи.....	47
2.4 Випробування дифузійних поверхневих шарів на зносостійкість.....	48
2.5 Рентгеноструктурний аналіз.....	49
2.6 Випробування дифузійних шарів на корозійну стійкість.....	50
2.7 Випробування дифузійних шарів на жаростійкість.....	51
2.8 Оцінка точності експерименту та статистична обробка результатів.....	52
Розділ 3 Вплив складу суміші, яка насичує, на формування структури та властивостей дифузійного титанованого поверхневого шару на сірому чавуні.....	53
3.1 Фазовий склад і структура титанованого поверхневого шару.....	53
3.2 Властивості титанованого поверхневого шару.....	58
3.3 Підвищення ефективності порошкової суміші для дифузійного титанування за рахунок додаткових присадок.....	72
3.4 Висновки до розділу 3.....	89
Розділ 4 Вплив складу суміші, яка насичує, на структуру та властивості дифузійного хромованого поверхневого шару на сірому чавуні.....	90
4.1 Фазовий склад і структура хромованого поверхневого шару.....	90
4.2 Властивості хромованого поверхневого шару.....	97
4.3 Вплив додаткових компонентів суміші, яка насичує, на структуру та властивості хромованого поверхневого шару.....	107

	16
4.4 Висновки до розділу 4.....	117
Розділ 5 Вплив складу суміші, яка насичує, на структуру та властивості дифузійного силіційованого поверхневого шару на сірому чавуні.....	118
5.1 Фазовий склад і структура силіційованого поверхневого шару.....	118
5.2 Властивості силіційованого поверхневого шару.....	122
5.3 Висновки до розділу 5.....	136
Розділ 6 Результати дослідно-промислового опробування процесів дифузійного легування поверхневого шару литих виробів хімічного устаткування в умовах підприємства.....	138
6.1 Номенклатура деталей, що вимагають підвищення корозійних властивостей; умови їх експлуатації та матеріали виготовлення.....	138
6.2 Загальні вказівки по виконанню процесу дифузійного титанування.....	139
6.3 Результати дослідно-промислового випробування деталей, підданих дифузійному титануванню.....	142
Висновки.....	144
Перелік використаних джерел.....	146
Додаток А.....	160
Додаток Б.....	181
Додаток В.....	184



**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ,  
СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ**

$\text{NH}_4\text{Cl}$  – хлористий амоній;  
 $\text{NH}_4\text{F}$  – фтористий амоній;  
 $\text{NaF}$  – фтористий натрій;  
 $\text{NaCl}$  – хлористий натрій;  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сірчана кислота;  
 $\text{CdCl}_2$  – хлорид кадмію;  
 $\text{FeMn}$  – феромарганець;  
 $\text{Al}$  – алюміній;  
«Neophot-21» – оптичний мікроскоп;  
ДРОН-УМ1 – рентгенівський дифрактометр;  
 $\text{CaCl}_2$  – хлорид кальцію;  
 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – оксид хрому;  
 $\text{Cr}$  – хром;  
 $\text{Ti}$  – титан;  
 $\text{Cd}$  – кадмій;  
 $\text{Mn}$  – марганець;  
 $\text{Si}$  – кремній;  
СВЧ – струм високої частоти;  
АДВ-200М – ваги лабораторні аналітичні;  
ПМТ-3 – мікротвердомір;  
МСТР-Н – лічильник Гейгера-Мюллера;  
Ак – активатор;

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Одним з найважливіших завдань машинобудівної промисловості на сучасному етапі є підвищення надійності і довговічності деталей машин в умовах дії високих температур і тисків, агресивних середовищ, змінних навантажень. Забезпечити набуття необхідних властивостей за рахунок створення нових шарів методами об'ємного легування не завжди можливо або недоцільно з економічної або технологічної точок зору. Тому все більше уваги приділяється розробці захисних шарів, що забезпечують сталям і сплавам підвищені фізико-хімічні і механічні властивості та дозволяють вирішувати завдання заміни дорогих високолегованих хромонікелевих сталей дешевшими вуглецевими. Це в першу чергу відноситься до формування шарів на основі кремнію, хрому, титану, алюмінію, які забезпечують сталям і сплавам підвищену корозійну стійкість, зносостійкість, жароміцність.

Одним з видів надання особливих властивостей шару є дифузійне поверхневе легування сталей та чавунів. При формуванні шару відбувається зміна структури та властивостей на поверхні металу залежно від того, яким елементом проводилося насичення. Цей спосіб забезпечує можливість досягнення абсолютної суцільності шару і високої концентрації легованих елементів в ньому, що особливо важливо для захисту виробів в агресивних середовищах. Завдяки низькій теплопровідності реакційної суміші нагрів і витримка при температурах процесу перебігає рівномірно, що не викликає їх викривлення. У промислових умовах для отримання захисного шару цим методом, не потрібно спеціальне устаткування; процес може здійснюватися у будь-яких нагрівальних печах, що мають робочу температуру 1000-1200°C.

Представлена робота присвячена вирішенню важливої наукової та практичної задачі – удосконаленню існуючих технологічних процесів дифузійного легування поверхневого шару литих виробів хімічного устаткування з сірого чавуну та сталі за рахунок розробки раціонального складу

суміші, яка насичує та, зокрема, використання різноманітних, в тому числі комплексних, активаторів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Основні етапи дисертаційної роботи виконані відповідно до планів науково-дослідної роботи (НДР) Національного університету «Запорізька політехніка» та ПрАТ «Бердянські жнивирки» за темою: «Удосконалення процесів формування поверхневого корозійностійкого шару литих виробів» (№ 0121U110992) у рамках науково-технічного співробітництва (акт апробації від 26.03.2021р. Додаток Б).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи стало на базі досліджень, аналізу та узагальнень впливу зміни складу сумішей, які насичують, активаторів та добавок, розробити вдосконалений технологічний процес формування поверхневого корозійностійкого шару литих виробів хімічного устаткування, що забезпечує значне підвищення їх експлуатаційної стійкості.

У зв'язку з цим необхідно було вирішити наступні задачі:

- оцінити ефективність роздільного або спільного використання солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaF}$  та  $\text{NaCl}$ , як активаторів процесу дифузійного легування поверхневого шару (титанування, хромування, силіціювання) сірого чавуну та сталі.

- вивчити вплив цих активаторів на глибину отриманого шару, його фазовий склад і структуру, а також стійкість в розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в атмосфері повітря при високих температурах, а також на зносостійкість.

- встановити математичні залежності між характеристиками вказаних експлуатаційних властивостей шару на вміст компонентів в суміші, яка насичує;

- з'ясувати можливість додаткового підвищення ефективності захисних властивостей дифузійного поверхневого шару за рахунок введення в суміш спеціальних добавок ( $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{FeMn}$ ,  $\text{Al}$  та ін.);

- розробити технологію, включаючи суміші, які насичують, для дифузійного легування поверхневого шару литих виробів хімічного

устаткування із сірого чавуну та сталі з метою підвищення їх експлуатаційної стійкості в умовах виробництва.

**Об'єкт дослідження.** Процеси, що забезпечують отримання захисних дифузійних шарів на литих виробках хімічного устаткування з сірого чавуну та сталі.

**Предмет дослідження.** Закономірності зміни структури та експлуатаційних властивостей захисних шарів, отриманих в залежності від складу суміші, яка насичує, та різноманітних комплексних активаторів.

**Методи дослідження.** Металографічний та дюрOMETричний аналізи використовували при вивченні кінетики зростання та структури захисних шарів, що утворюються. Дослідження мікроструктури проводилося на оптичному мікроскопі «Neophot-21».

Випробування на зносостійкість виконані на машині тертя типу «Шкода-Савина» в режимі сухого тертя ковзання без змащування.

Рентгеноструктурне дослідження проводилося на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-УМ1.

Корозійну стійкість зразків визначали ваговим методом в лабораторних умовах. Корозійну стійкість оцінювали по втраті маси випробовуваних зразків за одиницю часу, віднесений до одиниці площі, що знаходиться у контакті з корозійним середовищем.

Окалиностійкість оцінювалася по збільшенню маси зразків в процесі витримки в різних температурно-тимчасових умовах в атмосфері повітря.

#### **Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Отримали подальший розвиток про закономірності формування захисного шару на сірому чавуні. Встановлено, що при дифузійному легуванні поверхневого шару сірого чавуну некарбідоутворювальними елементами глибина шару монотонно зростає зі збільшенням вмісту активаторів ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ) у суміші до 13%. У разі насичення карбідоутворювальними елементами (Cr або Ti) глибина змінюється немонотонно.

2. Вперше встановлено необхідність використання комплексного активатора для забезпечення достатнього рівня експлуатаційних властивостей захисного шару. Показано, що оптимальна структура і властивості дифузійного титанованого або хромованого шару на сірому чавуні можуть бути отримані при дозованому введенні в суміш в якості активаторів солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$  або  $\text{NH}_4\text{F}$ ; для отримання безпористого силіційованого шару в якості активатора необхідно використати суміш солей  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaF}$ .

3. Отримали подальший розвиток математичні моделі процесу формування захисного дифузійного легованого поверхневого шару. Встановлено залежності, що характеризують вплив складу суміші, яка насичує, на процеси дифузійного насичення сірого чавуну. Аналіз отриманої діаграми «властивість-склад» підтвердив, що за рахунок розкладання активаторів в процесі титанування йде утворення галогенідів титану, що призводить до появи активних атомів титану, дифундуючи в матеріал, який насичує.

4. Отримано можливість додаткового покращення експлуатаційних властивостей дифузійного поверхневого шару. Показано, що ефективність дифузійного титанування і хромування сірого чавуну та сталі може бути істотно підвищена за рахунок введення в суміш, яка насичує, додаткових компонентів ( $\text{CaCl}_2$ , Al, FeMn,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

**Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій.** Забезпечується узгодженістю отриманих експериментальних і виробничих даних, про особливості технологічних процесів дифузійного легування поверхні виробів із сірого чавуну та сталі з нанесенням якісних захисних шарів на литих виробах хімічного устаткування, що забезпечує значне підвищення їх експлуатаційної стійкості; про закономірності зміни структури та експлуатаційних властивостей захисних шарів, отриманих в залежності від складу суміші, яка насичує.

**Практичне значення отриманих результатів.**

1. Застосування удосконаленого процесу формування поверхневого корозійностійкого шару литих виробів із сірого чавуну СЧ100 при використанні

в якості активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в межах 13% дозволило зменшити швидкість корозії у 3 рази в порівнянні з застосовуваним раніше. Додатково поліпшити ці показники на 27% можливо шляхом введення в суміш поряд з основними компонентами  $\sim 7\% \text{CdCl}_2$ .

2. Аналіз впливу глибини захисного поверхневого шару на якісні показники властивостей (корозійної стійкості, коефіцієнту відносної зносостійкості, окислення) показав, що при дифузійному титануванні чавуна глибина шару повинна бути в межах 570-610 мкм, для хромування 150-160 мкм, а для силіціювання не менше 400 мкм. Це дає змогу контролювати якісні показники ще на стадії виходу продукції після процесу дифузійного нанесення відповідного покриття.

3. При дифузійному хромуванні сталі та сірого чавуну, додаткове підвищення корозійної стійкості може бути досягнуте шляхом введення в суміш, яка насичує,  $\text{FeMn}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Після хромування в суміші  $\sim 15\% \text{Cr}_2\text{O}_3$  та  $\sim 3,5\% \text{FeMn}$ , корозійна стійкість сталі зростає в 1,5 рази, а сірого чавуну в 3 рази.

4. За результатами випробовування нової розробленої суміші для дифузійного титанування на ПрАТ «Бердянські жниварки» підтверджено підвищення експлуатаційних властивостей дифузійних шарів на литих виробках із сірого чавуну та сталі. Відповідно до акту апробації від 26.03.2021р. на ПрАТ «Бердянські жниварки» отримано наступні практичні результати:

- можливість встановлення литих виробів, після дифузійного титанування, на діючі насоси без додаткової обробки;

- збільшення втричі терміну використання литих виробів насосів для перекачування 10% розчину сірчаної кислоти;

- очікуваний річний економічний ефект складає 1,8 млн. грн. (акт апробації від 26.03.2021р.).

**Особистий внесок здобувача.** Основні результати і висновки, приведені в дисертаційній роботі, були отримані та зроблені автором самостійно. У роботах, опублікованих у співавторстві, претендентові належать:

– участь у постановці експериментів з визначення впливу складу суміші, яка насичує на структуру та експлуатаційні властивості захисних шарів, нанесених методами дифузійного легування поверхневого шару [113, 119, 117, 122];

– встановлення математичних залежностей між вмістом компонентів суміші, яка насичує, та експлуатаційними властивостями дифузійного поверхневого шару [113, 119, 117, 122].

– аналіз отриманих результатів та їх узагальнення при обранні раціонального складу суміші, яка насичує, для забезпечення підвищення їх експлуатаційної стійкості [113, 119, 117, 122, 126, 132, 133].

### **Апробація результатів дисертації.**

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на міжнародних і республіканських конференціях, семінарах: XII Міжнародна науково-технічна конференція Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2020 (Київ, 2020); Міжнародна науково-практична конференція Литво. Металургія. 2020 (Запоріжжя, 2020); XV international conference «Problems of corrosion and corrosion protection of materials» (Corrosion 2020) (Львів, 2020).

### **Публікації.**

Основні матеріали і результати дисертації опубліковані в 7 роботах, з яких: 1 – стаття в іноземному науковому виданні, 3 – статті у фахових виданнях, які входять до переліку МОН України, а також 3 тези доповідей в матеріалах конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертації становить 186 сторінок, з них 128 сторінок основного тексту, 10 таблиць, 90 рисунків, 133 використаних літературних джерел найменувань на 14 сторінках, а також 3 додатки у вигляді таблиць та актів дослідно-промислового випробування отриманих науково-технічних результатів і впровадження результатів дисертаційної роботи.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ДОСЛІДЖЕНЬ ДИФУЗІЙНИХ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ НА СТАЛЯХ І ЧАВУНАХ

#### 1.1. Способи отримання дифузійних поверхневих шарів, їх класифікація

Для проведення процесів дифузійного насичення металів і шарів одним або декількома елементами нині застосовуються різноманітні методи, способи та прийоми. Запропонована їх класифікація за різними ознаками:

- за технологією нанесення шару [1];
- за фізико-хімічними характеристиками активної фази, яка містить елемент, що насичує [2];
- за агрегатним станом і фізико-хімічними властивостями основним компонентом середовища, яке насичує, [3-6] та ін.

На думку авторів [2, 6 - 8] класифікація за агрегатним станом і фізико-хімічними властивостями її основних компонентів є найбільш зручною для практичного використання. За цією ознакою усі процеси дифузійного насичення можна розділити на:

- насичення в порошкових сумішах;
- насичення в газових середовищах;
- насичення в рідких середовищах.

Класифікація методів насичення зв'язується з хімічним складом використовуваних для насичення речовин.

Насичення в порошкових сумішах підрозділяється на [5]:

- а) насичення з порошкових чистих елементів;
- б) насичення з порошкових хімічних сполук, шарів або ферошарів, що містять елемент;
- в) насичення з порошоків оксидів з добавкою речовин-відновників (металотермія).



Насичення в рідких середовищах підрозділяється на дві великі підгрупи [9]:

- насичення в розчинах електrolітах;
- насичення в розплавах.

Класифікація методів насичення робиться також за технологічними ознаками [5].

Насичення в порошкоподібних сумішах можна робити в контейнерах на установках із захисними атмосферами, у вакуумі, причому з використанням різних джерел теплоти (пічного нагріву, нагріву СВЧ, контактного електронагріву і т.д.). Насичення в розплавах металів може робитися на установках із захисними атмосферами і без них.

Твердофазний метод полягає в тому, що виріб поміщають в контейнер, засипають сумішшю, що містить елемент, який насичує, нагрівають і витримують певний час. Недоліком цього методу є його мала продуктивність, трудомісткість приготування суміші, температурна обмеженість процесу, зважаючи на приварювання і спікання суміші, а також її окислення. Спосіб хромування у без окислювальному середовищі аміаку дозволяє підвищити кратність використання суміші, що містить хром. Використання вакууму при хромуванні в порошках [10], також зменшення окислення порошку, але не призводить до усунення вказаних вище недоліків.

Газовий метод найбільш поширений в промисловості. Він здійснюється контактним і неконтактним способами [5]. Газове хромування відбувається в результаті взаємодії при високих температурах виробу з металу з газовим середовищем, що містить один з галогенідів хрому.

Чистий газовий метод дуже продуктивний, оскільки нагрів і охолодження виробів відбувається значно швидше, ніж при використанні інших методів. Недоліком є нерівномірність шару великих деталей, а також необхідність застосування для процесу суміші газів  $H_2+HCl$  або  $Cl_2; H_2; NH_3$  та ін., що представляє певні технічні труднощі.

При контактному способі оброблюваний виріб поміщається в контейнер, заповнений порошковою сумішшю, здатний при нагріві генерувати газоподібні з'єднання.

Недоліком методу є низька теплопровідність реакційної маси, її невелика активність. В той же час досягається сплошність поверхневого шару, висока концентрація елемента, який насичує, в поверхневій зоні, не спостерігається викривлення виробів.

Вакуумний спосіб здійснюється за рахунок утворення парової фази елемента, який насичує. Процес відбувається при  $10^{-2} \dots 10^{-3}$  Па. Парофазний метод може здійснюватися контактним і неконтактним [10] способами. Для запобігання контакту з виробом при насиченні додають інертні добавки  $Al_2O_3$  або керамічний бій. До недоліку цього методу насичення слід віднести його технологічну складність (насичення робиться у вакуумі) [11]; необхідність спеціального устаткування і створення високих температур в зоні випару. Перевагами є висока якість шару, відсутність у складі шару з'єднань, що погіршують пластичність шару.

Рідинний спосіб здійснюється таким чином: вироби поміщають у ванну з розплавом солей ( $BaCl_2$ ;  $MgCl_2$ ;  $CaCl_2$  та ін.). У розплави вводиться  $BaCl_2$  наприклад, при хромуванні, у кількості 10-20%. Над дзеркалом пропускають водень [5]. В результаті відповідної реакції у ванні утворюється хлористий хром  $CrCl_2$ . Основні положення газового методу справедливі для рідинного. До основних переваг рідинного методу слід віднести скорочення тривалості процесу насичення і можливість загартування малогабаритних виробів безпосередньо з розплаву. Недолік методу - це висока інерційність процесу, інтенсивний випар розплавлених солей, накопичення у ванні продуктів реакції, які необхідно видаляти, викривлення тонкостінних виробів при внесенні їх у ванну, значна корозія тиглів ванн.

При нагріві СВЧ процес дифузії активується, завдяки пропусканню газів і пари металу, а також прискорення процесів, що протікають на поверхні виробу за рахунок тих, що утворилися при швидкому нагріві надзвичайно

дрібнозернистого аустеніту з розвиненою сіткою полегшених шляхом дифузії з великою щільністю дислокацій, що призводять до значного прискорення процесу. Недоліком є необхідність спеціального устаткування, обмежена можливість застосування деталей складної конфігурації, велика іонізація газів і пари металу. Багатьма дослідниками в процесі формування шару встановлено, що разом з основним планованим процесом дифузійного насичення протікають додаткові процеси насичення, які у ряді випадків є небажаними. Вони або протидіють основному процесу, або погіршують властивості дифузійного шару. Наприклад, попутне насичення сталі азотом при хромуванні в порошках з добавкою хлористого амонію, а таке було відсутнє при насиченні з середовищ, що не містять з'єднання азоту.

Крім того, на основі проведених дослідів [12-14] про окис алюмінію, як інертну добавку у складі порошкової суміші. Так, наприклад, витримуючи залізо і сталь при температурі 1100°C впродовж 3 годин в середовищі 100%  $Al_2O_3$ , а також 95%  $Al_2O_3$  і 5%  $NH_4Cl$ , спостерігається дифузія алюмінію в метал на глибину 0,06 мм [15]. Таке попутне насичення призводить до утворення гетерогенних дифузійних шарів, а це, у свою чергу, веде до пониження їх корозійної стійкості в агресивних середовищах.

## 1.2 Склад, структура і властивості дифузійного поверхневого шару

### 1.2.1 Структура і властивості хромованого поверхневого шару

Хром є одним з основних легуювальних елементів корозійностійких сталей та сплавів. Хімічна стійкість залізохромистих сплавів ґрунтується на їх пасивуванні.

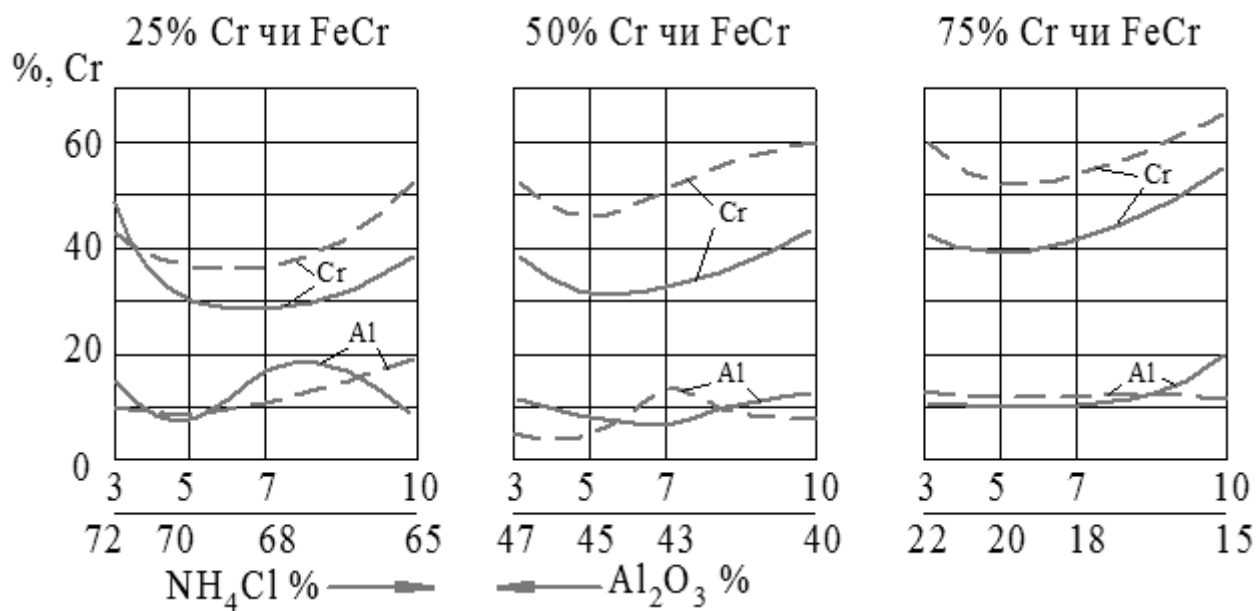
Межа стійкості залізобуглецевих сплавів відповідає вміст хрому в сплаві від 11 до 14% [16]. Сплавів з таким великим вмістом хрому називають нержавіючими. Корозійна стійкість хромистих сталей значною мірою

пояснюється утворенням на їх поверхні захисного поверхневого шару в результаті пасивації сплаву за рахунок добавки хрому. Швидкість корозії хромистих сталей в різних агресивних середовищах розглянуто в роботі [17, 18, 19].

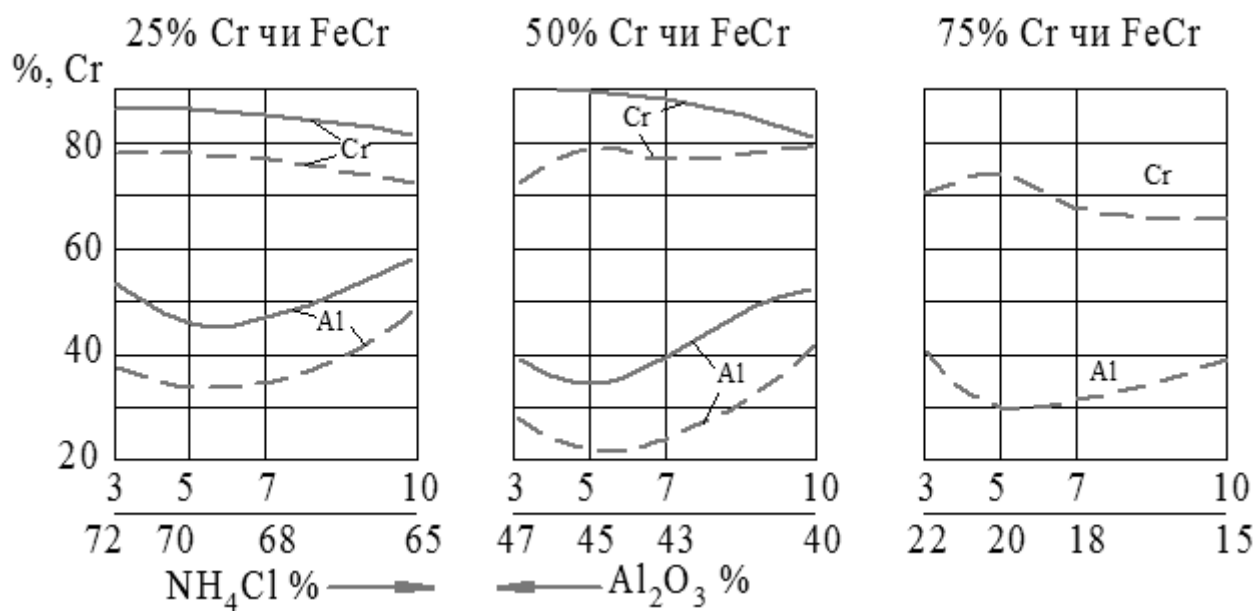
Аналогічного ефекту можна домогтися і поверхневим дифузійним легуванням сталей хромом. Завдяки високому вмісту хрому в дифузійних поверхневих шарах (50% та вище) вони не лише не поступаються по корозійній стійкості хромистим сталям, але часто їх перевершують [20]. У зв'язку з цим з'являються можливості заміни високолегованих хромистих сталей вуглецевими сталями з шаром. Хромовані сталі мають підвищену корозійну стійкість в киплячій азотній кислоті [18; 19], в розчинах соляної, сірчаної і фосфорної кислот, не поступаючись хромистим сталям [17]. Співвідношення складових порошкоподібної суміші істотно впливає на результат хромування. Збільшення в суміші хрому (ферохрому) призводить до збільшення глибини дифузійного поверхневого шару при одночасному підвищенні хрому в поверхневому шарі заліза (рис. 1.1).

При хромуванні в сумішах, що містять однакову кількість або хрому, або ферохрому, глибина дифузійного поверхневого шару заліза і сталі більше при використанні ферохрому, а не хрому [21].

При хромуванні маловуглецевих сталей швидкість дифузії вуглецю в  $\gamma$ -залізі при будь-якій температурі процесу значно перевищує швидкість дифузії хрому. Це призводить до того, що ще в період нагріву контейнера до температури процесу спостерігається переважна дифузія вуглецю. Якщо газове середовище не сприяє зневуглецюванню поверхні, то в результаті дифузії вуглецю в поверхневих зонах виникає поверхневий сплав високовуглецевого аустеніту, а серцевинні зони при цьому обезвуглецевуються [22].



а



б

суцільна - суміш з хромом; штрихова - з ферохромом;

а – армко - залізо; б – Сталь У8

Рисунок 1.1 – Вплив складу хромуючих сумішей на концентрацію хрому та алюмінію на поверхні армко-заліза та сталі У8 (хромування при 1100°C, час витримки 3 години) [21]

Другий період хромування пов'язаний з більшою дифузією хрому поверхневою зоною і збагаченням аустеніту хромом [23]. Проте перш ніж станеться поліморфне перетворення  $\gamma$ - $\alpha$ , чому сприяє відсоток хрому, що збільшується, в аустеніті, відбувається реакційний процес, пов'язаний з виникненням тонкого поверхневого шару карбідної фази  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , яка утворюється внаслідок виникнення в окремих об'ємах аустеніту флуктуацій концентрації вуглецю та хрому, відповідає складу карбідної фази. Карбідний поверхневий сплав як би «перекриває» вуглецю, що дифундує із серцевини, вихід до поверхні. Під поверхневим шаром карбідної фази утворюється зона аустеніту з підвищеним вмістом вуглецю (більше 1%). Вона є джерелом, з якого безперервно поступає вуглець утворюючи нові порції карбідної фази [24].

Третій період хромування пов'язаний з дифузією хрому і вуглецю, що продовжується, призводить до збільшення товщини карбідної фази і евтектоїдної зони [23, 24]. Надходження хрому відбувається, проте, дуже повільно, оскільки дифузія затримується поверхневим шаром карбідної фази, що знаходиться під поверхневим шаром евтектоїдної зони, знеуглецьована зона слабо насичена хромом і відрізняється невисокою мікротвердістю.

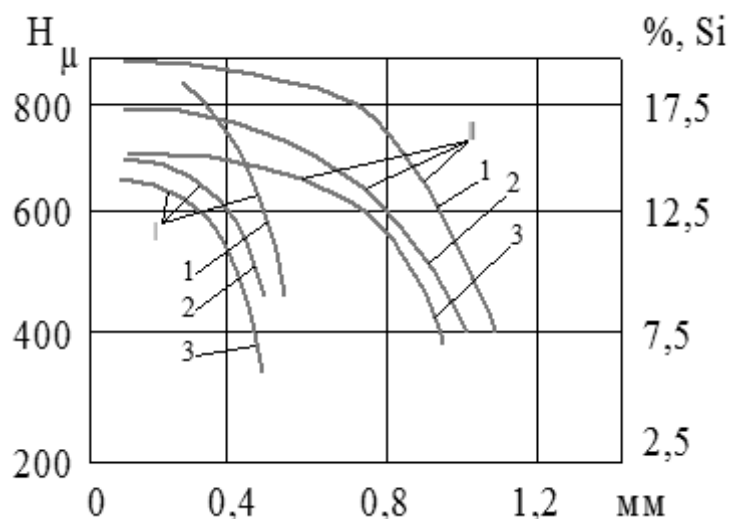
При хромуванні сталей з середнім високим вмістом вуглецю (у тому числі, коли газова фаза містить азот) на поверхні виникає карбідна фаза  $\text{Cr}_2(\text{NiC})$  і відбувається подальша дифузія хрому. Оскільки структура під карбонітрідною фазою збагачена вуглецем, створюється можливість для протікання реакційної дифузії, в результаті якої утворюються карбіди  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (ближче до поверхні) і  $\text{Cr}_7\text{C}_6$  (ближче до серцевини), що відповідає діаграмі Fe - Cr. Шар карбіду  $\text{Cr}_7\text{C}_6$  примикає безпосередньо до проміжної фази, точніше зони, яка плавно переходить в основну структуру.

Хромування сталі оцінюється за товщиною карбідного шару і залежить від вмісту в ному вуглецю [21]. В літературі вплив вуглецю на хромування сталі зазвичай ілюструється кривою, що монотонно змінюється, проте подібні криві будуються за експериментальними даними, які характеризують товщину дифузійного шару, що має різну структуру.

Необхідно відмітити, що хромовані дифузійні шари мають високу корозійну стійкість і знаходять застосування в хімічній, харчовій, багатьох інших галузях промисловості [25, 26, 27].

### 1.2.2 Структура та властивості силіційованого поверхневого шару

Залізовуглецеві сплави, леговані кремнієм, знаходять широке застосування як кислотостійкі матеріали [6, 28, 29]. При дифузійному силіціюванні важко отримати безпористі шари з високим вмістом кремнію на поверхні (більше 13%), що мають добре зчеплення з серцевиною. При низькій активності середовища, яке насичує, на поверхні сталі формується дифузійний шар крем'янистого фериту невеликої глибини з невисокою концентрацією кремнію на поверхні [30]. Підвищення активності середовища, яке насичує, зазвичай призводить до утворення на поверхні сталі та чавуну пористого крихкого поверхневого шару  $\alpha'$  фази складу  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , що має велику товщину (0,5...1,5 мм). Під поверхневим шаром  $\alpha'$  фази звично знаходиться тонкий пласт крем'янистого фериту з невеликою концентрацією кремнію. Якість силіційованого шару значно знижується через виникнення пористості. Причиною виникнення пористості вважають відмінність парціальних коефіцієнтів дифузії зустрічно дифундуючих елементів в дифузійному шарі [30]. При силіціюванні заліза швидкість дифузії кремнію в напрямі  $\alpha'$  -  $\alpha$  (від поверхні у глибину) перевищує швидкість дифузії заліза в протилежному напрямі, в  $\alpha'$  - фазі виникають вакансії, які потім об'єднуються в пори. Величина залежить від температури середовища, яке насичує, її активності та складу шару. У поверхневій зоні силіційованого шару міститься до 13% кремнію, при цьому спочатку концентрація кремнію по глибині поверхневого шару змінюється мало, а потім різко знижується (рис. 1.2).



I – Силіціювання при 1000°C, 2 години;

II – Силіціювання при 1050°C, 6 годин;

1 – мікротвердість;

2 – вміст кремнію за даними хімічного аналізу;

3 – розрахунковий вміст кремнію.

Рисунок 1.2 – Зміна вмісту кремнію та мікротвердості по глибині силіційованого поверхневого шару армко-заліза [29]

Вуглець гальмує дифузію кремнію в сталь, внаслідок чого концентрація кремнію в силіційованому поверхневому шарі та твердість поверхневого шару підвищується.

У роботах [28, 29, 30] встановлено, що на першому етапі дифузійного насичення йде дифузія по межах зерен, тобто проникнення висококремністого фериту в серцевину по межах аустенітного зерна у вигляді «клиновидних язиків». Межі аустенітного зерна (не співпадаючі з межами майбутнього феритного) в першу чергу збагачуються дифундуючи кремнієм, потім відбувається фазове перетворення - виникнення ланцюгів витягнутих феритних мікрозерен. Лише після цього серцевина аустенітного зерна також перетворюється на стабільний ферит.



Другий етап дифузійного насичення полягає в зрівнюванні концентрації елементу, який насичує, в тіло зерен. Областями розчинення є, перш за все, місця приблизно однакової концентрації. При силіціюванні чавуну є деякі відхилення від експоненціального та параболічного законів, зв'язуючи це зі зміною вмісту вуглецю в металевій основі при зміні умов насичення. При усіх досліджуваних режимах насичення, основу поверхневого шару, складає  $\alpha$ -твердий розчин кремнію в залізі, про це переконливо свідчить результат виміру мікротвердості. Судячи з твердості, вміст кремнію в дифузійному поверхневому шарі не перевищує 7-10%. Високо кремністих фаз в дифузійному поверхневому шарі немає. Форма, розміри характер розташування графітних включень в процесі насичення практично не змінюється. Основною перевагою силіційованого чавуну є підвищена корозійна стійкість. При силіціюванні чавуну на поверхні виробу формується поверхневий сплав крем'янистого фериту який має високу корозійну стійкість.

### 1.2.3 Структура та властивості алітованого поверхневого шару

Алюміній, також як хром, відноситься до групи металів, що пасивуються на повітрі [31, 32]. Алітуванню піддаються частіше низьковуглецеві сталі, рідше середньовуглецеві та сірий чавун [33]. Збільшення вмісту вуглецю в сталі знижує глибину шару, підвищує концентрацію в ньому алюмінію [31, 32, 33]. Фазовий склад поверхневого шару після силіціювання дуже складний. Рентгеноструктурний аналіз показує наявність таких фаз, від поверхні в глибину:  $FeAl_3$ ,  $Fe_2Al_5$ ,  $Fe_3Al$  та твердий розчин алюмінію в залізі, а також сліди оксидів алюмінію на поверхні. Автори [31, 32, 33] визначають присутність у високовуглецевих сталях фази  $Fe_3AlC_x$ . При алітуванні сірого чавуну встановлено, що силіційований шар складається з фаз  $FeAl$ ;  $Fe_3AlC_x$  і  $\alpha$ -твердого

розчину. Розподіл фаз після алітування сірого чавуну представлено на рис. 1.3 [21].

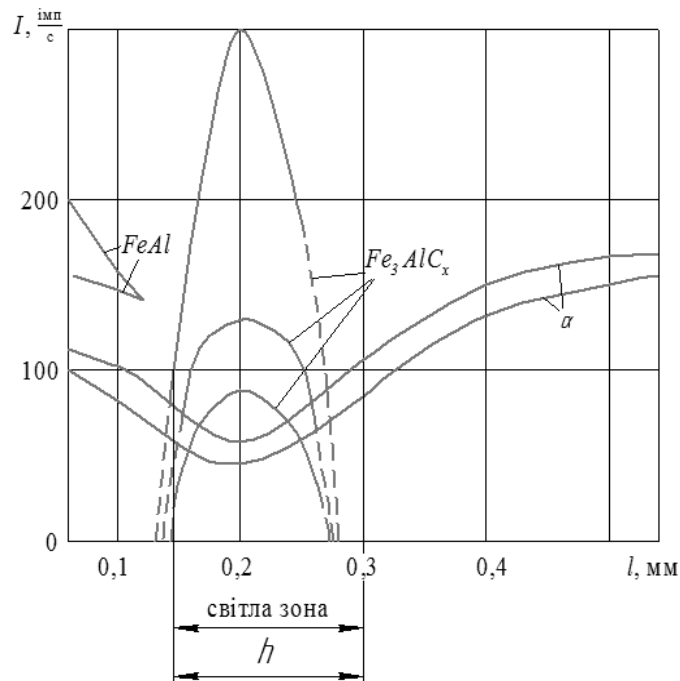


Рисунок 1.3 – Розподіл фаз по товщині поверхневого шару на сірому чавуні після алітування при  $1000^\circ\text{C}$ , час витримки 15 годин [21]

Проте підвищуючи корозійну стійкість алюміній, різко знижує пластичність [21, 31, 32, 33], поверхневий шар, що утворюється при алітуванні, має зовнішню крихку зону. Невеликий ефект дає алітування деталей, тривалий час працюючих при температурах до  $800^\circ\text{C}$  [33].

#### 1.2.4 Структура та властивості титанованого поверхневого шару

Титан і його сплави застосовують в хімічному та харчовому машинобудуванні. По корозійній стійкості цей метал перевершує у ряді

випадків високолеговані кислотостійкі сталі. Дифузійний титанований поверхневий сплав випробувано на корозійну стійкість в низці робіт [6, 15, 20, 21, 28, 34-40]. Висока корозійна стійкість титанованого заліза в неорганічних кислотах  $H_3PO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ;  $H_2SO_4$  підтверджена в роботах [18, 19, 41, 42]. На поверхні титанованого шару формується сплав  $\beta$ -Ti, в якому розчинено залізо. Висока концентрація титану в поверхневій зоні (70-72%) і формування з поверхні розчину заліза  $\alpha$ -Ti є причиною високої корозійної стійкості армко-заліза при рідинному насиченні у ваннах.

Структура поверхневого титанованого шару на сталях визначається, головним чином, кількістю вуглецю в них і способом насичення [21, 40, 44]. На залізі та маловуглецевих сталях формуються шари декількох типів. Автори [45, 46, 47] отримували дифузійний шар із твердого розчину титану в  $\alpha$  - залізі. Така структура свідчить про малу активність використаного авторами середовища, яке насичує. У роботі [48] наводилося насичення в порошок титану з використанням водневої атмосфери, а автори [21], використавши порошок суміш ( $75\%Ti+24\%Al_2O_3+1\%NH_4Cl$ ), отримували сплав з найбільшим вмістом титану. Дифузійний поверхневий сплав при цьому мав двофазну будову та складався з твердого розчину титану в  $\alpha$  - залізі з виділенням титаніду  $TiFe_2$ . У роботі [49] при насиченні в порошкових середовищах на сталях типу 08кп спостерігали формування багатофазних дифузійних шарів. З поверхні спостерігалася зона титанідів, в якій виявлена наявність титанідів  $TiFe_2$  або суміші  $TiFe_2$  та  $TiFe$ . Поверхнева зона відокремлена від стовпчастих зерен твердого розчину чіткою межею. У твердому розчині по межах і об'ємі зерен розташовуються виділення титаніду  $TiFe_2$ . Остання зона - твердий розчин титану в  $\alpha$  - залізі формується в період насичення, а потім перекристалізується при охолодженні в твердий розчин титану в  $\alpha$  - залізі з невеликим вмістом титану. Витягнуті зерна цього розчину переходять в розчинені зерна без видимої межі розділу.

У ряді робіт [51, 52] описується структура поверхневого шару, що повністю відповідає діаграмі стану Ti - Fe. Причому насичення проводили

різними способами. При цьому в поверхні утворюється зона твердого розчину в  $\alpha$ -залізі, під нею зона титанідів і, нарешті, зона твердого розчину титану в  $\alpha$ -залізі. Така висока концентрація титану в дифузійних поверхневих сплавах на армко-залізі, отримана у вказаних роботах, ймовірно, пояснюється високою активністю вживаних середовищ, що насичують. Титановані поверхневі сплави на сталях 20Л і 30Л при насиченні в суміші, що складається з феротитану, фтористого натрію та кальцію, та соляної кислоти, відрізняються від раніше приведених більшою мікротвердістю поверхні. Товщина при цьому коливається від 800 до 1500 мкм. В дифузійному поверхневому шарі виявлено присутність фаз TiC; TiFe<sub>2</sub>; TiFe і твердого розчину титану в  $\alpha$ -залізі [53].

Автори робіт [54-58] проводили насичення в порошкових середовищах, що містять як активатор хлористий амоній. Титануванню піддали сталі 45, 65, 48 та У10. В результаті було встановлено, що на поверхні формується зона титанідів, що містить FeTi<sub>2</sub> та FeTi, FeTi<sub>2</sub> та TiC. Під зоною титанідів утворюється зона карбідів титану, далі троостомартенситна зона, а потім зневуглецьований поверхневий сплав стовпчастих кристалів.

Титанування в газових середовищах [59, 60, 61] призводить до утворення на поверхні вуглецевих сталей поверхній шар карбиду титану з різною концентрацією вуглецю, про що свідчить його різна мікротвердість.

### 1.2.5 Комплексне дифузійне насичення

Одночасне або послідовне насичення двома або більше елементами дозволяє поєднувати в дифузійному поверхневому шарі властивості, що створюються окремими елементами з особливими властивостями їх з'єднань. При багатоконпонентному дифузійному насиченні поверхневий сплав характеризується якісно новою структурою. Він може мати вищі фізико-хімічні та механічні властивості порівняно з отриманим після дифузійного насичення

одним елементом. При одночасному насиченні двома елементами, у разі взаємодії їх із утворенням стійкої хімічної сполуки, практично неможливо отримати в дифузійному поверхневому шарі високу концентрацію обох елементів. Спостерігається переважне насичення одним елементом, а іноді абсолютно не утворюється дифузійний поверхневий шар. Розподіл елементів в дифузійному поверхневому шарі та фазовий склад залежать від дуже багатьох факторів, передусім, від складу середовищ, що насичують, температури та тривалості процесу, взаємодії елементів в дифузійному поверхневому шарі, хімічного складу шару, послідовності насичення та ін. [62 - 65].

Дослідження [66, 67] показали, що при будь-яких співвідношеннях ферохрому та феррокремнію в суміші, яка насичує, протікає переважне насичення сталі кремнієм. Проте дифузійний поверхневий шар містить також хром. В процесі хромосиліціювання, при певному співвідношенні хрому та кремнію, дифузійний поверхневий шар безпосередньо примикає до початкової структури, перехідна зона між ними відсутня [66, 68, 69]. Авторами [68, 70] вивчалось питання хромосиліціювання в порошкових сумішах. Насичення проводили на зразках заліза та сталі одночасним і послідовним способом.

При одночасному насиченні хромом і кремнієм із ростом кількості кремнію в порошковій суміші (рис. 1.4) при підвищеній тривалості процесу спостерігається збільшення товщини дифузійних поверхневих шарів, однак при цьому зовнішня зона поверхневого шару стає більш пористою [7]. Хромовані поверхневі сплави утворюються в сумішах, що містять переважно хром. Поверхневі сплави, отримані послідовним способом насичення, завдяки більшій концентрації хрому та утворенню карбідів хрому характеризуються вищою твердістю  $H_{100}=1300-1400$ , чим при першому способі, де дорівнює  $H_{100}=450$ .

Автори [72] проводили дифузійне насичення на Сталі 45 в порошковій суміші, в якій переважав ферохром, кількість феросиліцію була в 2 рази менше. Зміна співвідношення ферохрому та феросиліцію у вказаному інтервалі не впливала на характер розподілу елементів в поверхневому шарі. По результатах емісійно-спектрального та мікрорентгеноспектрального аналізів (рис. 1.5)

дифузійний поверхневий сплав можна розділити на 4 зони. Поверхнева зона завтовшки 15 мкм збагачена хромом і кремнієм, але збіднена вуглецем. Друга зона характеризується максимальним вмістом хрому та вуглецю, в ній утворюються карбіди хрому. Третя зона, протяжністю в декілька мікрон, є твердим розчином кремнію в залізі. Четверта зона до 300 мкм з концентрацією легуючих елементів і вуглецю у мінімальній кількості.

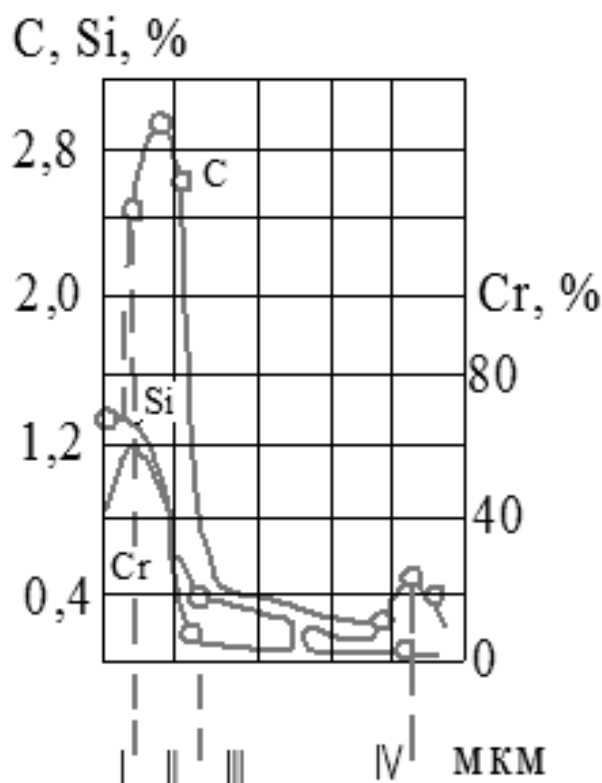


Рисунок 1.4 – Розподіл легувальних елементів по товщині хромосиліційованого поверхневого шару [7]

У роботі [73, 74] досліджувалося питання одночасно дифузійне легування поверхневого шару вуглецевої сталі та чавуну одночасно хромом і титаном. Присутність хрому в шарі змінює характер взаємодії елементів. Замість тих, що утворюються при титануванні сталі титанідів заліза виникають титаніди хрому і карбіди титану, або тільки карбіди титану (за умови високого вмісту вуглецю в сталі).

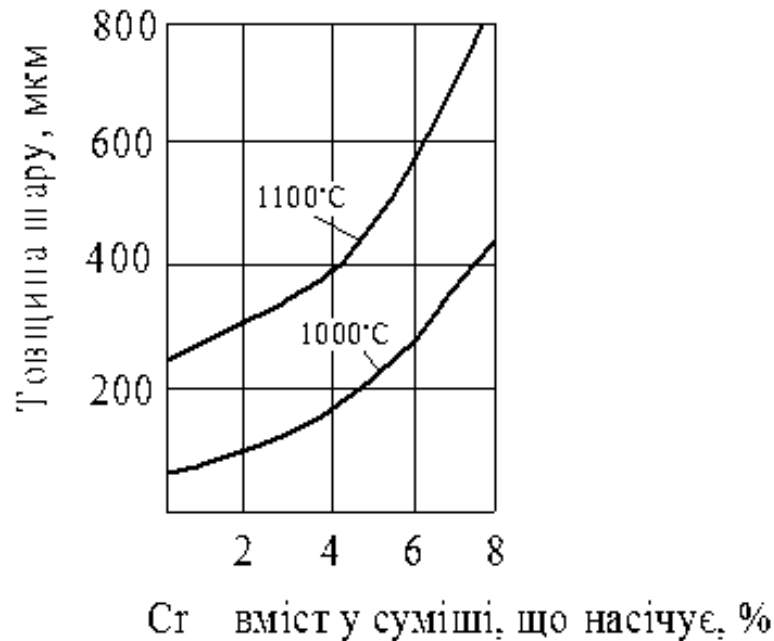


Рисунок 1.5 – Вплив складу суміші, яка насичує, на глибину поверхнього шару при хромосиліціюванні [71]

Дифузійний поверхневий сплав при хромотитануванні відрізняється від титанованого. Цей багатокомпонентний поверхневий сплав має ряд переваг. У ньому переважає карбідна зона, що є карбідом титану, в якому розчинений хром. Твердість цієї зони перевищує твердість зони карбиду титану, що отримується при титануванні сталі. У зовнішній зоні міститься одночасно титан і хром у кількості 50 і 30% відповідно. Підвищена концентрація титану порівняно з хромом, пояснюється його великою карбідоутворювальною здатністю. Кількість заліза на поверхні складає 10%, що в два рази менше, ніж в титанованому поверхньому шарі.

При хромотитануванні [75] під карбідним шаром спостерігається менша по протяжності знеуглецьована зона, чим в титанованій сталі. Перехідна зона більше нагадує таку зону в хромованій сталі.

Процеси двокомпонентного поверхнього легування хромом і кремнієм, а також титаном і кремнієм мають перевагу перед процесом силіціювання. Навіть не великі добавки хрому або титану в суміш, яка насичує, при

силіціюванні призводять до значної зміни якості поверхні, знижують пористість і крихкість поверхневого шару, покращують зчеплення його з основним металом [76]. Додавання в суміш інертної добавки, яка насичує, також сприятливо впливає на якість поверхні шару після насичення [77].

### 1.3 Вплив активності суміші, яка насичує, на структуру та властивості дифузійного поверхневого шару

При контактному способі створення дифузійних шарів одним з вирішальних чинників є активність середовища, яке насичує, та залежить від хімічного та гранулометричного складу суміші - постачальника насичуваного металу [78].

Фізико-хімічні властивості середовища, яке насичує, роблять вирішальний вплив на протікання поверхневих реакцій та зрештою на процеси насичення. Підбір раціонального складу суміші, яка насичує, раніше проводився емпірично [5, 7], в роботах [79, 80] зроблена спроба узагальнити ці дані та дати деякі представлення, на основі яких можна передбачити хід процесу та проектувати процеси дифузійного насичення. Правильно підібрані активатори процесу формування шару можуть робити вплив на інтенсивність протікання більшості стадій процесу насичення.

Так, наприклад, хлористий амоній при температурі процесу формування шару дисоціює з утворенням аміаку та хлористого водню: останній взаємодіє з порошком металів, утворюючи летючі з'єднання, хлориди металів ( $M'Cl_n$  і  $M''Cl_2$ ) [81]. В реакційному просторі утворюється газова суміш, що складається з хлоридів металів і водню. Хлориди металів є постачальниками елементів, що насичують, до поверхні металу. Концентрація кожного хлориду (фториду) металу в газовій фазі змінюватиметься залежно від вмісту елементів в суміші.



Фториди взаємодіють з поверхнею металу. Ці реакції, що відбуваються на межі поділу метал і газове середовище, характеризуються складністю та маловивчені. Вони залежать від парціального тиску парів компонентів в газовій суміші, швидкості реакції в об'ємі та на поверхні металу. Поверхневі реакції, що протікають на межі «газова фаза - тверде тіло», залежатимуть від енергії зв'язку цих елементів в хлоридах (фторидах) і хімічного засобу насичуваного елемента до металу, яке важко врахувати.

У роботі [4] відмічене, що застосування різних джерел металу, яке насичує, призводить до утворення шарів, що відрізняються структурою та будовою. Незважаючи на значний інтерес до цих питань, недостатньо відомостей про вплив гранулометричного складу порошкових сумішей на процеси дифузійного насичення. Вважають [30, 65], що якість поверхні дифузійного поверхневого шару покращується зі збільшенням кількості частинок речовини, що містить елемент, який насичує.

Значна роль при дифузійному насиченні належить активаторам, які впливають на активність суміші, яка насичує, [82, 83]. Найбільш широке застосування в якості галогеноносіїв знаходять амонійні галогени, зокрема хлористий амоній  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Вважають, що використання інших представників цієї групи трохи відрізняється по впливу на результати насичення. В якості активаторів застосовують  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  [84], тетраборат калію, натрію або алюмінію [85, 86], фтористий алюміній або фтористий кальцій [79], кріоліт [80] та ін.

Вимоги, що пред'являються до активаторів, сформульовані в загальному вигляді в роботі [74, 75]. Запропоновані нові активатори та склади середовищ, що насичують, для процесів формування шарів. Слід відмітити, що причини інтенсифікації процесів формування шарів при використанні різноманітного роду активаторів не завжди ясні та отримані різними авторами дані вимагають подальшої перевірки.

Провести порівняльну оцінку впливу природи активатора на процес дифузійного насичення не є можливим, оскільки у вищезазначених роботах

насичення проводиться при різноманітних режимах насичення на різних матеріалах та ін. Таким чином, вибір оптимального складу суміші для отримання шарів високої якості не може бути вирішений без детальнішого вивчення впливу природи на процеси дифузійного насичення, а також наукового обґрунтування вибору активатора.

#### 1.4 Вплив температуро-часових параметрів на структуру та властивості дифузійного поверхневого шару

Вибір оптимальної температури, що забезпечує можливість протікання дифузійного процесу, зазвичай здійснюється експериментальним шляхом [63, 67, 68]. Вплив температури та тривалості процесу на товщину шарів показаний в [55, 63, 67]. Виходячи із загальних уявлень про процеси дифузії можна сказати, що зміна товщини поверхневого шару від температури процесу підкоряється експоненціальному закону, від тривалості – параболічному [70].

Все ж найбільш дієвим способом прискорення процесів формування шару є підвищення температури, оскільки коефіцієнт дифузії та константи швидкості хімічних реакцій пов'язані з температурою експоненціальною залежністю. Проте широкому використанню цього способу при повільному нагріві у печах перешкоджає значний ріст зерна сталі, зниження механічних властивостей поверхневого шару та серцевини, підвищення короблення виробів та ін. [87 – 91]. Використання підвищеної температури у ряді випадків буває обмежено неоднозначним впливом на різноманітні стадії процесу. Дифузійна рухливість та хімічна активність із підвищенням температури зростає, у той час, як константа швидкості адсорбції зменшується, це слід враховувати при виборі температури обробки [92].

При збільшенні тривалості процесу формування шару, внаслідок постійного зменшення різниці та концентрації елементів по глибині

дифузійного поверхневого шару, зменшується швидкість дифузії. Збільшення глибини дифузійного поверхневого шару при постійних параметрах процесу (температура та ін.) в часі відбувається за параболічним законом. Із збільшенням тривалості процесу після досягнення межі насичення елементів в твердому розчині, відбувається утворення хімічних сполук в дифузійному поверхневому шарі. Дисперсність цих виділень залежить від температури та тривалості насичення. З підвищенням температури та збільшенням тривалості насичення фази, що утворюються, мають більшу будову, що не завжди вигідно.

Дослідженню впливу температуро-часового фактору на фазовий склад і будову дифузійних поверхневих шарів в літературі не приділено достатньо уваги. На основі відомих даних не є можливим оцінити вплив цих параметрів.

Проведений аналіз літературних даних вказує, що структура захисних шарів визначається складом суміші, яка насичує, режимом насичення, вмістом вуглецю в сталі, а також способом насичення. Не викликає сумніву перспективність поверхневого легування сталей такими матеріалами як, хром, титан та інші, з метою покращення експлуатаційних властивостей, зокрема, захисту їх від корозії в агресивних середовищах. Однак питання дифузійного насичення сірих чавунів ще не достатньо вивчені.

### 1.5 Цілі та завдання дослідження

Вивчити фазовий склад, структуру, властивості та кінетику формування титанованих, хромованих, силіційованих, а також комплексних дифузійних поверхневих шарів на сталі та сірому чавуні.

Вивчити вплив різноманітних активаторів і їх відсоткового вмісту в реакційній суміші на будову, структуру та властивості дифузійних шарів.

Отримати надійну інформацію про зв'язок корозійної стійкості із складом дифузійних шарів на сірому чавуні.

Удосконалити склад суміші, яка насичує, та отримати найбільш ефективні по корозійній стійкості дифузійні шари із застосуванням методів математичного моделювання експерименту з метою їх застосування для захисту деталей хімічного машинобудування.

Дослідити кінетику корозійного руйнування шарів в середовищах 10% сірчаної кислоти хімічного машинобудування, структуру та склад дифузійних шарів, отриманих за оптимальних умов насичення.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Характеристика матеріалів і методика дослідження

В якості матеріалів для дослідження були вибрані сталь Сталь 25Л та сірий чавун СЧ 100, які застосовуються в хімічному машинобудуванні. Вони недефіцитні, тому для насичення карбідоутворювальними елементами з метою підвищення їх корозійної стійкості. Хімічний склад матеріалів, що насичують приведений в таблиці 2.1 [93, 94].

Таблиця 2.1 – Хімічний склад матеріалів [93, 94]

Матеріал	C, %	Si, %	Mn, %	P, %	S, %
Сталь 25Л	0,22 – 0,30	0,2 – 0,52	0,45 – 0,9	<0,06	<0,06
СЧ 100	3,5 – 3,7	2,2 – 2,6	0,5 – 0,8	<0,3	<0,15

Зразки у вигляді паралелепіпеда розміром 15×15×30мм перед завантаженням зачищалися на дрібнозернистій абразивній полотні, знежирювалися, витримувалися 24 години в ексікаторі з метою видалення залишкової вологи і зважувалися.

Дифузійне легування поверхневого шару здійснювалась в лабораторних умовах в муфельній печі. Насичення проводилося при температурах 900-1050°C з кроком 50°C впродовж 2-4-6-8 годин. Тривалість ізометричної витримки обчислювали з моменту виходу нагрівальної печі на заданий температурний режим, далі підтримка необхідного температурного режиму здійснюється автоматичним регулятором з точністю  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Насичення проводили в контейнерах із жаростійкої сталі. Зразки укладалися з дотриманням достатньої відстані один від одного. Зміна складу середовища, яке насичує, забезпечувалася за рахунок варіювання вмісту

основних компонентів суміші. Контейнери закривалися азбестом і переверталися на дно піддону. Потім засипалася подрібнена легкоплавка силікатна глиба, яка при температурі 500°C розплавлялася, забезпечуючи необхідну герметизацію контейнеру в процесі насичення. Після необхідної витримки в печі контейнери остигали на повітрі, а потім суміш разом із зразками вибивалася. Масу зразків до і після насичення, до і після випробування на корозійну стійкість та інші види випробувань, визначали зважуванням на аналітичних вагах типу АДВ-200М з точністю до 0,0001 грам.

## 2.2 Математичне планування експерименту

Вибір оптимального складу суміші, яка насичує, є одним з найбільш важливих і складних завдань при дифузійному насиченні, яка практично не може бути вирішена традиційному її рішенні методом пасивного експерименту, тому для цього потрібно постановку дуже великого числа дослідів. Математичне планування експерименту [95 – 98] дозволяє здійснювати пошук оптимуму за результатами обмеженого числа дослідів. У даній, роботі для удосконалення складу суміші, яка насичує використовувався симплексно-гратчастий метод планування експерименту. При цьому для кожного виду насичення задавалися межі варіювання усіх компонентів суміші та готувалося 10 варіантів сумішей, складу яких відповідали плану-матриці. За результатами їх дослідження будувалися математичні моделі у вигляді:

$$Y = B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_3 X_3 + B_{12} X_1 X_2 + B_{13} X_1 X_3 + B_{23} X_2 X_3 + B_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (2.1)$$

де  $B_{ij}$  – постійні коефіцієнти; де  $i$  та  $j = 1, 2, 3$ ;

$X_i$  – послідовності системи, складу яких відповідають вершинам концентраційного трикутника.

На підставі отриманих моделей будувалися діаграми «властивість – склад суміші», що відображають залежність досліджуваної ознаки від вмісту елементів.

### 2.3 Металографічний та дюрOMETричний аналізи

Вказані методи дослідження, використовували при вивченні кінетики зростання та структури поверхневих шарів, що утворюються при дифузійному насиченні. Для запобігання сколюванню шарів і завалів поверхні, що є важливою обставиною для правильного пояснення мікроструктури та вимірювання товщини дифузійного поверхневого шару, в процесі виготовлення мікрошліфи затискали в струбцини. Шліфування зразка проводилось за допомогою алмазних паст різної зернистості від 30 до 1 мкм, остаточне полірування – на сукні з використанням в якості абразиву водної суспензії окислу хрому.

Дослідження мікроструктури проводилося на оптичному мікроскопі «Neophot-21» при збільшенні 100...1000 разів. Виявлення структури проводили травленням в 3-5 % розчині азотної кислоти в спирті. Товщину шару визначали за допомогою об'єкт-мікрометра.

ДюрOMETричний аналіз виконаний на приладі ПМТ-3 при навантаженні 50г; 100г. Обробку результатів вимірювання мікротвердості здійснювали шляхом визначення середнього значення мікротвердості [99].

$$H_{\mu}^i = 1,1891 \cdot \frac{P}{d^2} \quad \frac{H}{\text{мм}^2} \quad (2.2)$$

де  $P$  - навантаження,  $H$ ;

$d$  - діагональ відбитку,  $\text{мм}$ .

Середнє значення мікротвердості в цьому перерізі

$$H_{\mu}^i = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n H_{\mu}^i \quad (2.3)$$

Довірчий інтервал оцінювали по формулі [100]

$$\varepsilon = t \cdot \frac{t_{\alpha,n} \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (2.4)$$

де  $t_{\alpha,n}$  - коефіцієнт Стьюдента (табулірований залежно від довірчої ймовірності та числа вимірювань);

$S$  – середньоквадратичне відхилення вимірювань мікротвердості від середнього значення

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_{\mu} - H_{\mu}^i)^2}{n-1}} \quad (2.5)$$

#### 2.4 Випробування дифузійних поверхневих шарів на зносостійкість

Випробування на зносостійкість виконані на машині тертя типу «Шкода-Савина» в режимі сухого тертя ковзання без змащування. Швидкість обертання контртіла (твердосплавний диск 60 мм та завтовшки 6 мм) складала 780 об/хв, сила притиснення зразка до диска 49Н, загальний час випробування 30 хвилин. Коефіцієнт відносної зносостійкості оцінювався по втраті маси [101, 102].



$$K = \frac{\Delta m^x}{\Delta m} \quad (2.6)$$

де  $\Delta m$  – дослідна зміна маси;

$\Delta m^x$  – розрахункова зміна маси

$$\Delta m^x = \frac{l_1 \cdot \Delta m}{l_2} \quad (2.7)$$

де  $l_1$  - довжина еталонного зразка;

$l_2$  - довжина досліджуваного зразка;

$\Delta m$  - зменшення маси еталонного зразка.

Відношення розрахункової зміни маси до дослідного показує, в скільки разів зносостійкість зразка більш (менш) зносостійкості зразка, прийнятого за еталон. У цій роботі за еталон прийняті зразки без дифузійного насичення.

## 2.5 Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурне пошарове дослідження проводилося на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-УМ1 в залізному та хромовому випромінюванні в наступному режимі: напруга 35кВ; сила струму: 21мА; постійна часу RC - 8с. Кількість імпульсів реєструвалася лічильником квантів Гейгера-Мюллера (МСТР-Н).

Зйомка зразків проводилася в інтервалі кутів 15...76° з кутовою відміткою через 1°. Отримані криві віддзеркалення від атомних площин кристалічної решітки залежності  $I = f \cdot (2\theta)$  розраховувалися за методикою [103, 104].

Визначалася інтенсивність кожної лінії візуальним методом (о.с., с.с., ср., сл., о.сл., о.о.сл). Визначалися кути - для кожного піку лінії. По формулам

Вульфа-Брега реєструвалися міжплощинні відстані кожної лінії. Порівнюючи розрахункові міжплощинні відстані [105, 106] з табличними, визначали фазовий склад досліджуваної поверхні зразка.

## 2.6 Випробування дифузійних шарів на корозійну стійкість

Корозійну стійкість зразків визначали ваговим методом в лабораторних умовах. Зразки, призначені для випробувань на корозійну стійкість, знежирювалися ацетоном і етиловим спиртом, витримувалися впродовж 24 год в ексикаторі і потім зважувалися з точністю  $1 \times 10^{-4}$ грам. Зважені зразки занурювали в корозійне середовище (10% розчин сірчаної кислоти), кількість якої в усіх випадках вибирали з розрахунку  $100 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}^2$  площі зразка. Оскільки продукти корозії мають слабе зчеплення з металом і обсипаються або можуть бути видалені будь-яким іншим способом, то швидкість корозії визначається втратою маси. Після закінчення випробувань (через кожних 24 години) продукти корозії видалялися із зразків кірковою пробкою, ретельно промивали у воді, ацетоні, спирті, поміщали на 24 год. в ексикатор, після чого повторно зважували. Корозійну стійкість оцінювали по втраті маси випробовуваних зразків за одиницю часу, віднесеній до одиниці площі, що знаходиться у контакті з корозійним середовищем. Показник вагових втрат,  $\text{мг}/\text{м}^2\text{год}$  за рахунок корозії є усередненим результатом 2-5 дослідів. Випробування проводили при температурі  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  впродовж 144 годин.

Розрахунок швидкості корозії по зміні геометричних розмірів зразка в  $\text{мм}/\text{рік}$  виконували по рівнянню [107 - 111]

$$n = \frac{8,76 \cdot K}{\gamma} \quad (2.8)$$

де 8,76 - коефіцієнт для переходу від виміру вагового показника швидкості корозії в розрахунку на 1 годину до глибинного показника в розрахунку на 1 рік (24 год • 360 = 8760 год)

$n$  – проникність(глибинний показник), мм/рік;

$\gamma$  –питома вага г/см<sup>3</sup>;

$K$  – втрата ваги, мЛг/м<sup>2</sup>год.

## 2.7 Випробування дифузійних шарів на жаростійкість

Випробування на жаростійкість проводили по методу збільшення маси при різних температуро-часових режимах в атмосфері повітря. Зважування проводили з точністю  $1 \times 10^{-4}$  грам. Зміну маси в результаті високотемпературного окислення відносимо до одиниці площі поверхні за одиницю часу, мЛг/м<sup>2</sup>год. При випробуванні на жаростійкість зразки розміщували в керамічні тиглі, що не перешкоджало проникненню газового середовища, що забезпечують збереження оксидів, що обсипаються. Перед випробуванням тиглі прожарювалися до постійної маси. Періодичне зважування охолоджених зразків проводили поза піччю кожні 6 годин. Випробування проводили тривалістю 36 годин, зразки завантажували в піч, що має задану температуру. Закінченням випробування вважали момент вивантаження зразків із гарячої печі. Показник високотемпературного окислення, мЛг/м<sup>2</sup>год, є усередненим результатом 3-5 дослідів при температурі 800°C.

## 2.8 Оцінка точності експерименту та статистична обробка результатів

Помилки експерименту можна розділити на два види - систематичні (постійні впродовж усього експерименту) та випадкові (що змінюються, в рівній мірі можуть бути як позитивні, так і негативні).

Випадкові помилки завжди є присутніми в експерименті та являються причинами розкиду повторних вимірювань. Збільшуючи число вимірювань та знаходячи середнє арифметичне результатів, ми будемо отримувати величину, яка буде все ближча до істинного значення.

У нашій роботі при визначенні величин експериментів досліди повторювали 3-5 разів.

Випадкові помилки можна вчислити методами математичної статистики. Для визначення випадкових помилок в наших експериментах (побудовані криві корозійної стійкості та ін.) використані формули Пітерса [112]

$$\sigma_m = \frac{5}{4} \cdot \frac{r}{(n-1)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.9)$$

де  $\sigma_m$  - середньоквадратична помилка середньої величини;

$n$  - кількість вимірювань;

$r$  - середнє значення суми залишків без урахування їх знаку.

## РОЗДІЛ 3

### ВПЛИВ СКЛАДУ СУМІШІ, ЯКА НАСИЧУЄ, НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИФУЗІЙНОГО ТИТАНОВАНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ НА СІРОМУ ЧАВУНІ

#### 3.1 Фазовий склад і структура титанованого поверхневого шару

У даному розділі приведені результати дослідження впливу різних активаторів і їх відсоткового вмісту на активність суміші, яка насичує, а також склад і будову дифузійних шарів на сірому чавуні. Насичення проводили при температурі 1000 °С впродовж 6 годин. За літературними даними при дифузійному легуванні поверхневого шару найчастіше в якості активаторів використовуються амонійні галогеніди, переважно хлористий амоній [1, 2, 3, 5]. Автори [8, 9, 10, 11, 13, 15] проводили дослідження з іншими галогенідами. Немає певних рекомендацій після використання активаторів у кожному конкретному випадку, особливо при дифузійному насиченні сірих чавунів. Нами вивчений вплив складу суміші, яка насичує, на процеси дифузійного насичення сірого чавуну. Оцінка параметрів шарів, що сформувалися в результаті дифузійного легування поверхневого шару в сумішах, що складаються з металу окислу алюмінію та різного вмісту активатора, який насичує, проводилась на зразках сірого чавуну. При підготовці суміші співвідношення цих компонентів варіювалися відповідно до плану-матриці математичного планування експерименту.

Титанування виконувалося в порошкових сумішах, що включають активатори FeTi і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Їх відсотковий вміст варіювався в межах, вказаних в таблиці 3.1, 3.2. В якості активатора використовувалися: NH<sub>4</sub>Cl; NH<sub>4</sub>F; NaF та NaCl.

Таблиця 3.1 - Залежність властивостей дифузійного титанованого поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [113]

Найменування суміші	Активатор							
	NH <sub>4</sub> Cl				NH <sub>4</sub> F			
	глибина поверхневого шару, мкм	корозійна стійкість, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	окислення 800°С, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	відносна зносостійкість, К	глибина поверхневого шару, мкм	корозійна стійкість, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	окислення 800°С, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	відносна зносостійкість, К
1. 79%FeTi+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%Ak	180	58,9	40,7	12,51	200	65,0	42,9	22,7
2. 67%FeTi+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +13%Ak	250	45,2	50,6	12,14	300	30,1	20,7	24,6
3. 73%FeTi+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +7%Ak	150	51,0	70,0	12,00	150	50,4	41,8	21,2
4. 76%FeTi+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4%Ak	150	53,0	89,2	11,00	150	52,8	42,0	21,4
5. 70%FeTi+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10%Ak	200	46,0	66,9	12,00	210	35,9	42,1	22,5

Таблиця 3.2 - Залежність властивостей дифузійного титанованого поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [113]

Найменування суміші	Активатор							
	NaCl				NaF			
	глибина поверхневого шару, мкм	корозійна стійкість, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	окислення 800°С, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	відносна зносостійкість, К	глибина поверхневого шару, мкм	корозійна стійкість, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	окислення 800°С, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	відносна зносостійкість, К
1. 79%FeTi+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%Ak	60	57,6	51,0	12,11	165	56,2	57,9	19,01
2. 67%FeTi+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +13%Ak	75	48,1	81,1	12,05	85	46,0	33,6	20,0
3. 73%FeTi+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +7%Ak	30	56,1	104,1	11,09	57	54,6	57,9	17,60
4. 76%FeTi+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4%Ak	25	58,0	123,1	10,2	55	57,7	60,2	18,2
5. 70%FeTi+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10%Ak	46	50,8	86,6	10,2	71	49,2	57,9	17,2

Дослідження структури поверхневого шару на сірому чавуні показує, що при використанні сумішей, які насичують, що містять в якості активатора NaCl і NaF, суцільного карбідного шару не утворюється, навіть при максимальному (13%) його складі в суміші, яка насичує. Зі збільшенням відсоткового вмісту активатора збільшується зона феритної складової навколо графітних включень, а також утворення в дифузійному поверхневому шарі твердого розчину титану в  $\alpha$ -залізі (рис. 3.1, 3.2).



×150

Рисунок 3.1 – Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного титанування в суміші з 13% NaCl [113]



×150

Рисунок 3.2 – Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного титанування в суміші з 13% NaF [113]

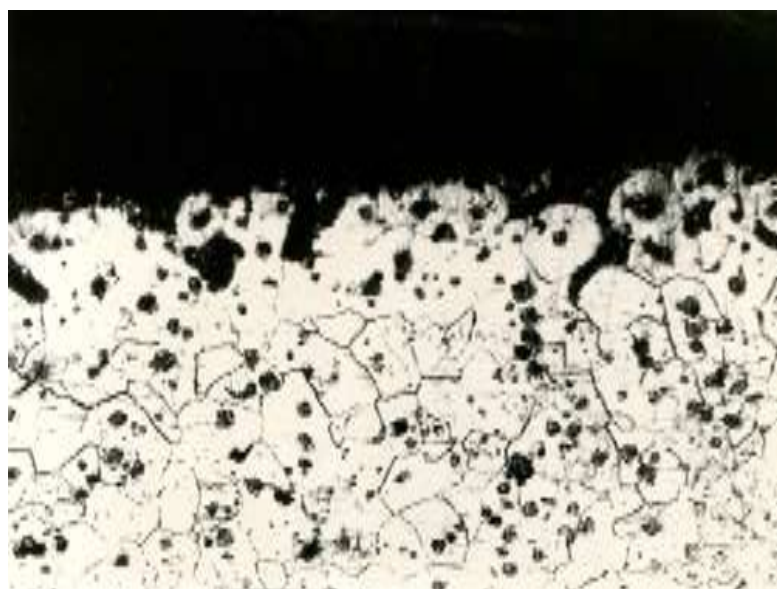
При використанні в якості активаторів  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$  формуються шари, склад і структура яких залежить від природи активатора та його відсоткового вмісту в суміші, яка насичує. У поверхневій зоні дифузійного поверхневого шару досягається максимальний вміст титану (до 70%). Під поверхневим шаром

карбіду формується зона твердого розчину, менше або більше виражена залежно від вживаного активатора (рис. 3.3 - 3.6).



×150

Рисунок 3.3 – Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного титанування в суміші з 7% NH<sub>4</sub>Cl [113]



×150

Рисунок 3.4 – Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного титанування в суміші з 7% NH<sub>4</sub>F [113]





×150

Рисунок 3.5 – Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного титанування в суміші з 13%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [113]



×150

Рисунок 3.6 – Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного титанування в суміші з 13%  $\text{NH}_4\text{F}$  [113]

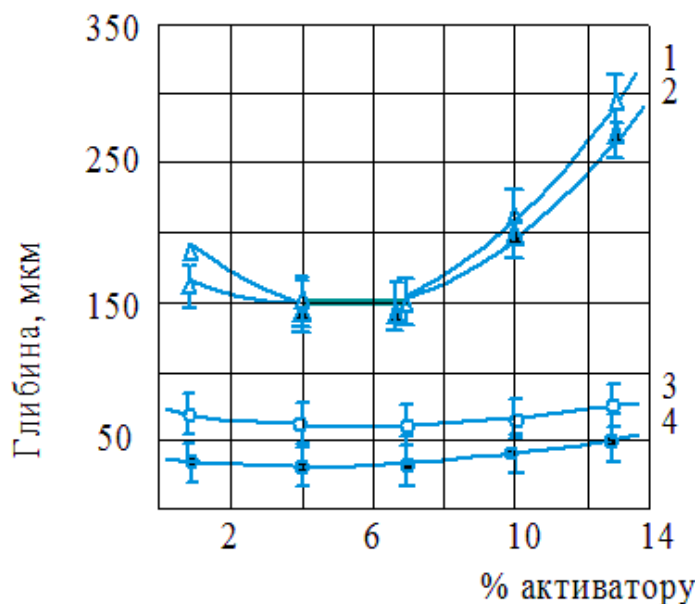
Мікротвердість зменшується від межі розділу із захисним шаром вглиб основи. При застосуванні в якості активатора  $\text{NH}_4\text{F}$  змінюється форма графітних включень і вони практично зникають у поверхні дифузійного шару (рис. 3.3; 3.6). При використанні сумішей, які насичують, що містять  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$  поряд з карбідом титана  $\text{TiC}$ , утворюються складніші з'єднання (нітриди і карбонітриди), що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу (додаток А, таблиця А.1).

### 3.2 Властивості титанованого поверхневого шару

Залежність властивостей дифузійного титанованого поверхневого шару від складу суміші, яка насичує, характеризується даними, приведеними в таблиці 3.2, 3.3.

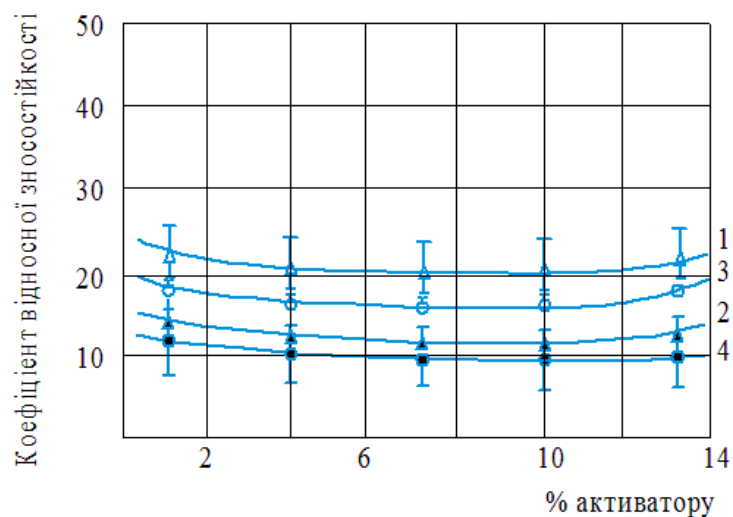
Результати вивчення залежності глибини від відсоткового вмісту активатора в суміші (рис. 3.7), яка насичує, показують, що глибина поверхневого шару зростає при збільшенні вмісту активатора в суміші.

Однак, при вмісті активатора 4% глибина дифузійного поверхневого шару знижується, що може бути пояснено зниженням термодинамічної активності середовища у поверхні поділу газ-метал. Підвищення відсоткового вмісту активаторів  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  від 7% до 13% сприяє збільшенню глибини дифузійного поверхневого шару. З даних таблиці витікає, що коефіцієнт відносної зносостійкості також залежить від природи активатора і досягає максимальних значень при його вмісті в суміші, яка насичує, близько 10-13% (рис. 3.8).



1 – фтористий амоній; 2 – хлористий амоній;  
3 – фтористий натрій; 4 – хлористий натрій

Рисунок 3.7 – Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші [113]

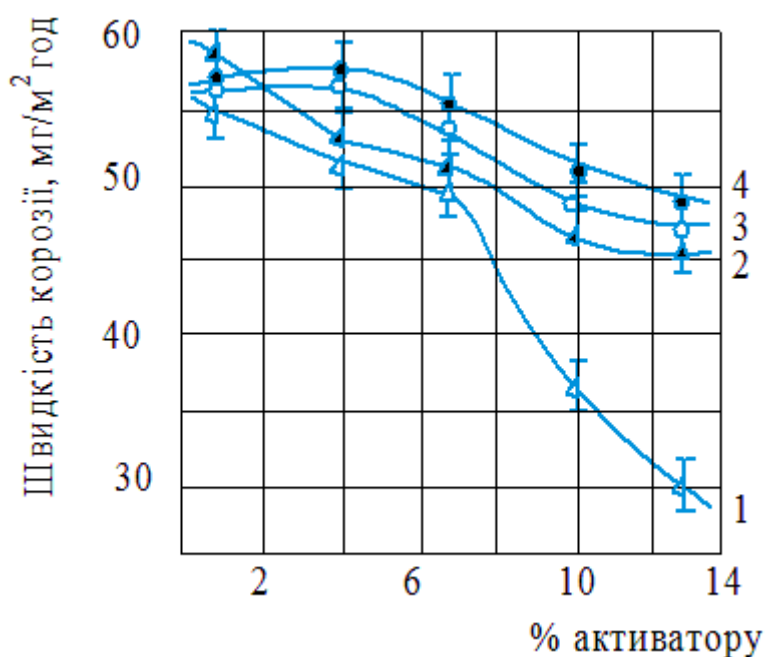


1 – фтористий амоній; 2 – хлористий амоній;  
3 – фтористий натрій; 4 – хлористий натрій

Рисунок 3.8 – Залежність коефіцієнту відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші [113]

Виняток складає суміш  $\text{NH}_4\text{F}$ , при використанні якої зносостійкість дифузійного поверхневого шару значно вище і не залежить від його вмісту в суміші в інтервалі 1-13%. При цьому мікротвердість дифузійного поверхневого шару при використанні в якості активатора  $\text{NH}_4\text{F}$  зростає.

Корозійна стійкість титанованих шарів в розчині 10% сірчаної кислоти підвищується зі збільшенням вмісту активатора в суміші, яка насичує причому найбільш інтенсивне підвищення спостерігається після насичення суміші, що містить більше 7%  $\text{NH}_4\text{F}$  (рис. 3.9).

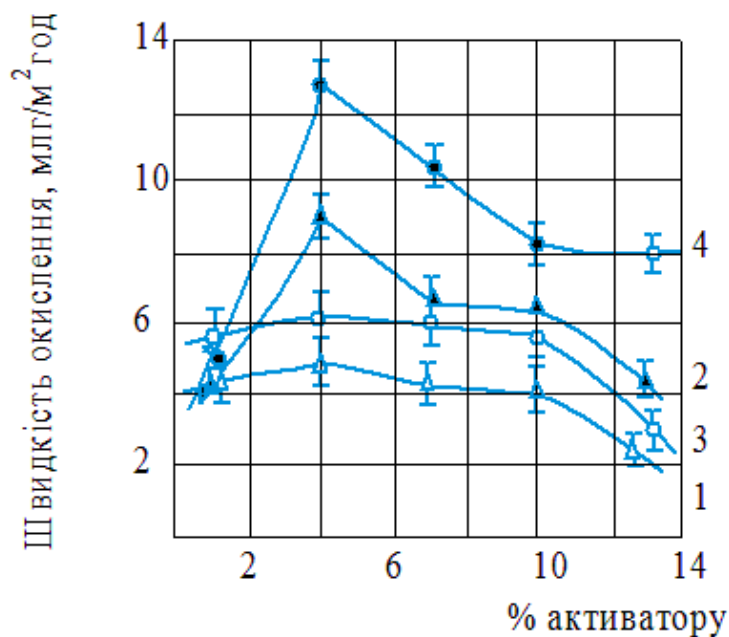


- 1 – фтористий амоній; 2 – хлористий амоній;  
3 – фтористий натрій; 4 – хлористий натрій

Рисунок 3.9 – Залежність корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші [113]

На рис. 3.10 приведена залежність швидкості окислення титанованого поверхневого шару від відсоткового вмісту активаторів в суміші. Як бачимо

деяке підвищення стійкості проти окислення спостерігається при вмісті активаторів до 4%.



- 1 – фтористий амоній; 2 – хлористий амоній;  
3 – фтористий натрій; 4 – хлористий натрій

Рисунок 3.10 – Залежність швидкості окислення дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші [113]

Обробка приведених даних відповідно до методики симплексно-градчатого планування експерименту дозволила отримати математичні моделі, що відображають залежність глибини дифузійного поверхневого шару, корозійної стійкості, окислення, коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, яка насичує.

Для сумішей з активатором  $\text{NH}_4\text{F}$

$$L = 200X_1 + 300X_2 + 150X_3 - 500X_1X_2 - 200X_1X_3 - 60X_2X_3 + 30X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^- = 51,98X_1 + 40,1X_2 + 50,0X_3 + 10,0X_1X_2 + 339,44X_1X_3 - 36,84X_2X_3 + 122,16X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^+ = 4,29X_1 + 2,07X_2 + 4,18X_3 + 4X_1X_2 + 2,86X_1X_3 + 4,22X_2X_3 - 15,24X_1X_2X_3$$

$$K = 80,77X_1 + 82,6X_2 + 81,27X_3 - 13,66X_1X_2 - 8,08X_1X_3 - 0,1X_2X_3 + 12,45X_1X_2X_3$$

Для сумішей з активатором NaCl

$$L = 65X_1 + 55X_2 + 30X_3 - 230X_1X_2 - 200X_1X_3 + 14X_2X_3 + 213X_1X_2X_3$$

$$K^-_{\text{вага}} = 57,56X_1 + 48,11X_2 + 56,09X_3 + 13,02X_1X_2 + 4,7X_1X_3 - 6,48X_2X_3 + 20,55X_1X_2X_3$$

$$K^+_{\text{вага}} = 5,1X_1 + 8,11X_2 + 10,41X_3 + 15,22X_1X_2 + 18,22X_1X_3 - 2,4X_2X_3 - 24,63X_1X_2X_3$$

$$K = 2,16X_1 + 10X_2 + 3,9X_3 - 61,72X_1X_2 - 58,12X_1X_3 + 1,12X_2X_3 + 78,42X_1X_2X_3$$

Для сумішей з активатором NaF

$$L = 65X_1 + 85X_2 + 57X_3 - 192X_1X_2 - 154X_1X_3 + 10X_2X_3 + 144X_1X_2X_3$$

$$K^-_{\text{вага}} = 56,16X_1 + 46,06X_2 + 54,55X_3 + 13,8X_1X_2 + 9,46X_1X_3 - 4,54X_2X_3 - 10X_1X_2X_3$$

$$K^+_{\text{вага}} = 5,79X_1 + 3,36X_2 + 5,79X_3 + 4,86X_1X_2 + 0,92X_1X_3 + 4,86X_2X_3 - 10,05X_1X_2X_3$$

$$K = 11,84X_1 + 19,58X_2 + 14,27X_3 - 93,76X_1X_2 - 91,94X_1X_3 - 3,42X_2X_3 + 145,44X_1X_2X_3$$

Для сумішей з активатором NH<sub>4</sub>Cl

$$L = 180X_1 + 250X_2 + 150X_3 - 300X_1X_2 - 100X_1X_3 - 0X_2X_3 - 150X_1X_2X_3$$

$$K^-_{\text{вага}} = 58,94X_1 + 45,27X_2 + 51,03X_3 - 4,3X_1X_2 - 7,82X_1X_3 + 42,45X_1X_2X_3 - 8,48X_2X_3$$

$$K^+_{\text{вага}} = 4,07X_1 + 5,06X_2 + 7,0X_3 + 9,74X_1X_2 + 13,54X_1X_3 + 2,6X_2X_3 - 33,93X_1X_2X_3$$

$$K = 2,51X_1 + 13,14X_2 + 4,55X_3 - 109,1X_1X_2 - 102,6X_1X_3 + 3,98X_2X_3 + 132,21X_1X_2X_3$$

Діаграми «властивість-склад», які побудовані на підставі цих моделей, відображають залежність приведених вище властивостей від складу суміші, яка насичує. Слід зазначити, що прямі, паралельні сторонам концентраційного трикутника, відповідають постійному відсотковому вмісту Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в суміші, яка насичує.

Зміна глибини дифузійного поверхневого шару, при варіюванні складу суміші, яка насичує, в межах концентраційного трикутника, представлена на рис. 3.11. Як бачимо, максимальне значення глибини відповідає правому куту трикутника, тобто максимальному вмісту активатора NH<sub>4</sub>F в суміші, яка насичує.

На рис. 3.12. представлена залежність корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує. З рисунку виходить, що мінімальне значення цієї величини відзначається біля правого кута трикутника та збільшується по бісектрисі правого кута досягаючи максимального значення на середині лівої сторони, що відповідає вмісту активатора в суміші 3-5%.

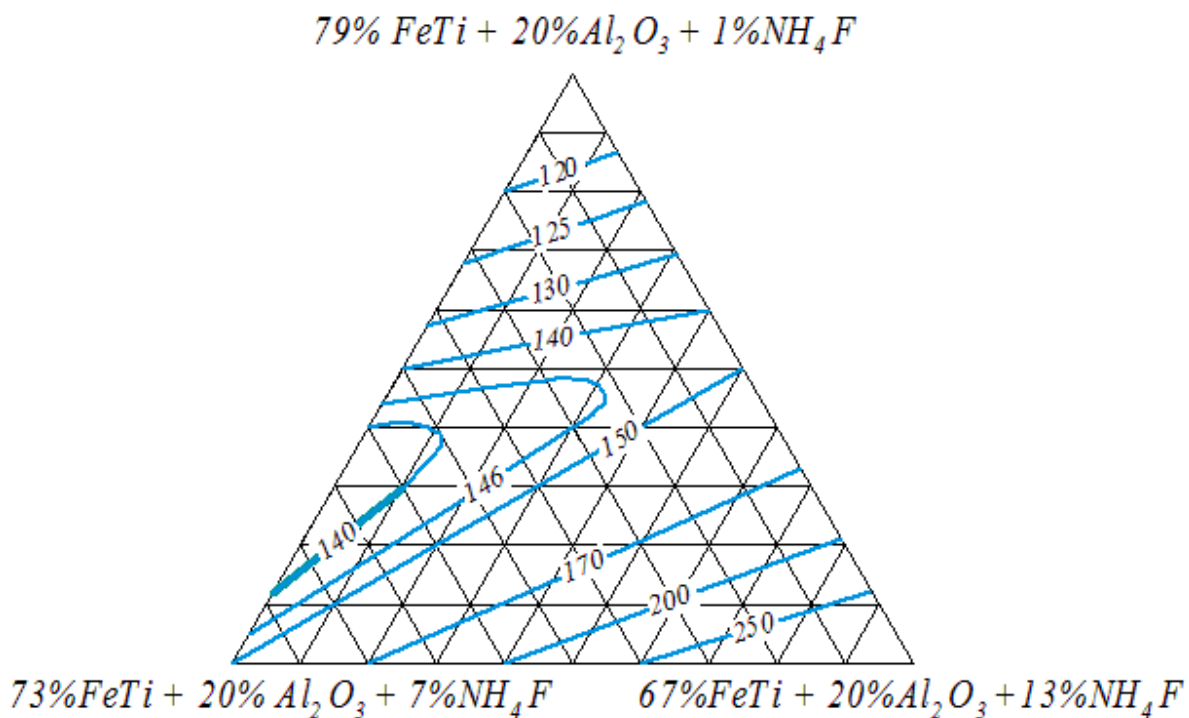


Рисунок 3.11 – Зміна глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [113]

Залежність швидкості окислення дифузійного поверхневого шару від складу суміші (рис. 3.13), яка насичує, показує, що криві, обернені опуклістю вгору, прилягають до правого кута та опуклістю вниз - криві прилеглі до лівої сторони. Це означає, що зменшення концентрації  $\text{NH}_4\text{F}$  супроводжується зміною швидкості окислення по кривій з мінімумом.

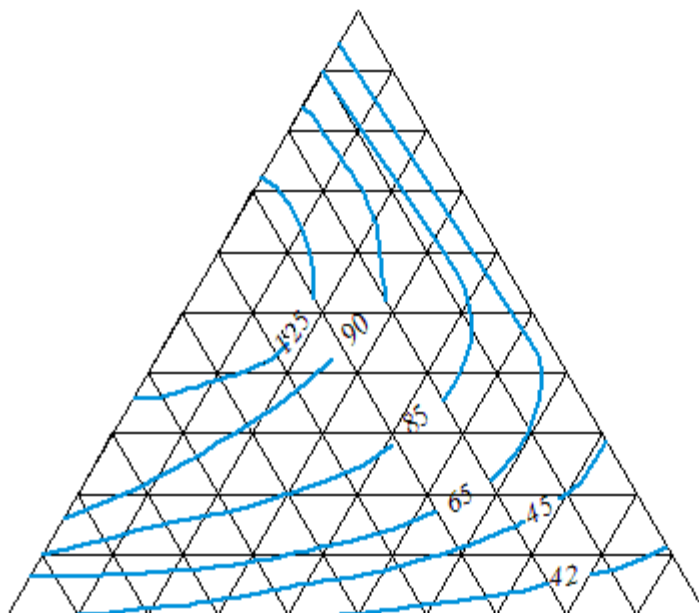
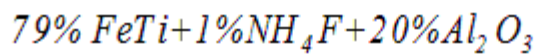


Рисунок 3.12 – Залежність корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [113]

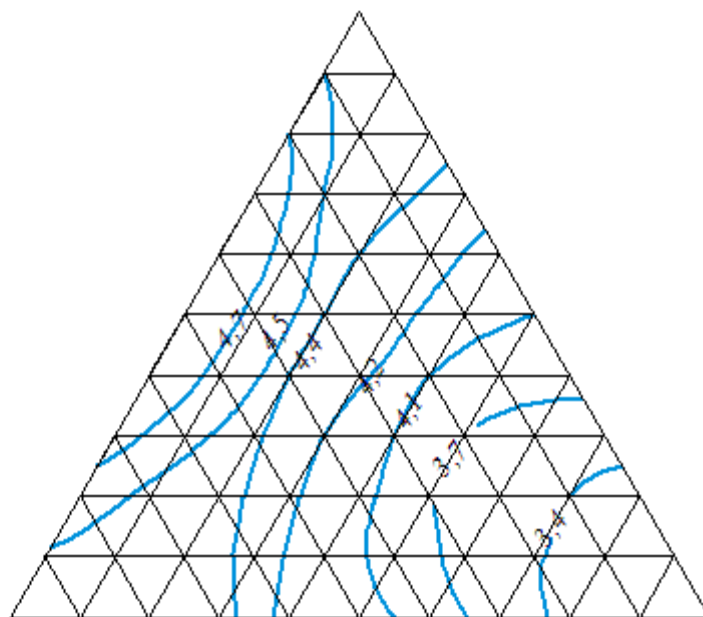
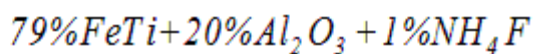


Рисунок 3.13 – Залежність окислення дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [113]



Зміна коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує, представлена на рис. 3.14. Аналіз отриманої діаграми показує, що значення коефіцієнта відносної зносостійкості не залежить від відсоткового вмісту активатора  $\text{NH}_4\text{F}$  в суміші, яка насичує, та практично залишається незмінним.

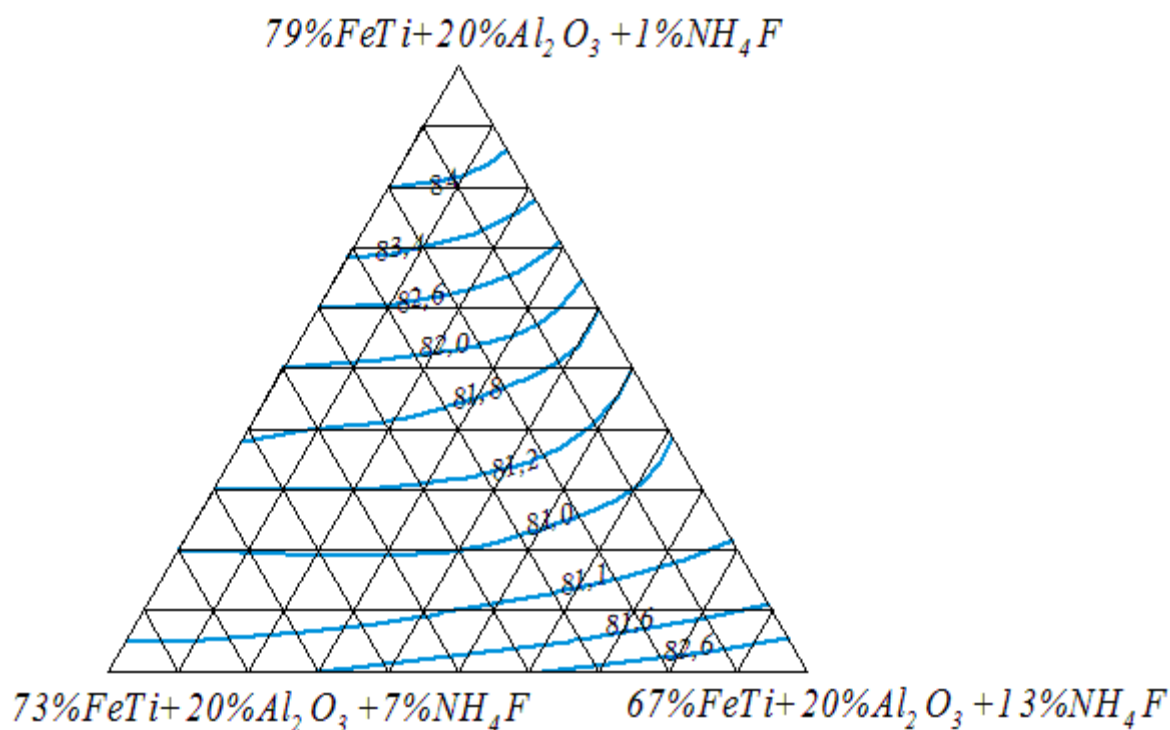


Рисунок 3.14 – Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [113]

Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора  $\text{NaF}$  (рис. 3.15) показує, що максимальний вміст активатора (правий кут концентраційного трикутника) відповідає максимальному значенню глибини поверхневого шару примикає до середини лівої сторони і середини концентраційного трикутника, відповідає вмісту активатора в суміші, яка насичує, 2-5%.

На рис. 3.16 приведена діаграма залежності корозійної стійкості від відсоткового вмісту активатора NaF. Як бачимо, найкраща корозійна стійкість (мінімум швидкості розчинення) відповідає максимальному значенню активатора в суміші, яка насичує (правий кут концентраційного трикутника), та погіршується (збільшує абсолютне значення) по бісектрисі правого кута у бік зменшення відсоткового вмісту активатора в суміші, яка насичує.

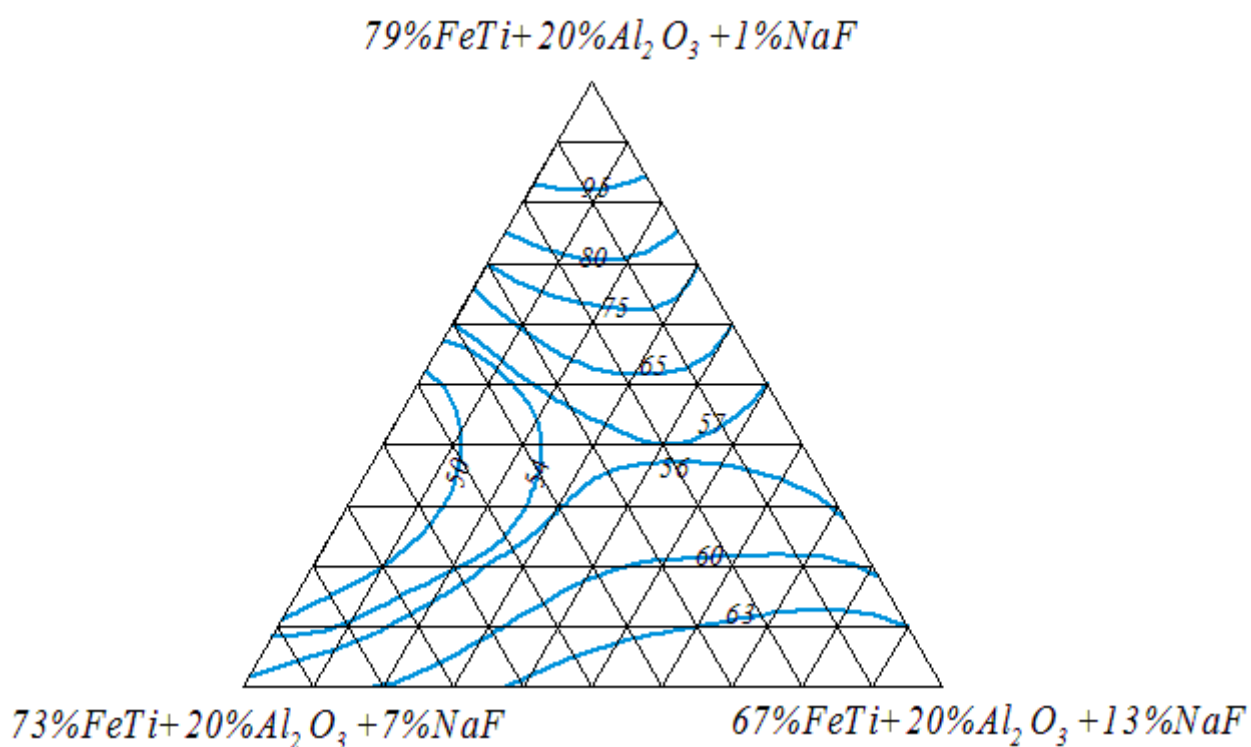


Рисунок 3.15 – Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [113]

На рис. 3.17 представлена залежність швидкості окислення дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора NaF в суміші, яка насичує. Як бачимо, збільшення вмісту NaF веде до незначного покращення окислювальних властивостей поверхневого шару (правий кут концентраційного трикутника).

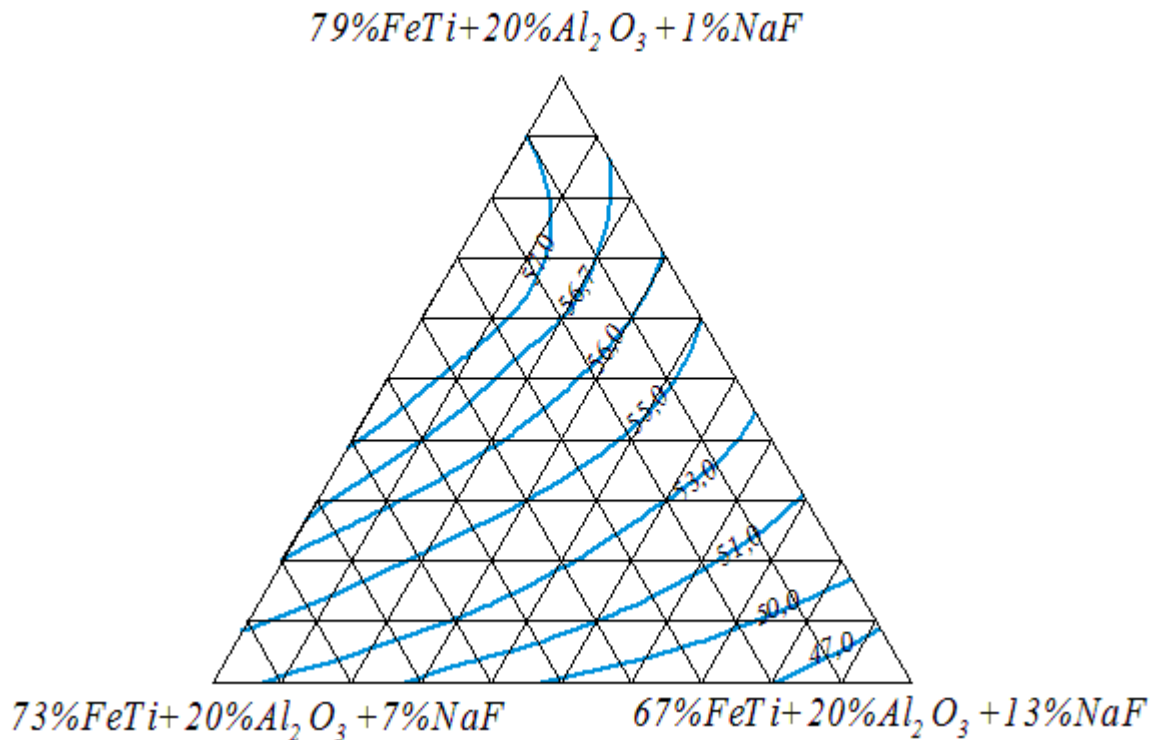


Рисунок 3.16 –Залежність корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [113]

Аналіз діаграми, що відображає залежності коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, яка насичує, (рис. 3.18) показує, що найбільш низькі його значення відповідають 4-6% активатора NaF (ліва сторона трикутника), та вона збільшується по мірі збільшення вмісту NaF активатора в суміші, яка насичує (правий кут трикутника).

Залежність глибини поверхневого шару, швидкості корозії та окислення, а також коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту NaCl в суміші, яка насичує, ідентичні результатам отриманим при використанні в якості активатора NaF.

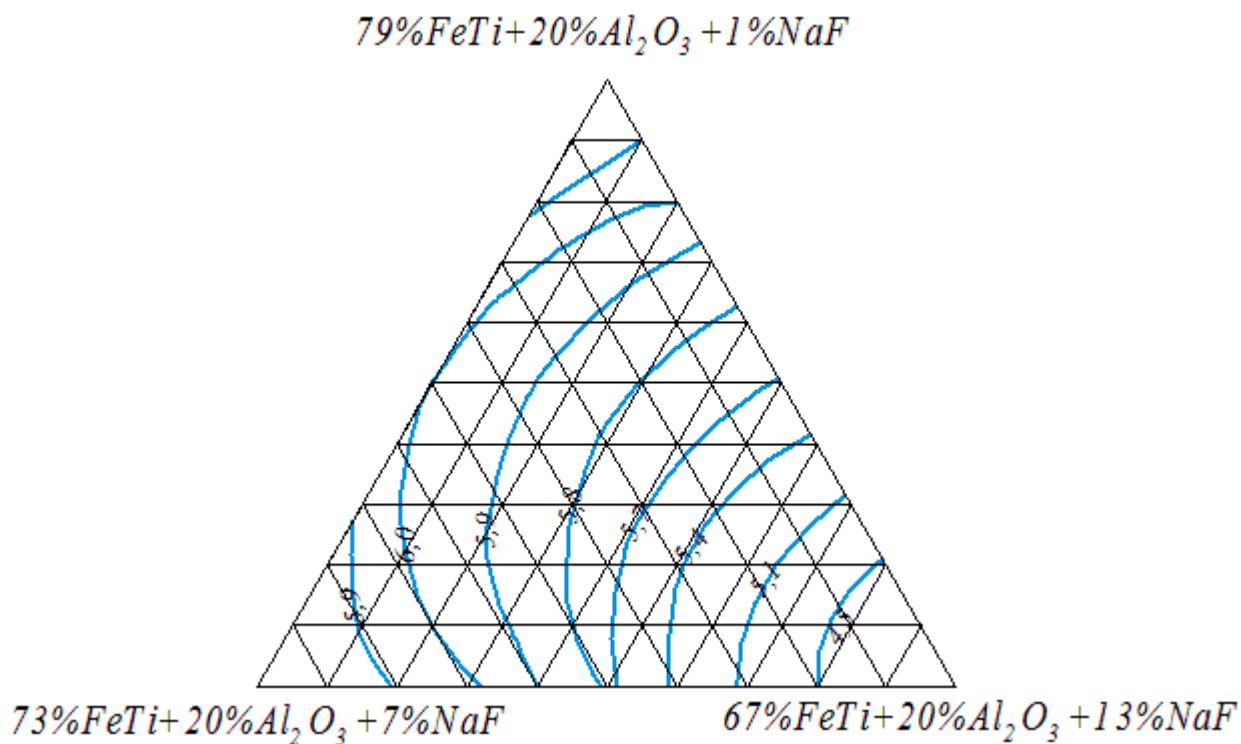


Рисунок 3.17 – Залежність окислення дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [113]

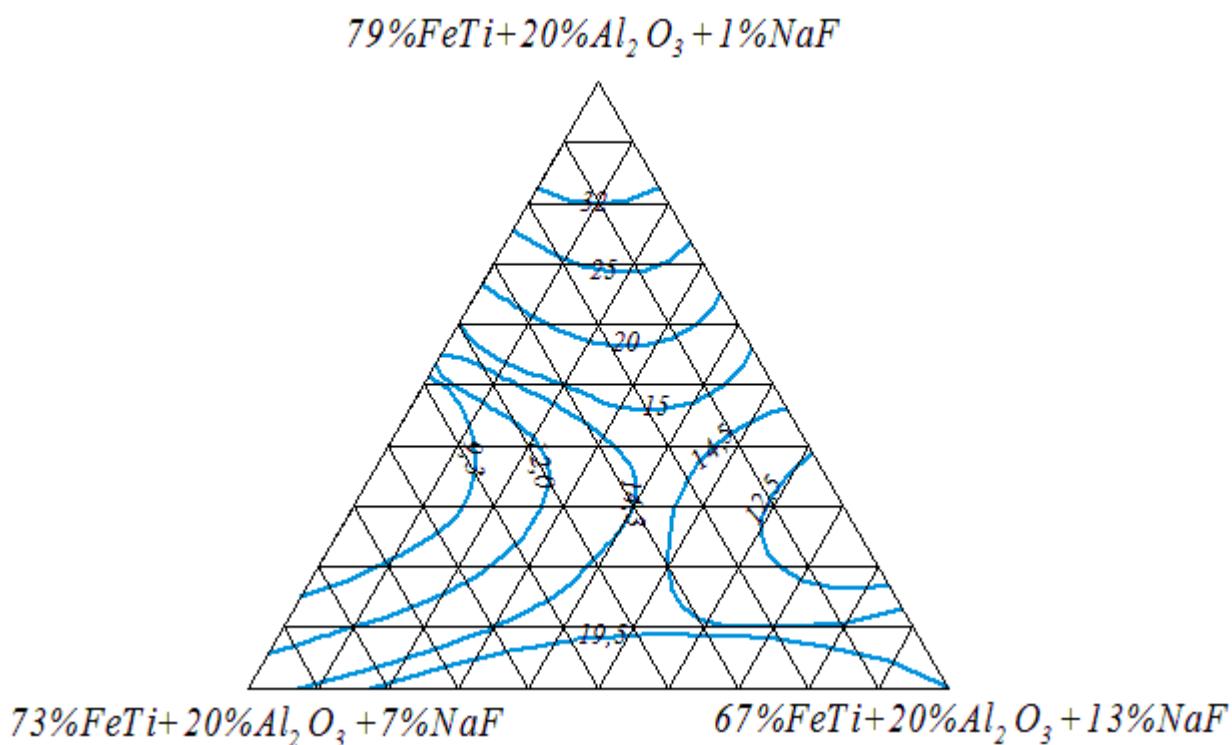


Рисунок 3.18 – Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, яка насичує [113]

На рис. 3.19 представлені дані про залежність глибини дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в суміші, яка насичує. Як бачимо із концентраційного трикутника, з підвищенням відсоткового вмісту активатора, значення глибини поверхневого шару монотонно збільшується та досягає максимального значення при 13%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (правий кут трикутника). Слід зазначити, що аналогічний характер зміни спостерігається при визначенні корозійної стійкості.

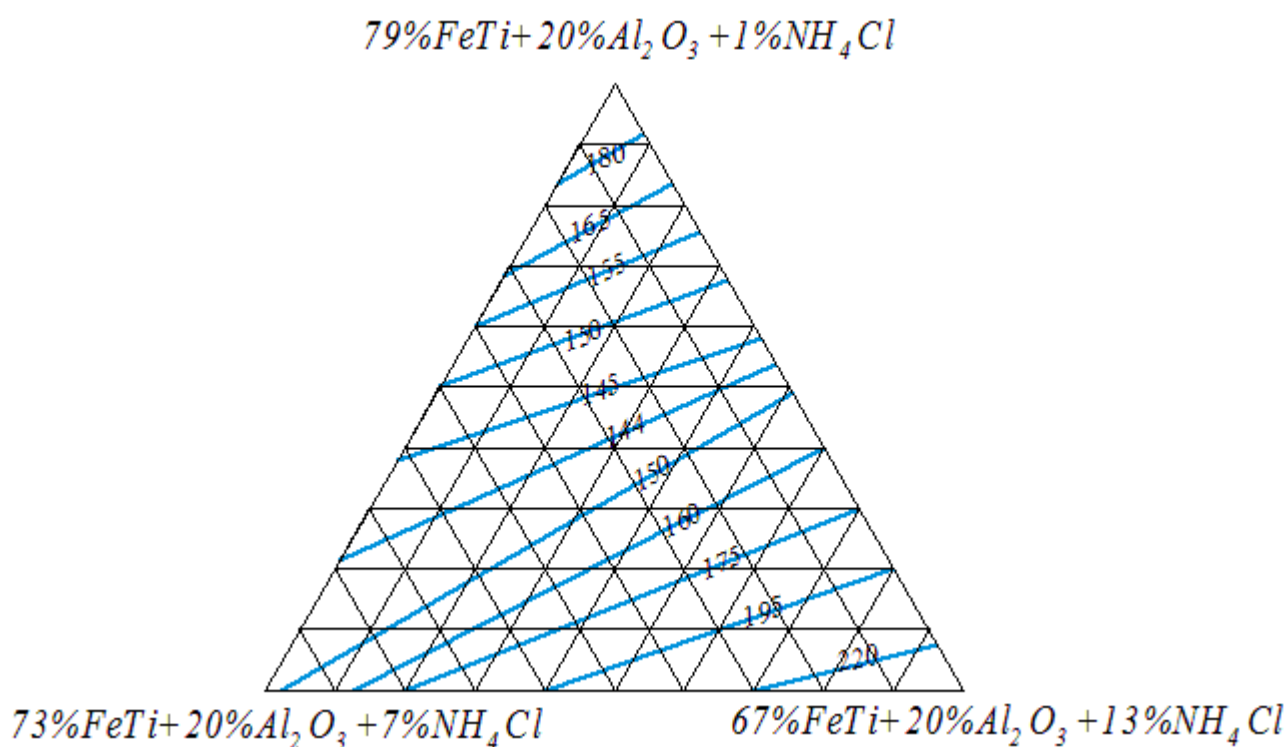


Рисунок 3.19 – Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [113]

На діаграмі, рис. 3.20 представлена залежність швидкості окислення від складу суміші, яка насичує, бачимо, що мінімальне значення цієї величини відповідає області, яка примикає до правого кута концентраційного трикутника, що відповідає максимальному значенню активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в суміші. Область

максимальних значень примикає до середини лівої сторони і центру трикутника, що відповідає 4-7% активатора в суміші.

На рис. 3.21 представлена залежність коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, яка насичує. Область максимальних значень розташована у верхньому та правому кутах концентраційного трикутника. Звідси витікає, що мінімальний вміст активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  відповідає максимальному значенню коефіцієнта відносної зносостійкості. Зі збільшенням вмісту  $\text{NH}_4\text{Cl}$  від 4 до 7 % спостерігається зниження до мінімуму, а потім збільшення зносостійкості.

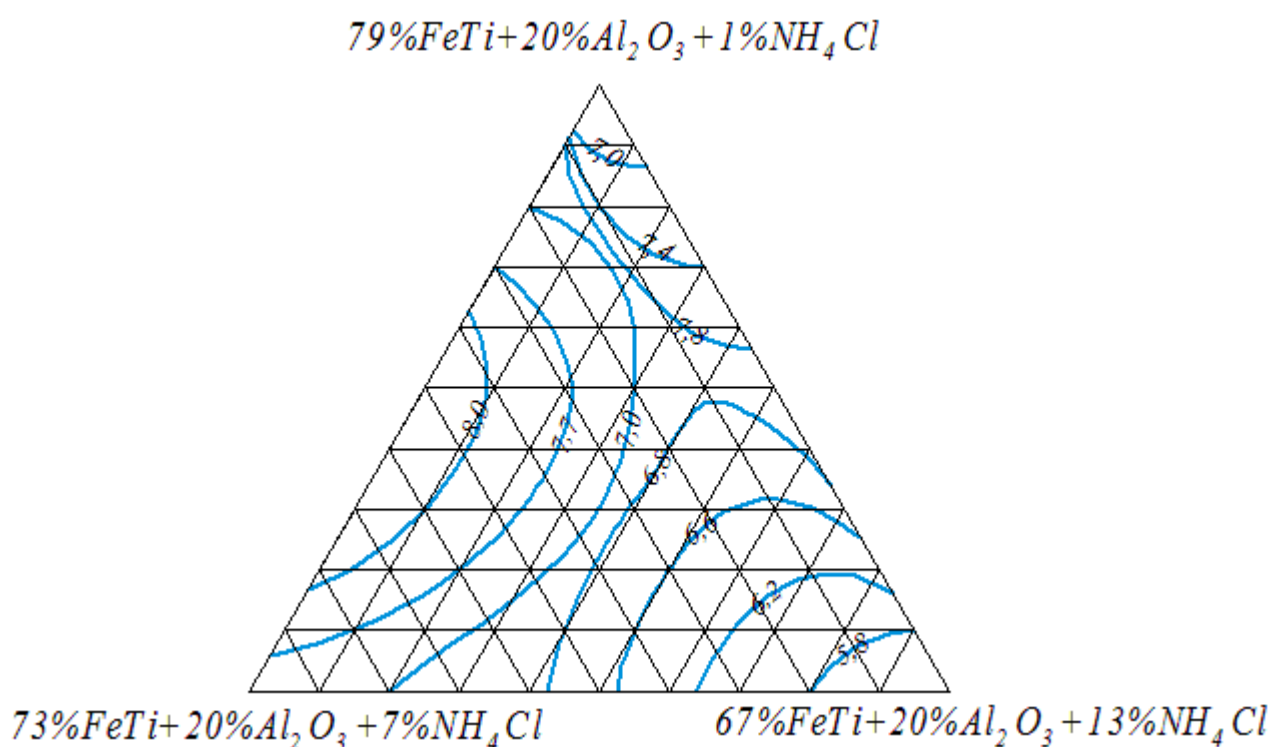


Рисунок 3.20 Залежність окислення дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [113]

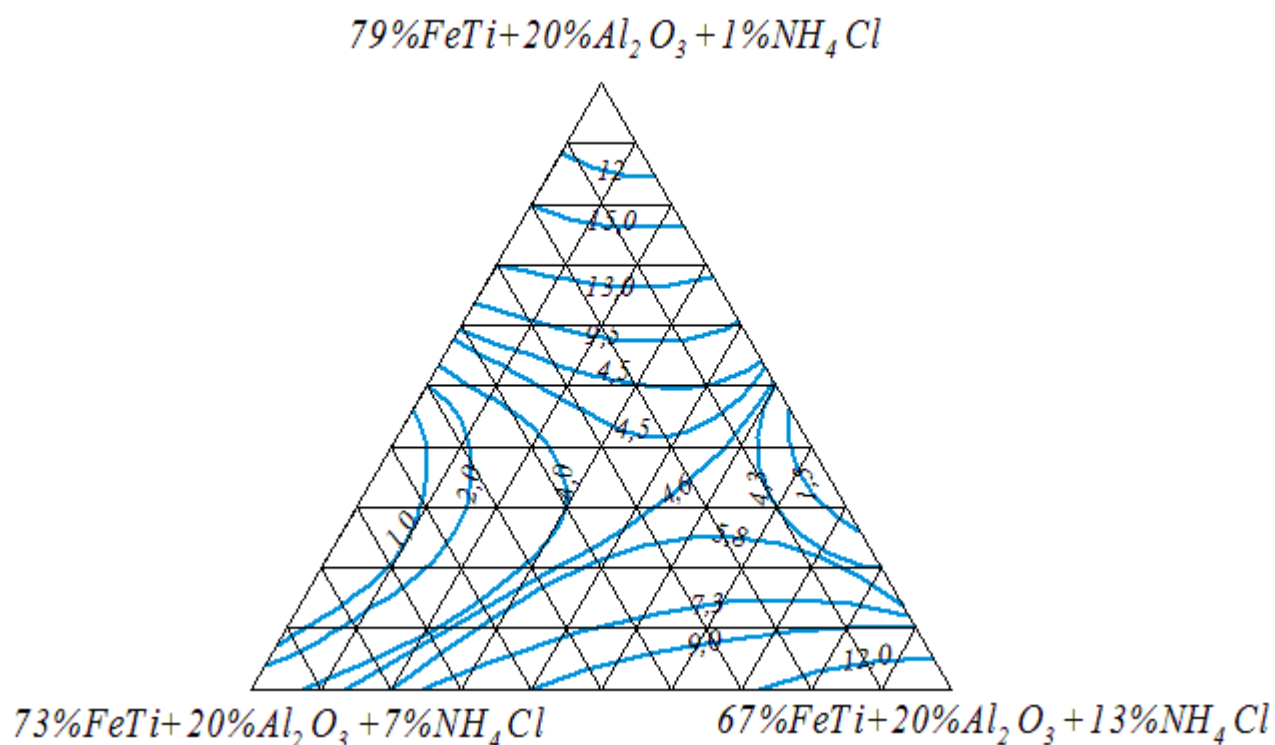


Рисунок 3.21 –Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [113]

Дослідження впливу активаторів  $NH_4Cl$ ,  $NH_4F$ ,  $NaCl$  та  $NaF$  на процес титанування показує, що їх можна розділити на дві групи:

- активатори, які сприяють формуванню дифузійних поверхневих шарів з високим вміст титану - ( $NH_4Cl$ ,  $NH_4F$ );
- активатори, що інтенсифікують процес титанування -  $NaF$ ,  $NaCl$  при відносно невисокій концентрації  $Ti$  в поверхневих сплавах.

Аналіз діаграми «властивість-склад» підтверджує важливу роль активаторів в процесі титанування. За рахунок їх розкладання йде утворення галогенідів титану, що призводить до появи активних атомів титану, дифундуючих в матеріал, який насичує.

За отриманими даними можна зробити висновок, що найкращі властивості дифузійного титанованого поверхневого шару спостерігаються при використанні в якості активаторів  $NH_4Cl$  та  $NH_4F$  при вмісті їх в суміші, яка насичує, від 7 до 13%.

### 3.3 Підвищення ефективності порошкової суміші для дифузійного титанування за рахунок додаткових присадок

Внаслідок того, що елементи, що входять до складу суміші, яка насичує, мають різноманітні коефіцієнти дифузії, а так само завдяки їх взаємному впливу на швидкість дифузії, вибір складу суміші є складним завданням. Можливі випадки, коли у присутності додаткових присадок при певному вмісті елементів, що насичують, в робочій суміші глибина дифузії та концентрації в поверхневому шарі одного або обох елементів значно зменшується в порівнянні з однокомпонентним насиченням [6, 15, 21, 114]. Однак, незважаючи на це, властивості дифузійного поверхневого шару можуть бути істотно поліпшені за рахунок отримання на поверхні комплексно-легованого поверхневого шару. Так, позитивний вплив добавок суміші, яка насичує Al та CdCl пояснюється тим, що вказані елементи утворюють на поверхні дифузійного поверхневого шару досить щільні та міцні шари оксидів, які сприяють збільшенню корозійної стійкості, а також підвищують стабільність дифузійних поверхневих шарів, оскільки створюються умови для зниження швидкості дифузії елементів шару в основний метал або за рахунок створення бар'єрних шарів на межі шару-основний метал [27, 28, 36, 45].

Результати дослідження та літературні дані [31, 33, 37, 39] дозволяють припустити, що титан, будучи сильним карбідоутворювальним елементом, значно швидше вступає в з'єднання з вуглецем, чим із залізом. Тому в початковий момент насичення в результаті дифузії титану з сумішшю, яка насичує, на поверхні утворюється карбід титана TiC. Утворення карбіду титану супроводжується інтенсивною дифузією вуглецю до поверхні, що призводить до різкого перерозподілу вуглецю. При цьому концентрація його збільшується в поверхневій зоні за рахунок об'єднання при поверхневих шарів, утворюючи зневуглецьований сплав. Надалі дифузійний потік вуглецю до поверхні зменшується: по-перше, внаслідок наявності під шаром зневуглецьованої зони;



по-друге через зменшення дифузійної рухливості вуглецю в карбіді титану. Подальше зростання дифузійного поверхневого шару здійснюється завдяки дифузії заліза та титану в поверхневому шарі, що призводить до утворення з'єднань FeTi та Fe<sub>2</sub>Ti, відповідно до діаграми FeTi.

Аналіз результатів, представлених в третьому розділі, показує, що з досліджених активаторів хлористий амоній є найбільш прийнятним для процесу титанування. Він дозволяє одержувати на сталях шари з високим вмістом титану, що узгоджується з даними робіт [33, 44, 55, 62, 114], а на сірому чавуні - карбід титану з вузькою зоною твердого розчину. Отримання м'якого підповерхневого шару є позитивним чинником при використанні карбідних шарів, працюючих на знос. Однак мала товщина поверхневого шару карбиду титану та сильне зростання його крихкості зі збільшенням товщини не дозволяє використовувати титануюче середовище з хлористим амонієм для ефективного насичення чавуну. З метою усунення цього недоліку була розроблена титануюча суміш, що містить хлористий кадмій і дозволяє поєднати кадміювання та титанування. Такий процес здійснювали в сумішах різного складу. Склад сумішей, а також результати дослідження властивостей шарів представлені в таблиці 3.3.

На рис. 3.22, 3.23 приведені мікроструктури сталі та сірого чавуну після насичення в суміші № 5, що показала найкращі результати за усіма параметрами дослідження.

Таблиця 3.3 – Залежність технологічних параметрів титанованого поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [117]

Найменування суміші	Глибина поверхневого шару, мкм		Швидкість корозії, мкг/м <sup>2</sup> год в 10% розчині H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Окислення 800°C, мкг/м <sup>2</sup> год	
	Сталь	Чавун	Сталь	Чавун	Сталь	Чавун
1	2	3	4	5	6	7
1.50%FeTi+10%CdCl <sub>2</sub> +2%NH <sub>4</sub> Cl+38%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	138,9	416,7	76,7	21,6	25,58	28,83

Кінець таблиці 3.3

1	2	3	4	5	6	7
2. 30% FeTi+10% CdCl <sub>2</sub> +4% NH <sub>4</sub> Cl+56% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	136,1	408	29,1	15,0	36,58	35,76
3. 70% FeTi+4% CdCl <sub>2</sub> +10% NH <sub>4</sub> Cl+16% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62	310	33,0	15,5	55,13	46,52
4. 40% FeTi+10% CdCl <sub>2</sub> +3% NH <sub>4</sub> Cl+47% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113	372,9	31,3	15,2	43,49	42,52
5. 60% FeTi+7% CdCl <sub>2</sub> +6% NH <sub>4</sub> Cl+27% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	145,3	668,3	25,5	6,5	21,55	22,30
6. 50% FeTi+7% CdCl <sub>2</sub> +7% NH <sub>4</sub> Cl+36% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	143,3	644,8	28,8	10,4	26,58	23,33
7. 50% FeTi+8% CdCl <sub>2</sub> +5,3% NH <sub>4</sub> Cl+36,7% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	154,3	617,2	34,7	11,3	35,29	33,87



×150

Рисунок 3.22 – Мікроструктура Сталі 25Л після титанування в суміші №5 [117]

Як встановлено, на сталі біля поверхні утворюється білий шар, який разом з твердим розчином титану в  $\alpha$ -залізі містить TiC, TiFe<sub>2</sub> (додаток А, таблиця А2). Потім розташовується знеуглецьована зона, а за нею йде основний метал. Товщина поверхневого шару залежить від складу суміші, яка насичує.

При насиченні сірого чавуну на поверхні утворюється титанований шар з чіткою межею. Результати рентгеноструктурного аналізу (додаток А таблиця А3) показує, що дифузійний поверхневий сплав складається з титаніда TiFe<sub>2</sub> і

карбіду TiC з переважальною кількістю останнього. Глибина поверхневого шару і його будова залежить від складу суміші, яка насичує.



×150

Рисунок 3.23– Мікроструктура сірого чавуну після титанування в суміші №5 [117]

На рис. 3.24, 3.25 приведені залежності досліджуваних властивостей дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту хлориду кадмію в суміші, яка насичує. З цих даних виходить, що криві глибини поверхневого шару, корозійної стійкості та швидкості окислення носять екстремальний характер.

Таким чином, причинами активації процесу титанування в сумішах, що містять  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{CdCl}_2$ , можливо:

- взаємодія хлористого кадмію з воднем, що сприяє появі додаткової кількості хлоридів титану.

- кадміювання поверхні насичуваних матеріалів в процесі нагріву до температури титанування.

- відновлення окисної плівки на поверхні порошку титану хлористим кадмієм.

- відновлення кадмієм вищих хлоридів титану до нижчих, які можуть далі відновлюватися до чистого титана.

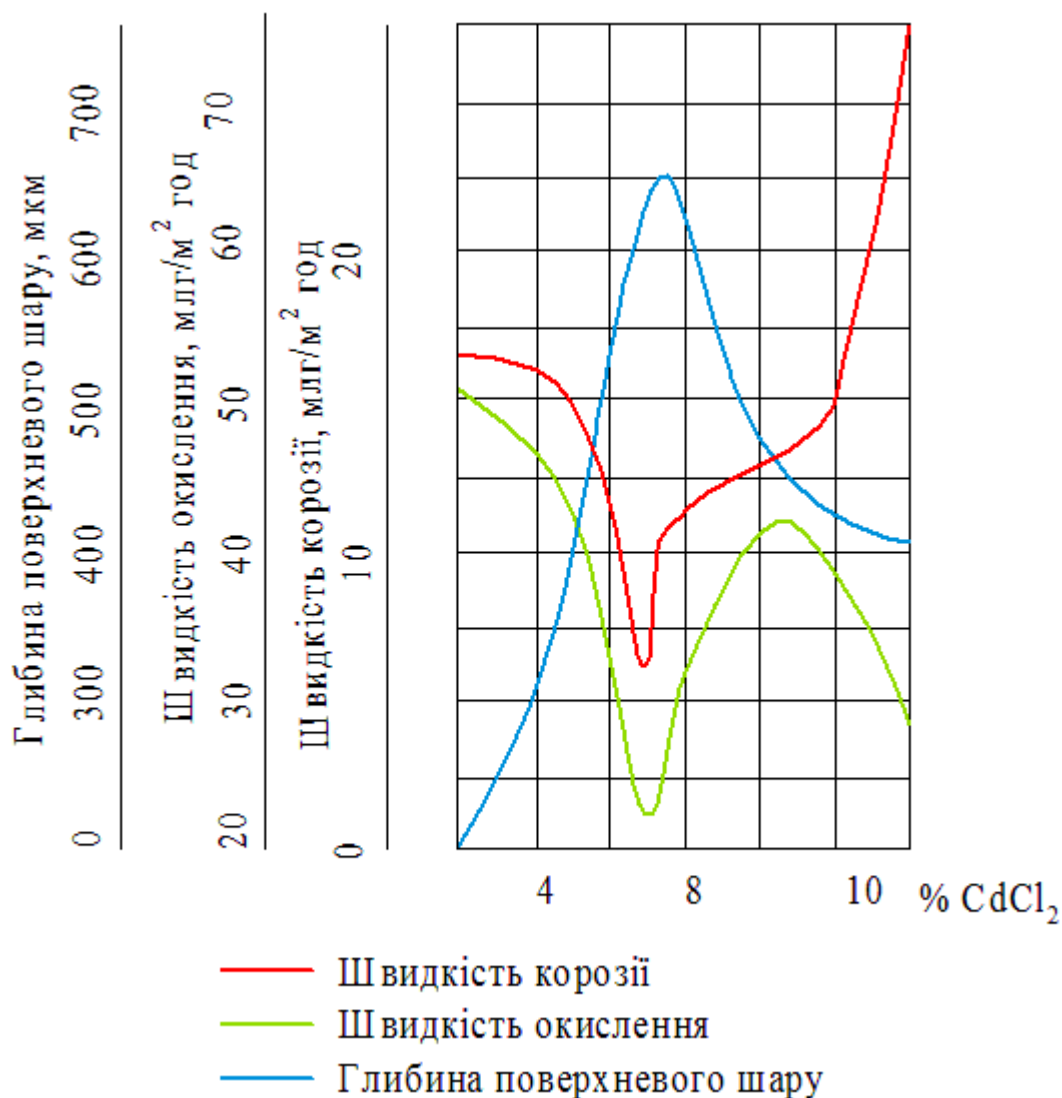


Рисунок 3.24 – Залежність властивостей дифузійного поверхневого шару від вмісту хлориду кадмію в суміші, яка насичує (чавун)

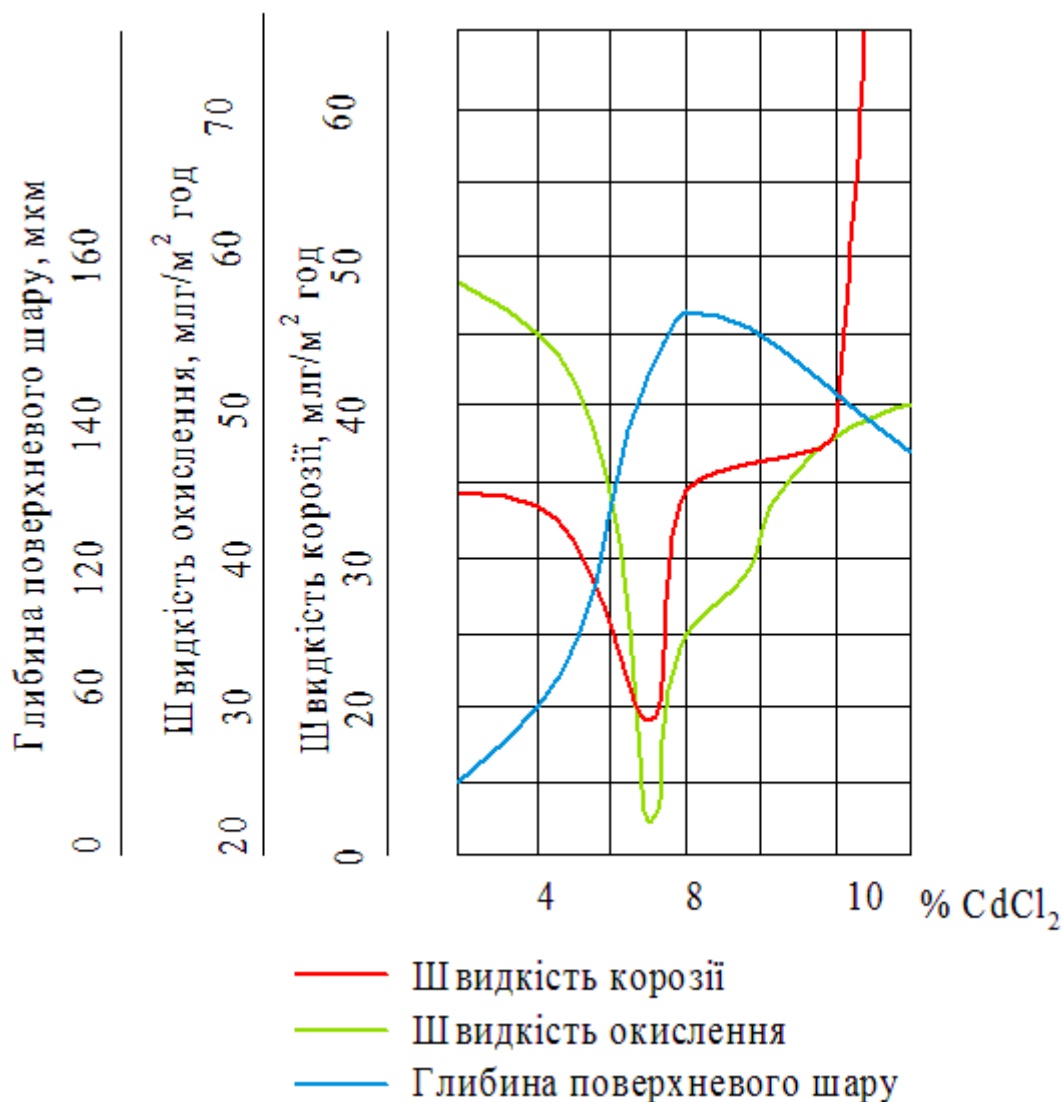


Рисунок 3.25 – Залежність властивостей дифузійного поверхневого шару від вмісту хлориду кадмію в суміші, яка насичує (сталь)

Справедливість перших трьох висновків підтверджується мікрорентгеноструктурним аналізом (кадмій в дифузійному поверхневому шарі після титанування зберігається в кількості до 7%).

Аналіз отриманих даних дозволив отримати рівняння, що описує залежність основних параметрів поверхневого шару від вмісту компонентів суміші.

Для чавуну:

$$L = 416,7X_1 + 408X_2 + 310X_3 - 157,8X_1X_3 + 143,2X_2X_3 - 163,5X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^- = 21,36X_1 + 15,02X_2 + 15,56X_3 - 11,88X_1X_2 - 47,6X_1X_3 - 10,52X_2X_3 + 74,43X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^+ = 28,83X_1 + 35,76X_2 + 46,52X_3 + 98,58X_1X_2 - 61,5X_1X_3 - 71,24X_2X_3 + 476X_1X_2X_3$$

Для сталі:

$$L = 138,9X_1 + 136,1X_2 + 68X_3 - 98X_1X_2 + 179,4X_1X_3 + 177X_2X_3 - 356,9X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^- = 0,76X_1 + 0,29X_2 + 0,39X_3 - 0,860X_1X_2 - 1,29X_1X_3 - 0,207X_2X_3 + 3,441X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^+ = 25,58X_1 + 36,58X_2 + 55,13X_3 + 49,64X_1X_2 - 75,22X_1X_3 - 75,10X_2X_3 + 205,26X_1X_2X_3$$

На рис. 3.26 приведена діаграма залежності глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує.

Як видно, максимальне значення знаходиться в середині концентраційного трикутника та немонотонно зменшується до лівого кута та правої його сторони. Це свідчить про те, що на отримання оптимальної глибини дифузійного поверхневого шару впливає як вміст  $\text{CdCl}_2$ , так і вміст  $\text{FeTi}$  в суміші, яка насичує, табл. 3.3.

Зміна швидкості корозії від складу суміші, яка насичує, представлена на рис. 3.27. Слід зазначити, що мінімальне значення відповідає середині лівої сторони до правого кута концентраційного трикутника. Це говорить про те, що для підвищення корозійної стійкості оптимальним є вміст:  $\text{FeTi}=60\%$   $\text{CdCl}_2=6-8\%$ . Ідентичні залежності отримані при насиченні чавуну.

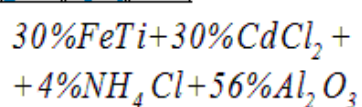
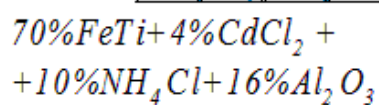
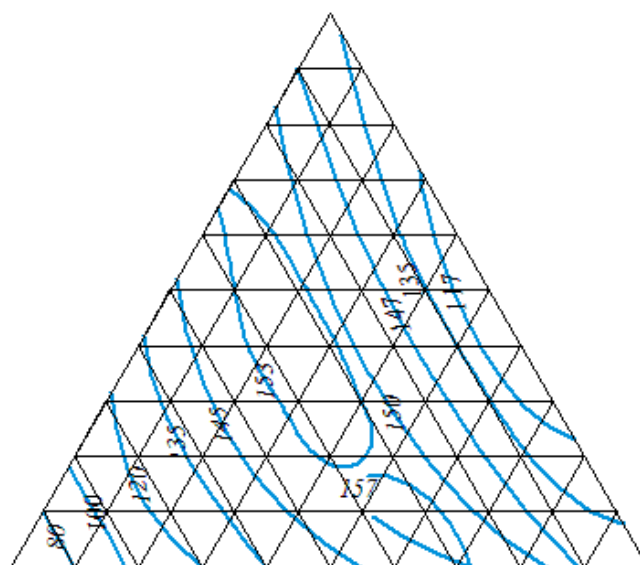
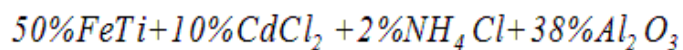


Рисунок 3.26– Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує (сталь) [117]

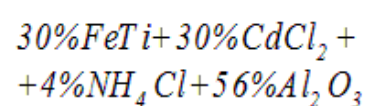
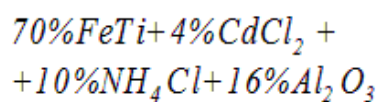
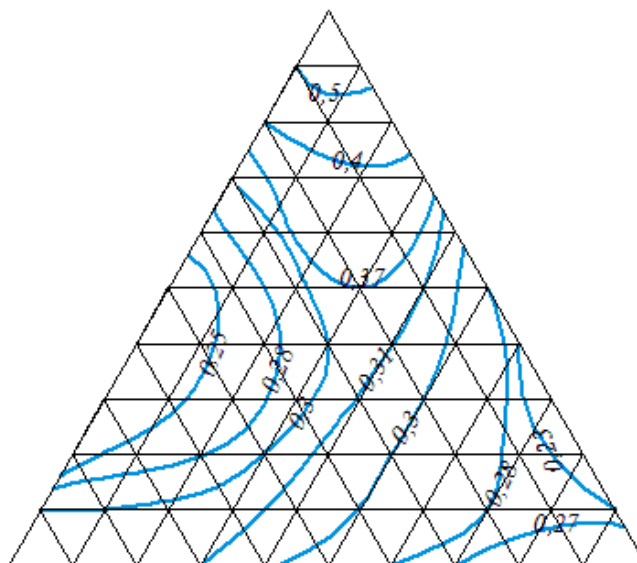
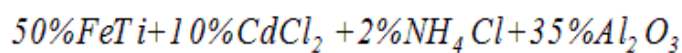


Рисунок 3.27 – Зміна корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує (сталь, I група суміші) [117]

На рис. 3.28, 3.29 представлені діаграми залежності швидкості окислення від складу суміші, яка насичує, для сталі та чавуну. Як видно, мінімальні значення швидкості окислення прилягають до лівої сторони трикутника, вони збільшуються у напрямі збільшення хлористого кадмію та зменшення феротитану суміші, яка насичує (права сторона концентраційного трикутника).

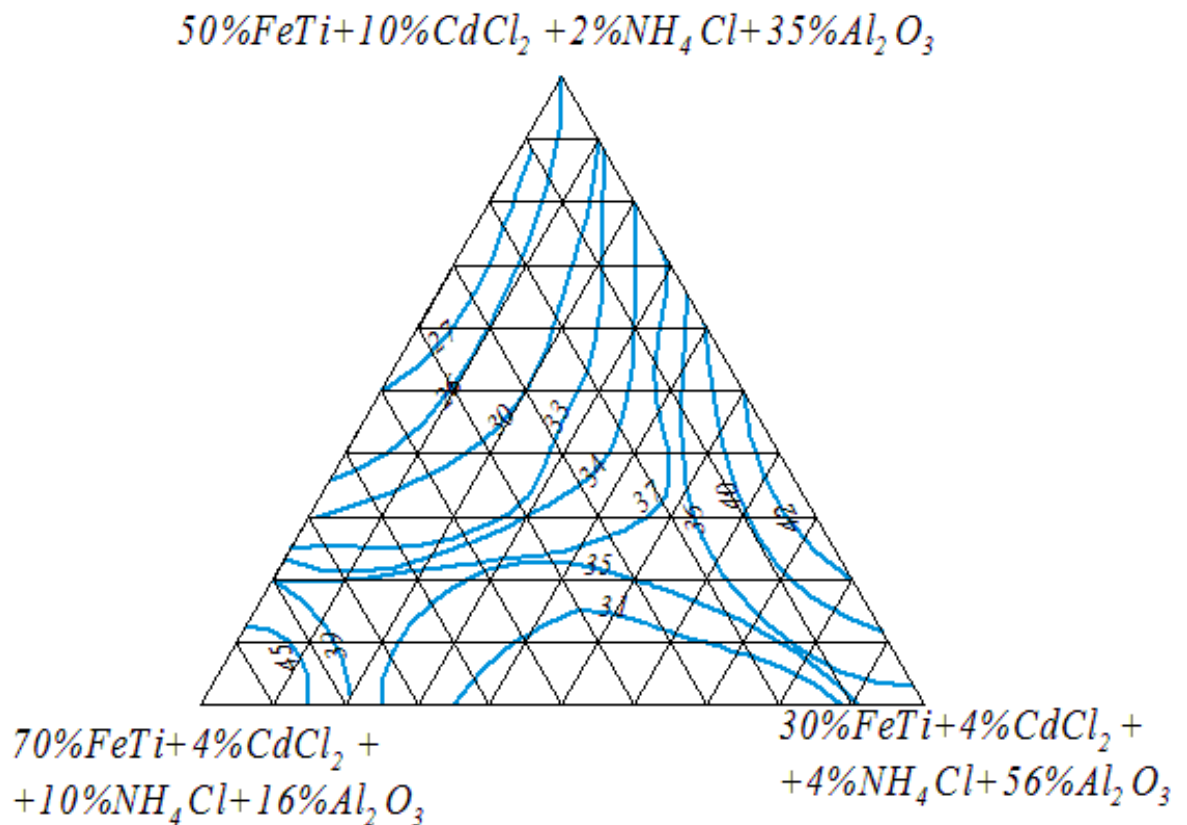


Рисунок 3.28 –Зміна швидкості окислення дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує (сталь, I група суміші) [117]

Аналіз діаграми дозволяє зробити висновок, що оптимальна кількість хлористого кадмію в суміші, яка насичує, складає 6-10%. Введення хлористого кадмію понад 10% не лише не забезпечує інтенсифікації процесу, але і погіршує якість дифузійного поверхневого шару. Зменшення кількості хлористого кадмію в суміші нижче 5% послабляє ефект його дії. Таким чином, в якості



оптимального варіанту суміші для титанування запропонований наступний склад:

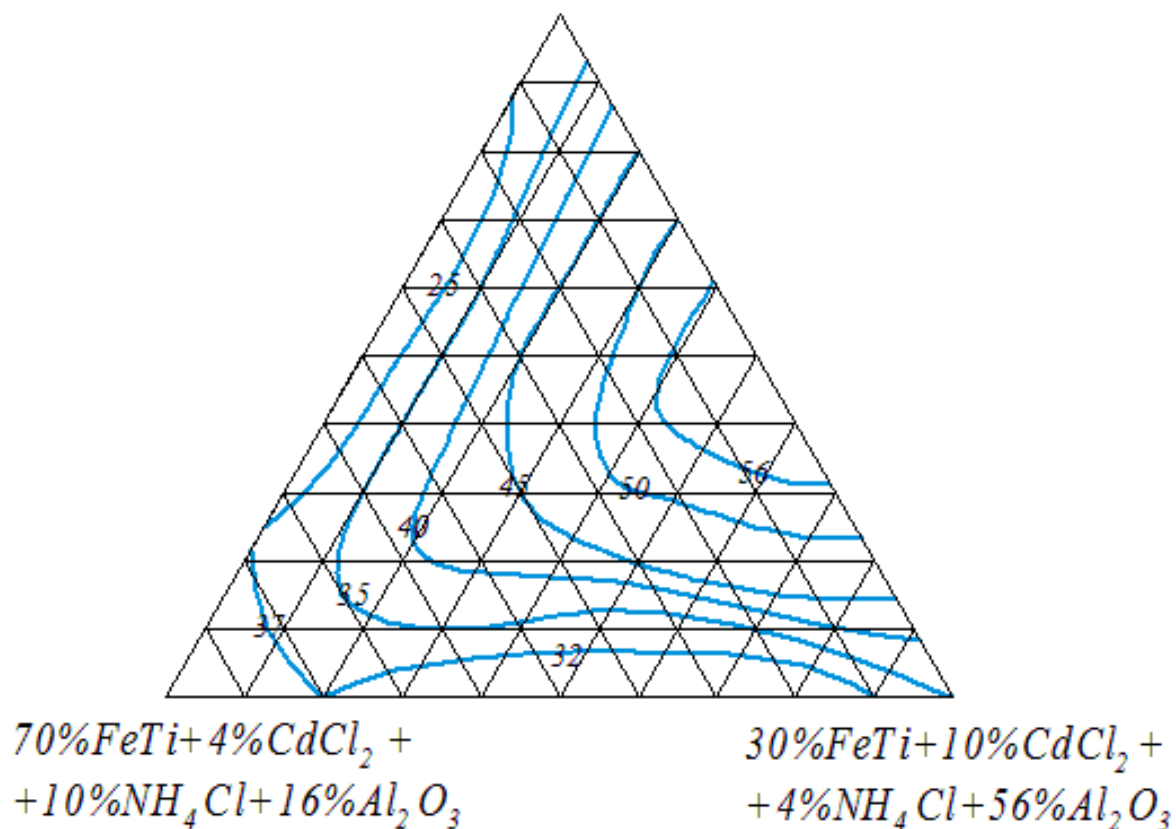
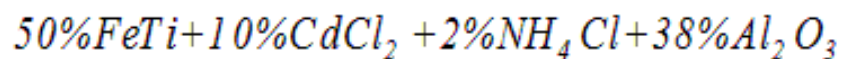
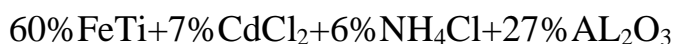
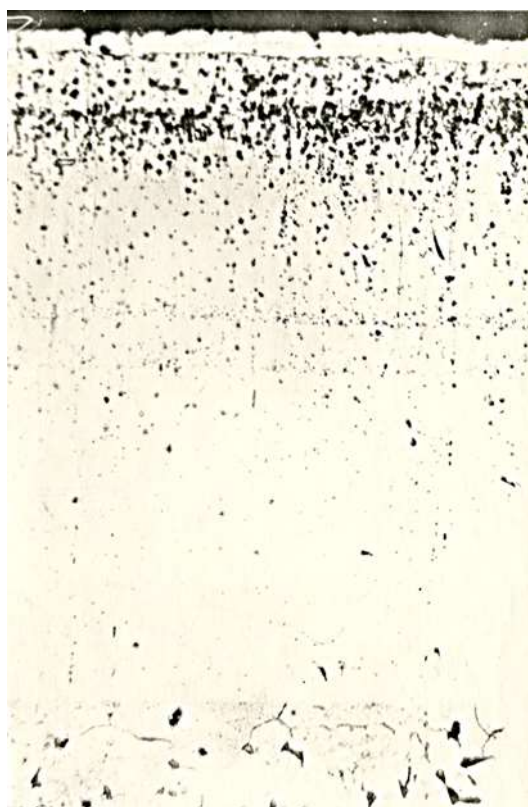


Рисунок 3.29 –Зміна швидкості окислення дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує (чавун, I група суміші)

Результати випробування дифузійного титанування в сумішах 2-ої групи, де в суміш, яка насичує, введений алюміній, приведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Залежність технологічних параметрів від складу суміші, яка насичує

Найменування суміші	Глибина поверхневого шару, мкм		Корозійна стійкість, мЛГ/м <sup>2</sup> год		Окислення 800°С, мЛГ/м <sup>2</sup> год	
	Сталь	Чавун	Сталь	Чавун	Сталь	Чавун
1. 60% FeTi+16% Al+20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4% NH <sub>4</sub> Cl	900	460	32,2	22,4	35,01	36,05
2. 60% FeTi+6% Al+32% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2% NH <sub>4</sub> Cl	617	260	88,6	23,2	42,08	42,51
3. 60% FeTi+2% Al+33% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5% NH <sub>4</sub> Cl	255	140	113,5	33,2	71,51	70,81
4. 60% FeTi+11% Al+26% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3% NH <sub>4</sub> Cl	800	386	31,2	22,2	32,20	33,28
5. 60% FeTi+9% Al+26,5% A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4,5% NH <sub>4</sub> Cl	710	300	17,7	16,9	24,61	25,31
6. 60% FeTi+4% Al+32,5% A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3,5% NH <sub>4</sub> Cl	478	198	87,9	30,3	46,04	44,51
7. 60% FeTi+8% Al+25,5% A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3,5% NH <sub>4</sub> Cl	692	290	26,5	20,7	27,31	30,81



×150

а



×150

б

а – мікроструктура після титанування суміші №5 (II група) - сталь

б – м ікроструктура після титанування суміші №5 (II група) - чавун

Рисунок 3.30 – Мікроструктури сталі та чавуну після титанування в суміші № 5

На рис. 3.31, 3.32 приведені залежності досліджуваних властивостей дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту алюмінію в суміші, яка насичує. З цих даних виходить, що зі збільшенням концентрації алюмінію в суміші, яка насичує, глибина дифузійного поверхневого шару зростає. Криві швидкості корозії та швидкості окислення носять екстремальний характер.

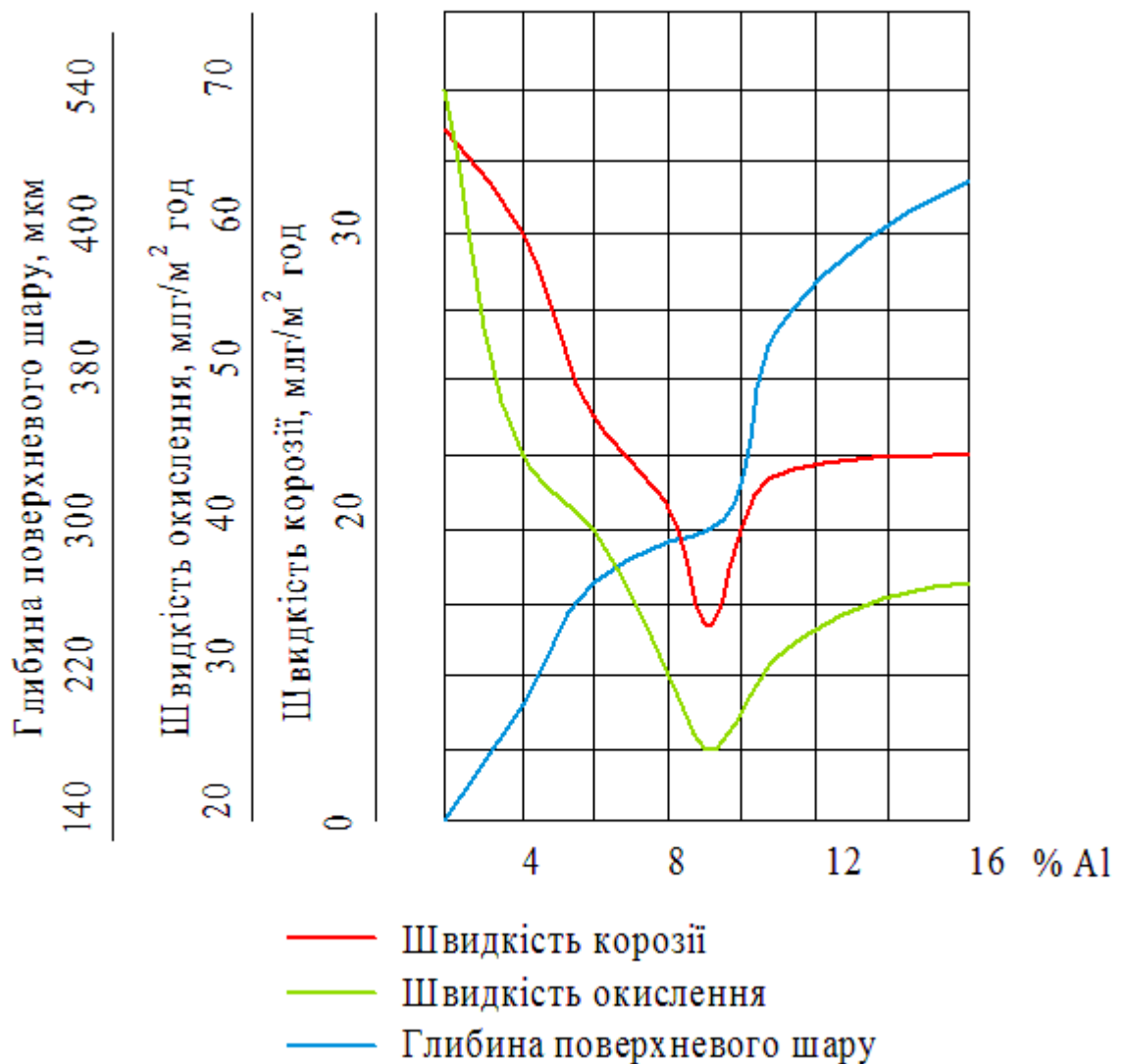


Рисунок 3.31 – Залежність властивостей дифузійного поверхневого шару від вмісту алюмінію в суміші, яка насичує (чавун)

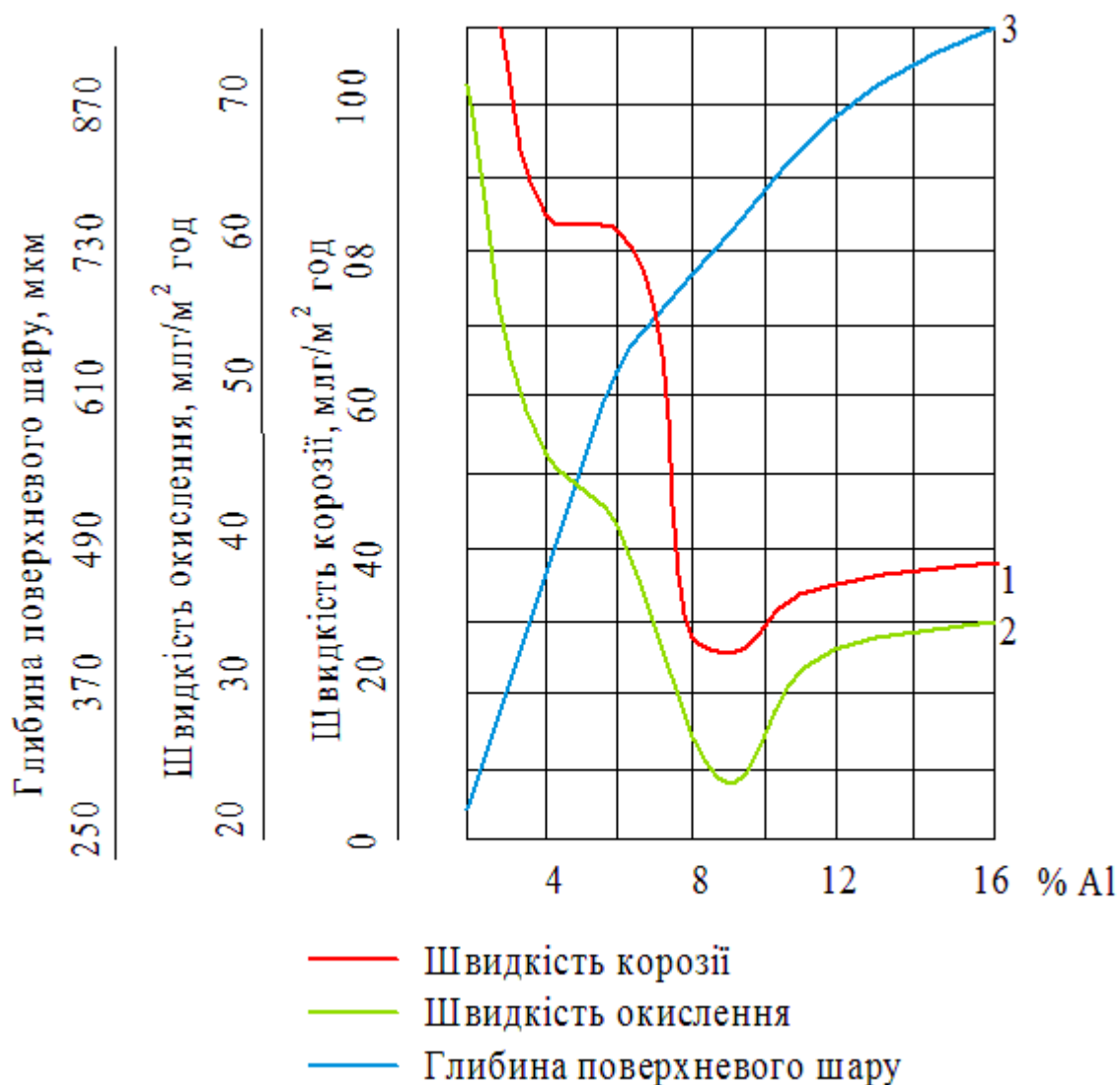


Рисунок 3.32 – Залежність властивостей дифузійного поверхневого шару від вмісту алюмінію в суміші, яка насичує (сталь)

Це говорить про те, що зі збільшенням вмісту алюмінію в суміші, яка насичує, товщина усіх дифузійних зон дифузійного поверхневого шару збільшується, однак при цьому карбідна зона втрачає сплошність і карбіди рівномірно розподіляються в зоні збагаченою вуглецем, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу (додаток А, таблиця А4, А5).

З вищесказаного можна зробити висновок, що для отримання якісного дифузійного шару, що має суцільний карбідний сплав, вміст алюмінію в суміші повинен знаходитися в межах 8-11%. Для повного аналізу була зроблена

математична обробка приведених вище даних і отримані наступні математичні моделі.

Для чавуну:

$$L = 290X_1 + 260X_2 + 140X_3 + 100X_1X_2 + 976X_1X_3 - 8X_2X_3 + 996X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^- = 22,34X_1 + 23,19X_2 + 33,15X_3 - 2,36X_1X_2 - 43,56X_1X_3 + 8,2X_2X_3 + 272,73X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^+ = 36,05X_1 + 42,51X_2 + 70,81X_3 - 24,0X_1X_2 - 112,48X_1X_3 - 48,60X_2X_3 + 42,78X_1X_2X_3$$

$$K = 3,46X_1 + 2,56X_2 + 1,96X_3 + 2,32X_1X_2 + 12,40X_1X_3 + 0,12X_2X_3 - 7,11X_1X_2X_3$$

Для сталі:

$$L = 692X_1 + 617X_2 + 255X_3 + 1706X_1X_2 - 342X_1X_3 + 168X_2X_3 + 1236X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^- = 0,322X_1 + 0,886X_2 + 1,1135X_3 - 1,168X_1X_2 + 2,206X_1X_3 - 0,526X_2X_3 + 18,855X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^+ = 35,01X_1 + 42,08X_2 + 71,51X_3 - 25,38X_1X_2 - 114,60X_1X_3 - 43,02X_2X_3 + 51,03X_1X_2X_3$$

$$K = 4,59X_1 + 4,29X_2 + 2,43X_3 + 11,60X_1X_2 + 19,48X_1X_3 + 2,68X_2X_3 + 11,31X_1X_2X_3$$

На діаграмах «склад-властивість», рис. 3.33 прямі, паралельні сторонам концентраційного трикутника відповідає однаковому відсотковому вмісту FeTi в суміші, а прямі, паралельні нижній стороні трикутника, відповідають приблизно однаковому вмісту  $Al_2O_3$  в суміші. На рис. 3.33 представлена діаграма, що характеризує зміну глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує.

Як видно, при зміщенні вздовж бісектриси лівого кута концентраційного трикутника, глибина дифузійного поверхневого шару збільшується. Це говорить про те, що при збільшенні відсоткового вмісту алюмінію в суміші, яка насичує, загальна глибина поверхневого шару зростає. Той факт, що криві обернені опуклістю вниз і симетричні відносно бісектриси лівого кута, вказує на те, що збільшення відсоткового вмісту алюмінію в суміші, яка насичує, супроводжується зміною величини карбідного поверхневого шару по кривій з максимумом.

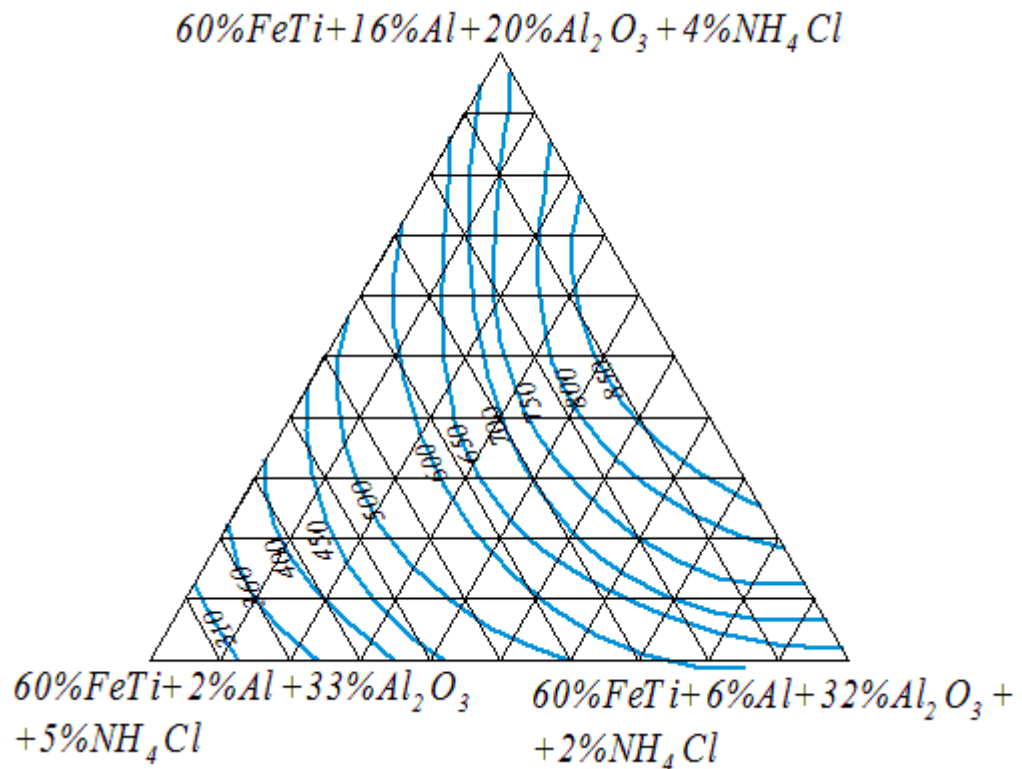


Рисунок 3.33 –Зміна глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує ( II група суміші, сталь)

Зміна корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує, представлена на рис. 3.34. Видно, що є область максимальної корозійної стійкості, що збільшується із зменшенням відсоткового вмісту алюмінію в суміші. Область мінімальних значень корозійної стійкості примикає до вершини трикутника та середини його сторони, тобто при вмісті алюмінію в суміші від 8 до 11%.

На рис. 3.35 представлена залежність швидкості окислення від складу суміші, яка насичує. Область максимального окислення примикає до основи концентраційного трикутника, що характерно для незначного утримання алюмінію в суміші, хоча і спостерігається помітне її зменшення в правому куті трикутника. Найсильніше зміна відбувається вздовж бісектриси правого кута, що супроводжується збільшенням концентрації алюмінію в суміші.

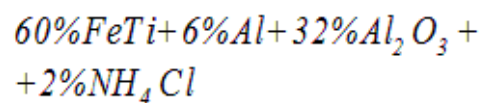
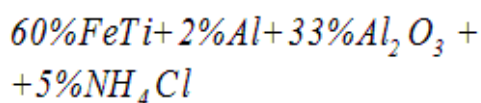
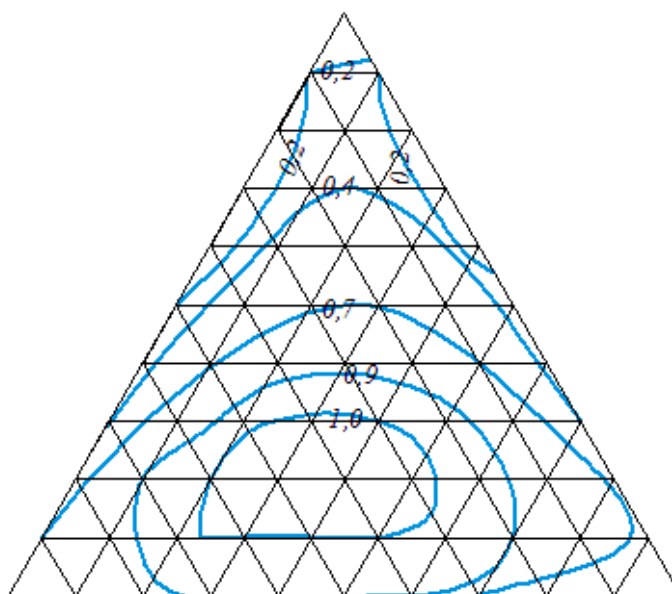
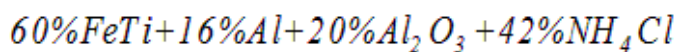


Рисунок 3.34 – Зміна схильності до корозії дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує (II -група сумішей, сталь)

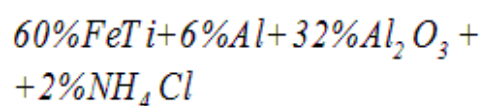
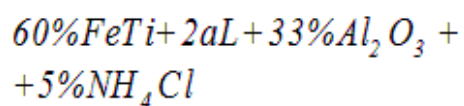
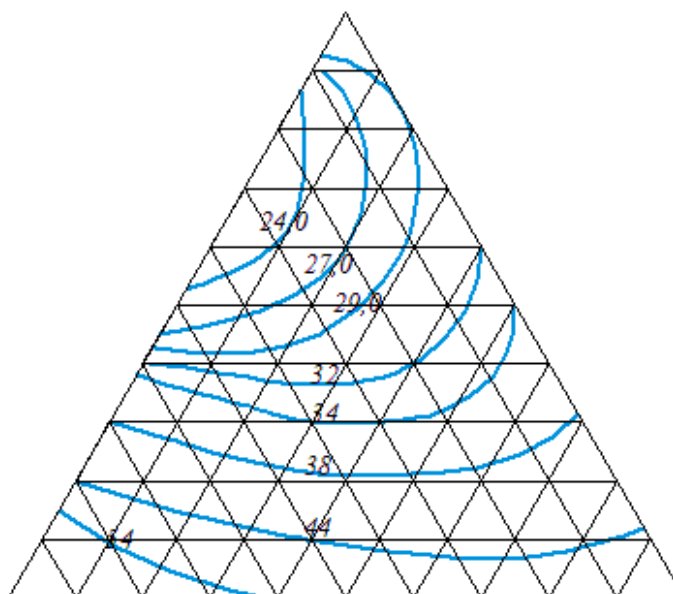
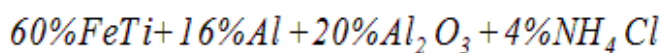


Рисунок 3.35 – Зміна швидкості окислення дифузійного поверхневого шару (II -група сумішей, сталь)

Коефіцієнт відносної зносостійкості рис. 3.36 змінюється таким чином. У області вмісту алюмінію в суміші, яка насичує, в межах 8-11% він має максимальне значення, що говорить про наявність суцільного карбідного поверхневого шару. При збільшенні вмісту алюмінію в суміші, яка насичує, зносостійкість падає (вершина та основа концентраційного трикутника). Це говорить про розчинення карбідного поверхневого шару в проміжній зоні.

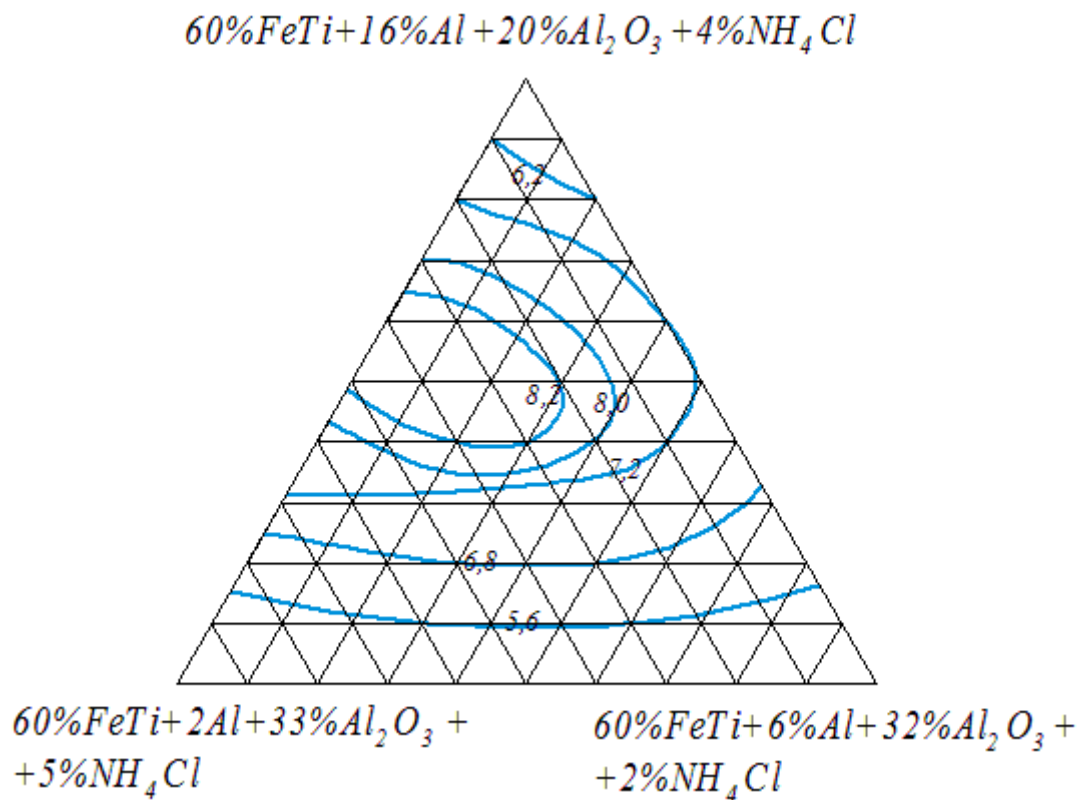


Рисунок 3.36 – Зміна коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару (II -група сумішей, сталь)

Для чавуну досліджувані вище властивості мають приблизно ту ж залежність, що для сталі.



### 3.4 Висновки до розділу 3

1. При дифузійному титануванні для підвищення корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару в суміш, яка насичує, необхідно вводити активатори  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$  у кількості 10-13%.

2. Високе значення коефіцієнта відносної зносостійкості при дифузійному титануванні може бути отримане при використанні в якості активатора  $\text{NH}_4\text{F}$ , властивість поверхневого шару практично не залежить від його відсоткового вмісту в суміші, яка насичує.

3. Введення в суміш, яка насичує, активаторів  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$ , при дифузійному титануванні в межах 4-7% забезпечує підвищення окалиностійкості дифузійного титанованого поверхневого шару.

4. Застосування активаторів  $\text{NaCl}$  та  $\text{NaF}$  при дифузійному титануванні недоцільне, оскільки при їх введенні в суміш, яка насичує, в кількості до 13 % не забезпечується отримання суцільного карбідного поверхневого шару, що є причиною погіршення його властивостей.

5. На підставі експериментальних досліджень, виконаних з використанням математичного планування експерименту розроблена нова суміш, яка насичує, для титанування сталі та чавуну, що забезпечує ефективне підвищення властивостей дифузійного шару.

6. Встановлено, що при дифузійному титануванні оптимальна кількість хлористого кадмію в суміші, яка насичує, складає 6...10%.

7. При дифузійному титануванні введення алюмінію в реакційну суміш у кількості 8,3...9,1% забезпечує отримання якісного дифузійного шару, що має суцільний карбідний шар, подальше збільшення відсоткового вмісту алюмінію в суміші, яка насичує, призводить до розчинення карбідної зони в дифузійному поверхневому шарі.

8. Корозійна стійкість дифузійного поверхневого шару підвищується при введення в суміш, яка насичує, алюмінію у кількості 9%.

## РОЗДІЛ 4

### ВПЛИВ СКЛАДУ СУМІШІ, ЯКА НАСИЧУЄ, НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ДИФУЗІЙНОГО ХРОМОВАНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ НА СІРОМУ ЧАВУНІ

#### 4.1 Фазовий склад і структура хромованого поверхневого шару

Авторами [16, 20, 21, 27, 56] встановлено значне зменшення глибини дифузійного поверхневого шару на сталях зі збільшенням в них вмісту вуглецю при насиченні карбідоутворювальними елементами. Уповільнення дифузії пояснюється тим, що вуглець зв'язується в поверхневому шарі з цими елементами у відповідні карбіди. Утворення в дифузійному поверхневому шарі карбідів веде до різкого збіднення вуглецем твердого розчину, що зумовлює безперервну інтенсивну дифузію вуглецю з серцевини до поверхні сталі назустріч дифундуєму елементу. Карбідоутворювальні елементи збільшують, а некарбідоутворювальні (Ni та ін.) зменшують загальну концентрацію вуглецю в поверхневому шарі. Елементи, що не утворюють карбідів, збільшують глибину поверхневого шару.

У сірому чавуні, як відомо, є присутнім «вільний вуглець» у вигляді графіту. При насиченні хромом, який володіє високою спорідненістю, до атома вуглецю, відбувається утворення карбідів. Крім того, хром збільшує протяжність  $\gamma$  - області при підвищеному вмісті вуглецю. Перша обставина сприяє утворенню суцільного поверхневого шару карбіду хрому, через який хром дифундує дуже повільно; друге - призводить до збільшення розчинності хрому в  $\gamma$ -фазі, швидкість дифузії хрому в якій значно менше, чим в  $\alpha$ -фазі. Очевидно, активізувати дифузію хрому в матеріал, який насичує, можливо за рахунок підбору відповідного активатора та зміни його відсоткового вмісту в суміші, яка насичує.

Проведені дослідження показали (таблиця 4.1, 4.2), що при використанні різних активаторів найбільшу швидкість хромування забезпечує введення до складу суміші, яка насичує активаторів  $\text{NH}_4\text{Cl}$  або  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Таблиця 4.1 - Залежність властивостей дифузійного хромованого поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [119]

Найменування суміші	Активатор							
	$\text{NH}_4\text{Cl}$				$\text{NH}_4\text{F}$			
	глибина поверхневого шару, мкм	корозійна стійкість, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	окислення 800°C, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	відносна зносостійкість, К	глибина поверхневого шару, мкм	корозійна стійкість, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	окислення 800°C, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	відносна зносостійкість, К
1. 79%FeCr +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1% Ak	120	127	74	5,36	50	134	129	8,03
2. 67%FeCr +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +13% Ak	140	15	40,3	21,2	110	53	105	15,03
3. 73%FeCr +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +7% Ak	100	111	80,3	1,9	76	112	150,4	1,4
4. 76%FeCr +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4% Ak	150	122	31	7,6	150	132	97	2,86
5. 70%FeCr +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10% Ak	100	19	65,2	18,21	125	93	105	12,02

Таблиця 4.2 – Залежність властивостей дифузійного хромованого поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [119]

Найменування суміші	Активатор							
	NaCl				NaF			
	глибина поверхневого шару, мкм	корозійна стійкість, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	окислення 800°C, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	відносна зносостійкість, К	глибина поверхневого шару, мкм	корозійна стійкість, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	окислення 800°C, мЛГ/м <sup>2</sup> ГОД	відносна зносостійкість, К
1. 79%FeCr +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1% Ak	30	136	200,5	2,05	30	166	201,6	1,7
2. 67%FeCr +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +13% Ak	100	82	149,9	13,31	90	98	154	10,5
3. 73%FeCr +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +7% Ak	50	122	202	1,3	50	125	258	1,1
4. 76%FeCr +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4% Ak	100	130	146,9	5,13	100	144	154	3,17
5. 70%FeCr +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10% Ak	60	87	184	11,07	60	113	194	8,07

Фазовий рентгенівський аналіз показав (додаток А, таблиця А6), що отримані шари на чавуні складаються з карбідів хрому  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  та  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Карбідна

зона з'являється при вмісті активаторів, що перевищують 7%. Цікаво відмітити, що і максимальна глибина дифузійного поверхневого шару (загальна), відповідає вмісту активаторів суміші, яка насичує, приблизно 4% (рис. 4.1, 4.2).



×150

Рисунок 4.1 – Мікроструктура чавуну після дифузійного хромування в суміші з 4%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [119]



×150

Рисунок 4.2 – Мікроструктура чавуну після дифузійного хромування в суміші з 4%  $\text{NH}_4\text{F}$  [119]

При використанні сумішей, в яких в якості активаторів служать солі NaF та NaCl, глибина дифузійного поверхневого шару збільшується з підвищенням відсоткового вмісту цих солей, однак суцільний карбідний сплав при цьому (рис. 4.3, 4.4) не утворюється.



×150

Рисунок 4.3 – Мікроструктура чавуну після дифузійного хромування в суміші з 4% NaCl [119]



×150

Рисунок 4.4 – Мікроструктура чавуну після дифузійного хромування в суміші з 4% NaF [119]

При використанні в якості активаторів  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$  спостерігається помітний ріст карбідної зони, аж до вмісту 10-13% активатора в суміші, яка насичує (рис. 4.5, 4.6), що не спостерігається при використанні активаторів  $\text{NaCl}$  та  $\text{NaF}$  (рис. 4.7, 4.8).



×150

Рисунок 4.5 – Мікроструктура чавуну після дифузійного хромування в суміші з 13%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [119]



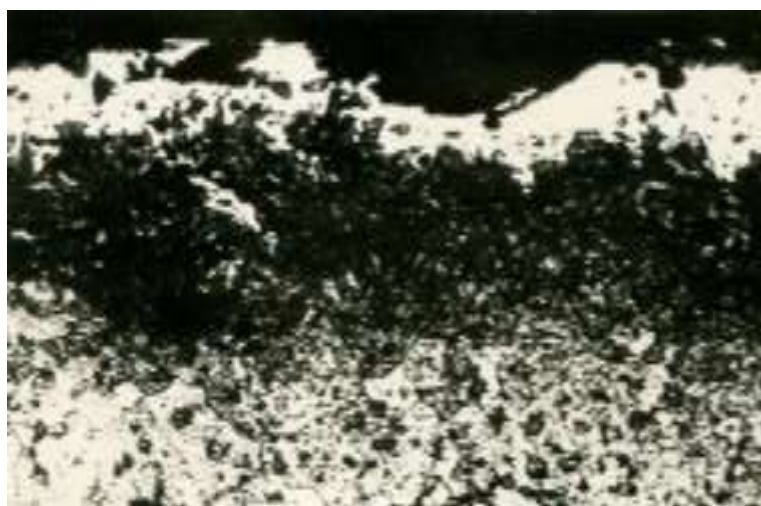
×150

Рисунок 4.6 – Мікроструктура чавуну після дифузійного хромування в суміші з 13%  $\text{NH}_4\text{F}$  [119]



×150

Рисунок 4.7 – Мікроструктура чавуну після дифузійного хромування в суміші з 13% NaCl [119]



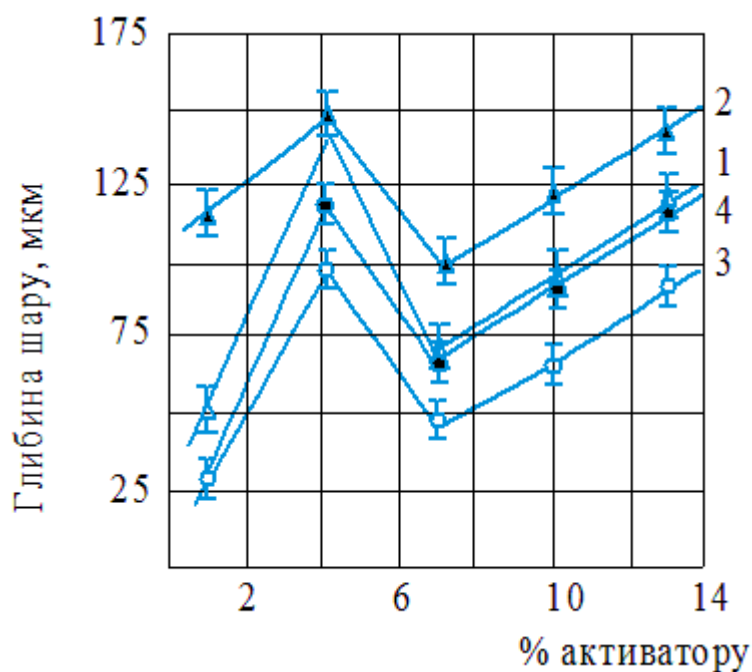
×150

Рисунок 4.8 – Мікроструктура чавуну після дифузійного хромування в суміші з 13% NaF [119]

Автори [16, 20, 21, 118] вважають, що процес формування карбідної зони на чавуні йде за рахунок дифузії атомів вуглецю з підкладок у бік шару. Отже, фронтом реакції утворення карбідів є зовнішня поверхня виробу, що

підтверджується утворенням проміжної зони з перлітною структурою (рис. 4.5). Проміжна зона, як можна бачити, залежить від відсоткового вмісту активуючих добавок в суміші, яка насичує.

На рис. 4.9 приведений графік залежності глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує, де показано, що при вмісті досліджуваних активаторів в суміші від 4 до 7 % спостерігається падіння загальної глибини дифузійного поверхневого шару. Це можна пояснити настанням рівноважного стану в суміші, яка насичує. Потім, з підвищенням відсоткового вмісту активатора, глибина дифузійного поверхневого шару зростає.



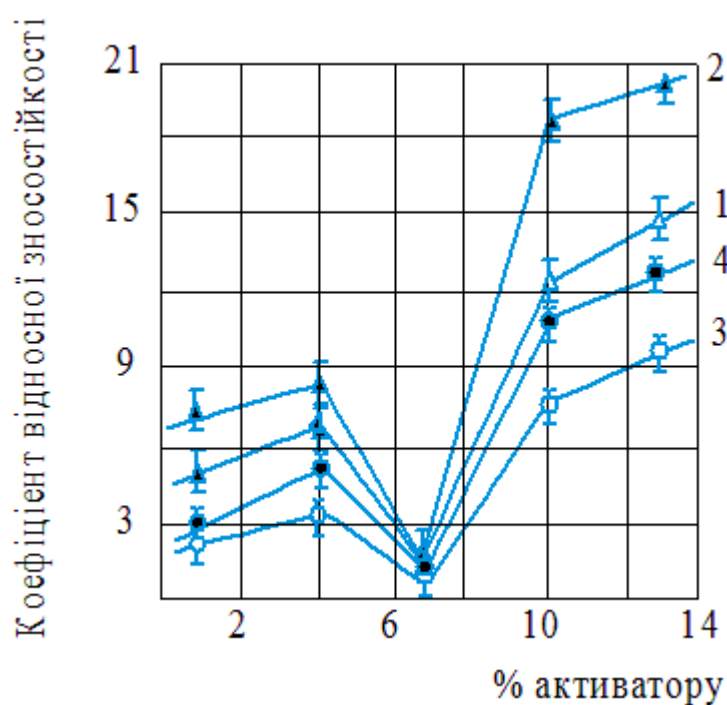
1 – фтористий амоній; 2 – хлористий амоній;  
3 – фтористий натрій; 4 – хлористий натрій.

Рисунок 4.9 –Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші [119]



## 4.2 Властивості хромованого поверхневого шару

Дослідження показали, що коефіцієнт відносної зносостійкості сірого чавуну після дифузійного хромування знаходиться в прямій залежності від глибини дифузійного поверхневого шару (рис. 4.10).



1 – фтористий амоній; 2 – хлористий амоній;  
3 – фтористий натрій; 4 – хлористий натрій.

Рисунок 4.10 – Залежність коефіцієнту відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші [119]

Корозійна стійкість шару зі збільшенням товщини карбідної зони також збільшується (рис. 4.11).

В той же час жаростійкість зі збільшенням відсоткового вмісту активатора різко зменшується. Це вказує на те, що фазовий склад і морфологія структури поверхневого шару робить істотний вплив на процеси окислення (рис. 4.12).

Обробка приведених вище результатів відповідно до методики симплексно-градчастого планування експерименту дозволила отримати математичні моделі виду:

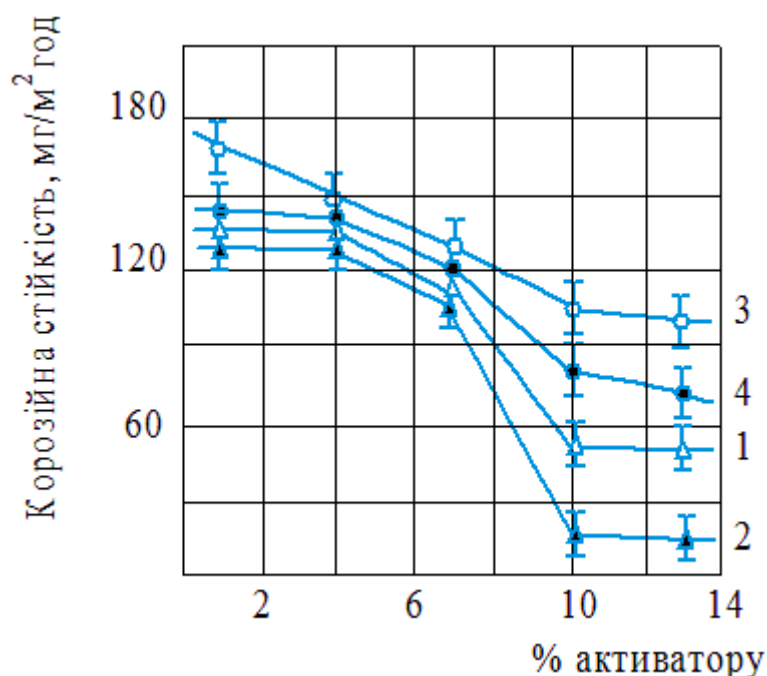
Для сумішей з  $\text{NH}_4\text{Cl}$

$$L = 120X_1 + 140X_2 + 100X_3 - 120X_1X_2 + 160X_1X_3 + 20X_2X_3 - 720X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^- = 12,73X_1 + 1,51X_2 + 11,09X_3 + 15,88X_1X_2 + 1,32X_1X_3 - 18,11X_2X_3 + 74,22X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^+ = 7,4X_1 + 4,03X_2 + 8,03X_3 + 9,26X_1X_2 - 18,46X_1X_3 - 6,52X_2X_3 + 88X_1X_2X_3$$

$$K = 5,36X_1 + 21,2X_2 + 1,9X_3 - 45,32X_1X_2 + 15,28X_1X_3 + 27X_2X_3 - 196,92X_1X_2X_3$$



1 – фтористий амоній; 2 – хлористий амоній;

3 – фтористий натрій; 4 – хлористий натрій.

Рисунок 4.11 – Залежність корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші [119]

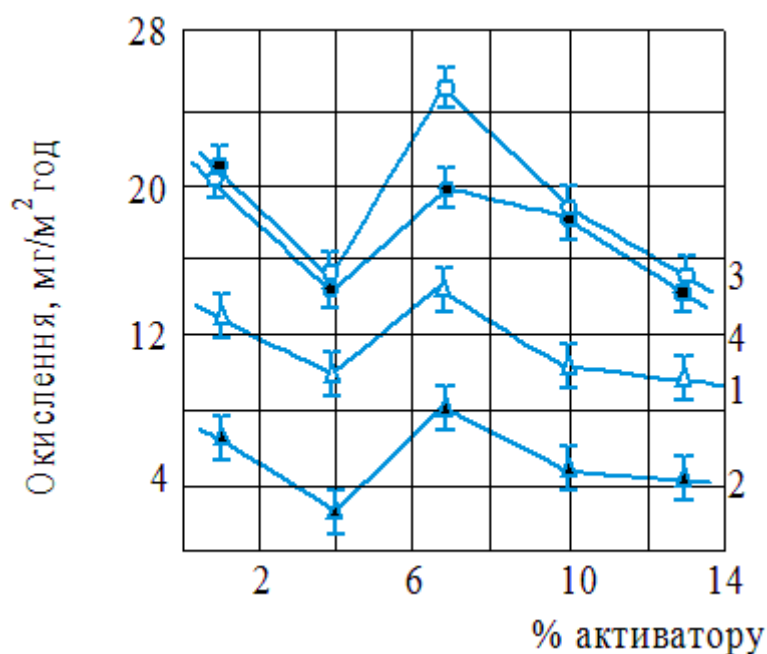
Для сумішей з  $\text{NH}_4\text{F}$

$$L = 50X_1 + 115X_2 + 70X_3 - 50X_1X_2 + 360X_1X_3 + 30X_2X_3 - 1245X_1X_2X_3$$

$$K^-_{\text{вага}} = 13,37X_1 + 5,3X_2 + 11,14X_3 + 7,20X_1X_2 + 5,38X_1X_3 - 9,78X_2X_3 + 24X_1X_2X_3$$

$$K^+_{\text{вага}} = 12,9X_1 + 10,5X_2 + 15,04X_3 + 13,36X_1X_2 + 17,08X_1X_3 - 6,84X_2X_3 + 91,8X_1X_2X_3$$

$$K = 8,03X_1 + 15,03X_2 + 1,4X_3 - 40,52X_1X_2 + 95,54X_1X_3 + 16,74X_2X_3 - 397X_1X_2X_3$$



1 – фтористий амоній; 2 – хлористий амоній;  
3 – фтористий натрій; 4 – хлористий натрій.

Рисунок 4.12 – Залежність окислення дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші [119]

Для сумішей з  $\text{NaCl}$

$$L = 30X_1 + 120X_2 + 70X_3 - 20X_1X_2 + 280X_1X_3 + 20X_2X_3 - 930X_1X_2X_3$$

$$K^-_{\text{вага}} = 13,56X_1 + 8,7X_2 + 12,23X_3 + 4,4X_1X_2 + 1,34X_1X_3 - 13,06X_2X_3 + 41,76X_1X_2X_3$$

$$K^+_{\text{вага}} = 20,05X_1 + 14,99X_2 + 20,2X_3 + 10,72X_1X_2 - 21,74X_1X_3 + 7,22X_2X_3 + 59,24X_1X_2X_3$$

$$K = 2,05X_1 + 13,31X_2 + 1,3X_3 - 25,52X_1X_2 + 13,82X_1X_3 + 15,06X_2X_3 - 124,9X_1X_2X_3$$

Для сумішей з NaF

$$L = 30X_1 + 90X_2 + 50X_3 - 40X_1X_2 + 240X_1X_3 - 80X_2X_3 - 540X_1X_2X_3$$

$$K^-_{\text{вага}} = 16,67X_1 + 9,8X_2 + 12,48X_3 + 3,02X_1X_2 - 0,54X_1X_3 + 0,69X_2X_3 - 4,83X_1X_2X_3$$

$$K^+_{\text{вага}} = 20,16X_1 + 13,4X_2 + 25,8X_3 + 36,08X_1X_2 - 38,32X_1X_3 - 0,8X_2X_3 + 171,74X_1X_2X_3$$

$$K = 1,7X_1 + 10,5X_2 + 1,1X_3 - 20X_1X_2 + 7,08X_1X_3 + 9,08X_2X_3 - 78,48X_1X_2X_3$$

Діаграми «властивість-склад», побудовані на підставі цих моделей, відображають залежність показників властивостей досліджуваного матеріалу від складу суміші, яка насичує. На приведених нижче діаграмах прямі, паралельні сторонам концентраційного трикутника, відповідають постійному відсотковому вмісту  $Al_2O_3$  в дослідній суміші.

На рис. 4.13 приведена діаграма для глибини дифузійного поверхневого шару. Як бачимо, мінімальні значення знаходяться приблизно в середині трикутника та ця область примикає до середини його правої сторони, що відповідає 7%  $NH_4Cl$ . Зі збільшенням або зменшенням вмісту активатора глибина поверхневого шару зростає, що відповідає області правого кута та лівої сторони трикутника.

Залежність корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора характеризується діаграмою представленою на рис. 4.14. Видно, що в області концентрації активатора 1-4% спостерігається найгірша корозійна стійкість (вершина трикутника). При зміщенні до правого кута та основи трикутника корозійна стійкість дифузійного поверхневого шару збільшується, що говорить про утворення суцільного карбідного поверхневого шару.

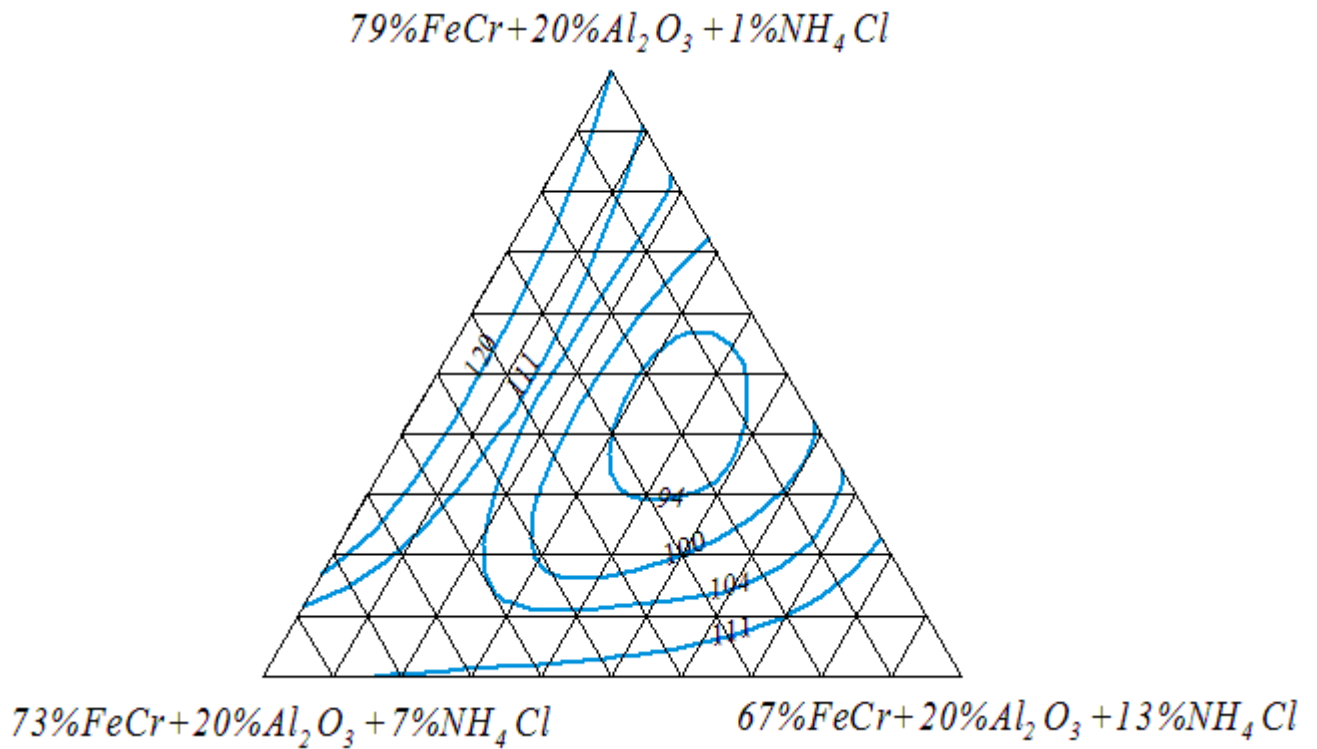


Рисунок 4.13 – Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує

На рис. 4.15 представлена залежність швидкості окислення дифузійного поверхневого шару на сірому чавуні від складу суміші, яка насичує. З діаграми виходить, що найбільша швидкість окислення відповідає вмісту 4-7%  $NH_4Cl$  в суміші, яка насичує. Збільшення вмісту  $NH_4Cl$  (правий кут трикутника) і зменшення вмісту  $NH_4Cl$  (ліва сторона трикутника) веде до зменшення швидкості окислення. Це говорить про те, що вона знаходиться в прямій залежності від глибини дифузійного поверхневого шару, про що було сказано вище.

Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує, рис. 4.16, говорить про те, що максимальна зносостійкість, відповідає утворенню суцільної карбідної зони, що утворюється при максимальному вмісті активатора  $NH_4Cl$  (правий кут трикутника).

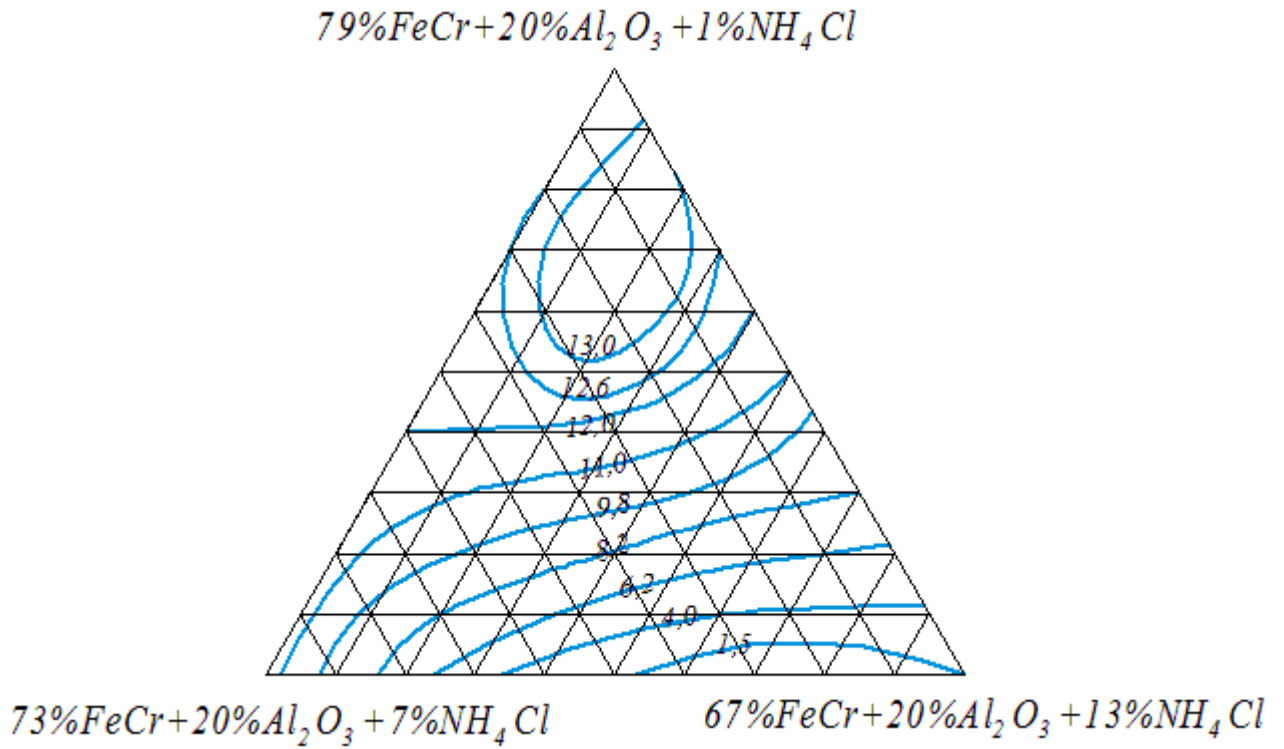


Рисунок 4.14 –Залежність корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує

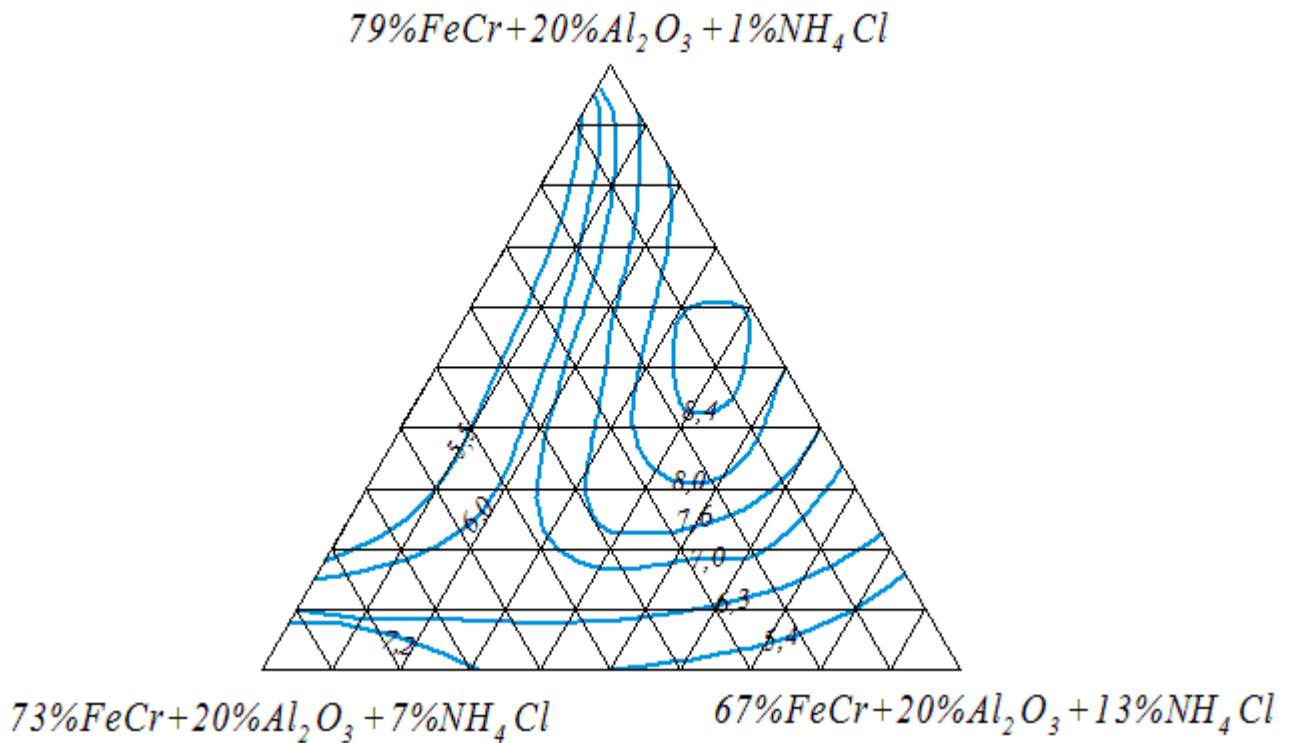


Рисунок 4.15 –Залежність окислення дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує

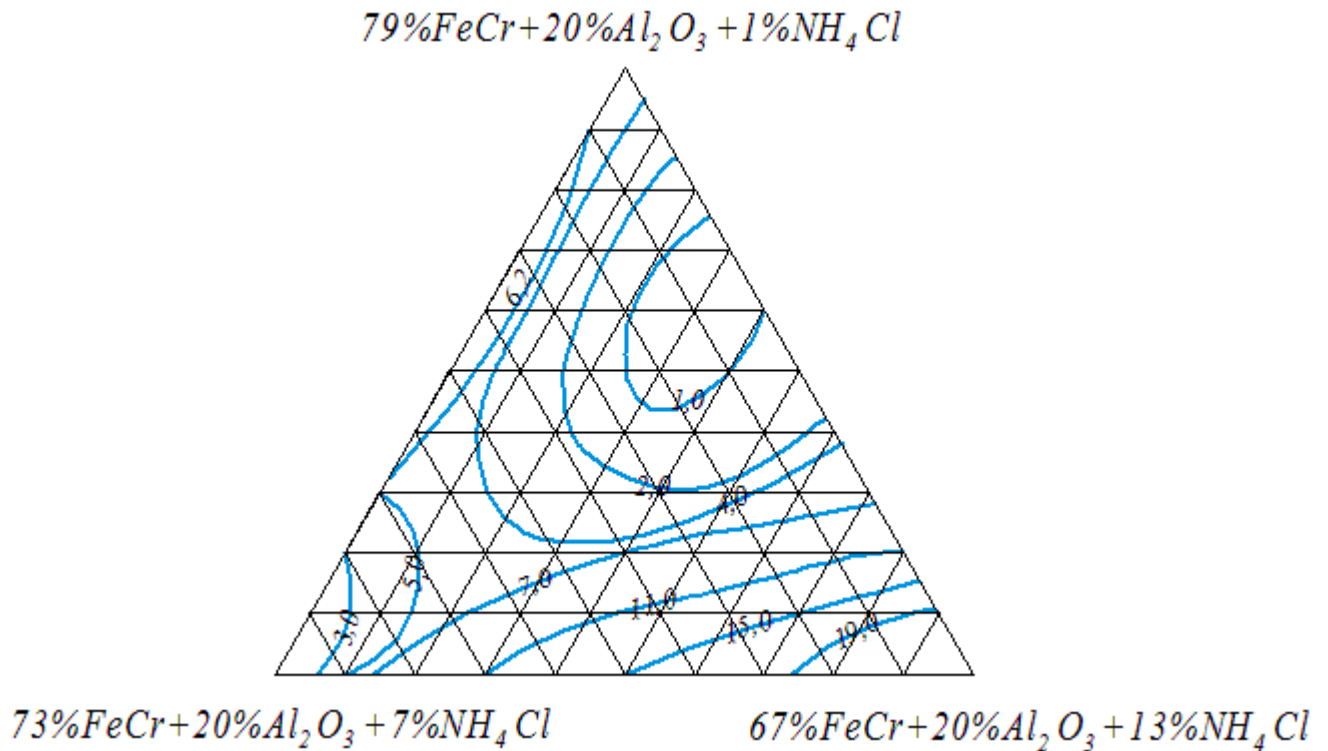


Рисунок 4.16 –Залежність коефіцієнту відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує

Аналіз діаграм для активатора  $NH_4F$  має аналогічну залежність, що і для активатора  $NH_4Cl$  (рис. 4.13-4.16).

Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту  $NaCl$  в суміші, яка насичує, представлена на рис. 4.17. Як бачимо на концентраційному трикутнику спостерігаються як би дві зони. Зі збільшенням відсоткового вмісту активатора збільшується глибина дифузійного поверхневого шару (тобто карбідна зона), права сторона трикутника. І від 4 до 7 % активатора спостерігається збільшення проміжної зони, ліва сторона трикутника.

Як видно з рис. 4.18, де представлена залежність швидкості корозії від відсоткового вмісту активатора  $NaCl$  в суміші, яка насичує, криві обернені опуклістю вниз і до правого кута трикутника. Це означає, що при збільшенні

відсоткового вмісту активатора корозійна стійкість покращується по кривій з максимумом.

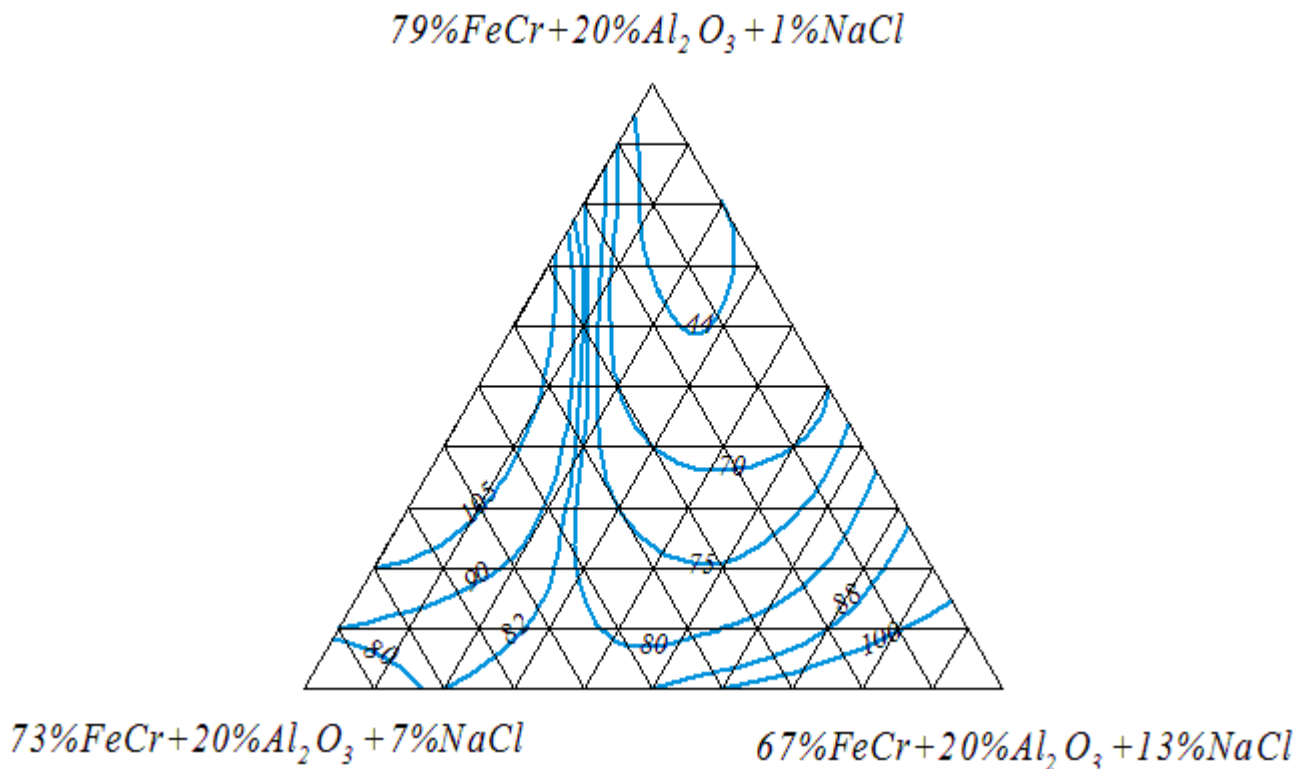


Рисунок 4.17 – Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [119]

На рис. 4.19 діаграма залежності швидкості окислення від вмісту NaCl в суміші, яка насичує. Як видно, при зміщенні вздовж бісектриси правого кута трикутника маємо максимум, це означає, що зменшення швидкості окислення також описується кривою з максимумом і залежить від відсоткового вмісту активатора в суміші, яка насичує.

Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від вмісту NaCl представлена на рис. 4.20. Видно, що ця діаграма схожа з діаграмою, що характеризує залежність зносостійкості від вмісту  $NH_4Cl$  в суміші (рис. 4.16.).



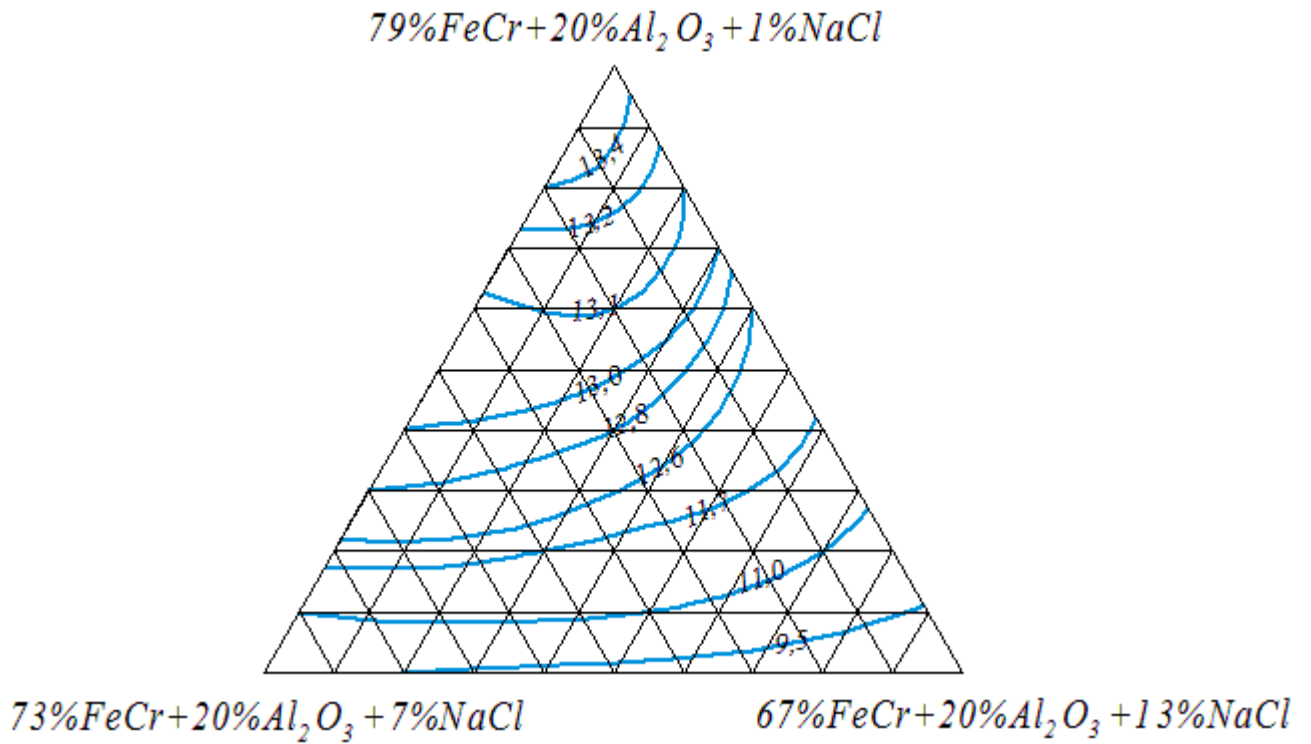


Рисунок 4.18 –Залежність корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [119]

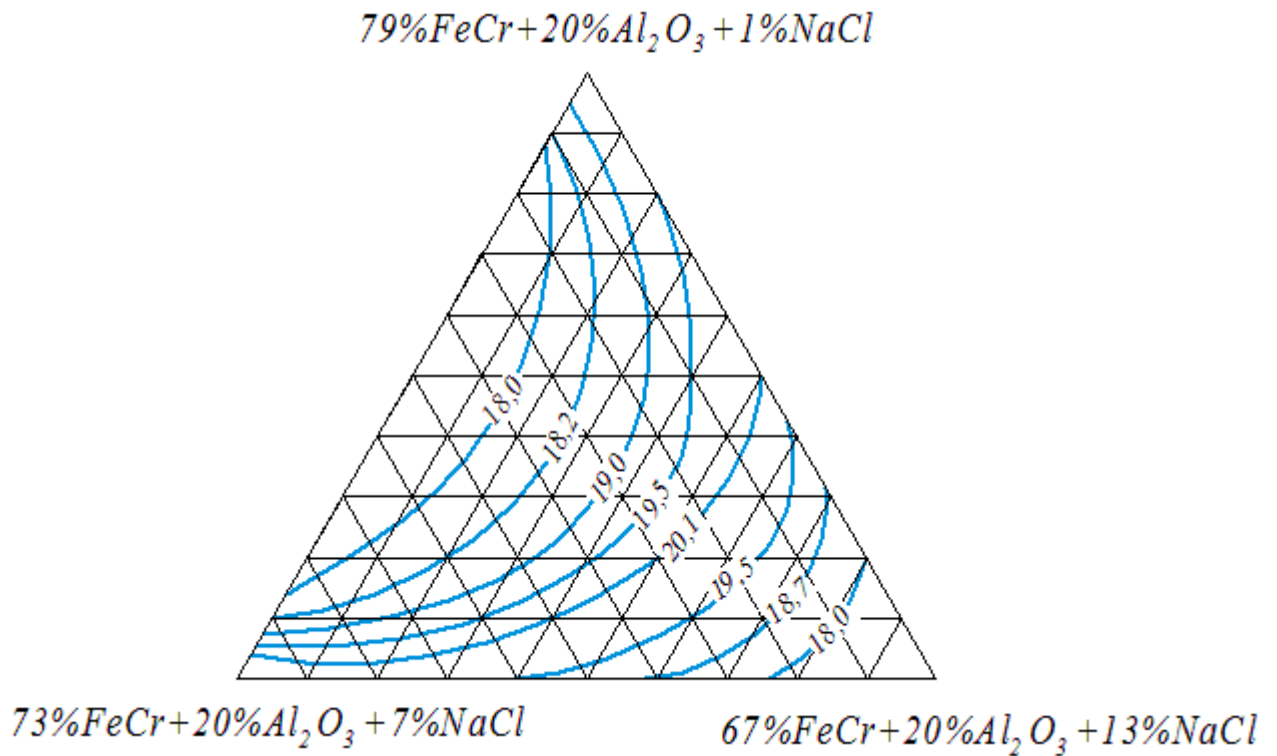


Рисунок 4.19 Залежність окислення дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [119]

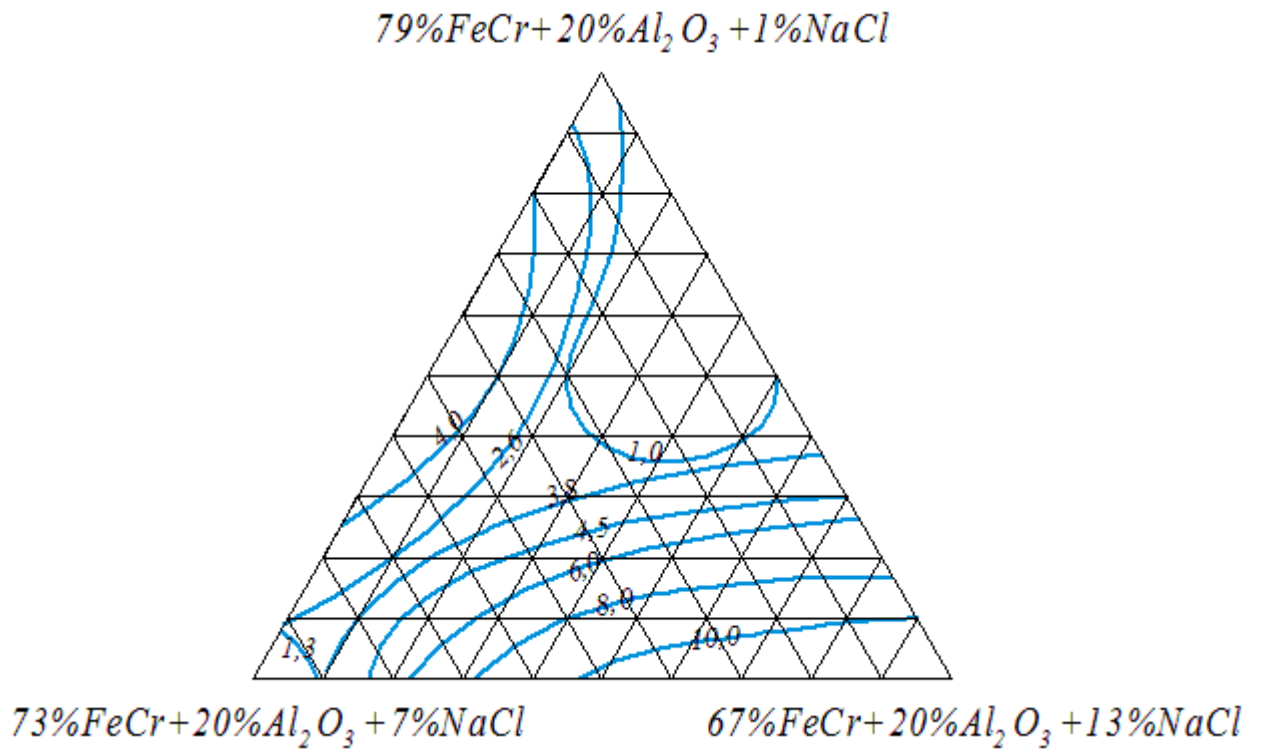


Рисунок 4.20 –Залежність коефіцієнту відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [119]

Аналогічна залежність досліджуваних характеристик дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші, яка насичує, отримана при використанні в якості активатора NaF.

Аналіз діаграм говорить про важливу роль активаторів в процесі дифузійного хромування. Вони сприяють утворенню активних атомів хрому, що забезпечує утворення суцільного карбідного шару. За отриманими даними можна зробити висновок, що для дифузійного хромування деталей з сірого чавуну доцільно застосовувати в якості активаторів  $NH_4Cl$  та  $NH_4F$ , при вмісті в суміші, яка насичує, у кількості 8-12 %.

### 4.3 Вплив додаткових компонентів суміші, яка насичує, на структуру та властивості хромованого поверхневого шару

При одночасному насиченні поверхневого шару декількома елементами властивості його залежать від багатьох чинників і, передусім, від вмісту цих компонентів в суміші, яка насичує, температури та тривалості процесу.

Дослідження показали, що при постійній температурі та тривалості процесу мікроструктура, глибина дифузійного поверхневого шару та вміст елементів в поверхневому шарі суттєво змінюються від вмісту елементів в суміші, яка насичує. З метою визначення оптимальних меж вмісту  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та  $\text{FeMn}$  в суміші, яка насичує, на основні параметри дифузійного поверхневого шару виконані ряд експериментів по хромуванню сталей та чавунів в сумішах, що містять компоненти в наступних кількостях  $\text{FeCr}$  - 48-50%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0-30%,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 5%,  $\text{FeMn}$  - 0-7%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 10-45%

Встановлено, що при насиченні в таких сумішах збільшення тривалості насичення більше 6 годин, так само як збільшення температури вище  $1000^\circ\text{C}$ , призводить до погіршення зовнішнього вигляду дифузійних шарів. Колір змінюється до темнішого, місцями спостерігається налипання компонентів суміші, погіршується суцільність дифузійних шарів.

При підготовці сумішей склад їх варіювали за рахунок зміни вмісту окислу хрому, окислу алюмінію та феромарганцю відповідно до плану-матриці математичного моделювання експерименту.

Мікроструктури хромованої сталі та чавуну наведені на рис. 4.21, 4.22.

Результати випробувань властивостей дифузійного поверхневого шару наведені в табл. 4.3, а результати рентгеноструктурного аналізу в додатку А табл. 7.

Як видно з рис. 4.21, 4.22 і табл. 4.3 на сталі та чавуні утворюється дифузійний поверхневий шар, який містить, разом з  $\alpha$  - твердим розчином хрому в залізі карбіди. Порівняння інтенсивності ліній з табличними даними

показує, що в основному дифузійному поверхневому шарі виявляється карбід  $Cr_{23}C_6$ .



Рисунок 4.21 – Мікроструктура хромованої сталі, суміш №6



Рисунок 4.22 – Мікроструктура хромованого сірого чавуну, суміш №6

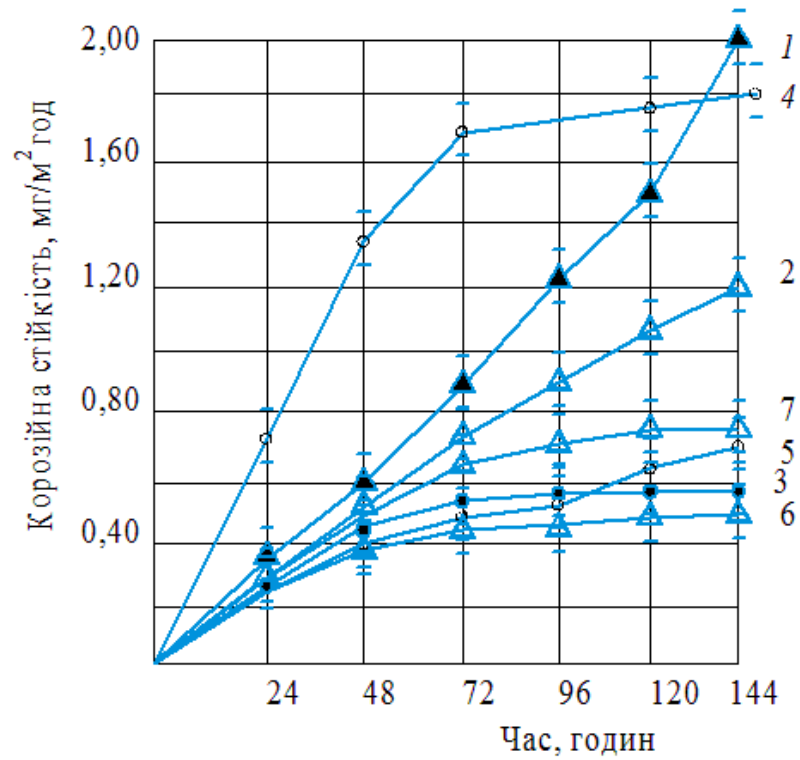
Таблиця 4.3 – Залежність технологічних параметрів від складу суміші, яка насичує

Найменування суміші	Глибина поверхневого шару, мкм		Корозійна стійкість, мкг/м <sup>2</sup> год		Окислення мкг/м <sup>2</sup> год		Коеф. відносної зносостійкості	
	Сталь	Чавун	Сталь	Чавун	Сталь	Чавун	Сталь	Чавун
1. 50%Fe Cr +45%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%NH <sub>4</sub> Cl	151	280	134	127	42,87	17,43	1,1	5,12
2.50%FeCr+15%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%NH <sub>4</sub> Cl+30%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165	410	92	79	29,7	10,68	1,24	7,16
3.48%FeCr+10%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%NH <sub>4</sub> Cl+30%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +7%FeMn	194	560	43	39	13,18	7,31	20,83	37,73
4.50%FeCr+30%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%NH <sub>4</sub> Cl +15%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	163	380	131	96	30,13	13,68	1,54	7,81
5.49%FeCr+27,5%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%NH <sub>4</sub> Cl+15%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3,5%FeMn	190	500	54	48	15,62	6,73	8,92	17,7
6.49%FeCr+12,5%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%NH <sub>4</sub> Cl+30%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3,5%FeMn	207	600	34	23	6,07	3,12	21,5	40,16
7.49%FeCr+23,3%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5%NH <sub>4</sub> Cl+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2,4%FeMn	184	420	549	75	18,87	10,62	3,21	12,54

Карбідний шар складається з карбідів двох типів Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> на поверхні та Cr<sub>7</sub>C<sub>6</sub> - ближче до серцевини. Обидва ці карбіди у шарі представляють суцільну зону. Розділити карбідний сплав за типом карбіду можливо лише шляхом травлення реактивом Гросбека, який витравлює межу між двома карбідами, що видно на рис. 4.22.

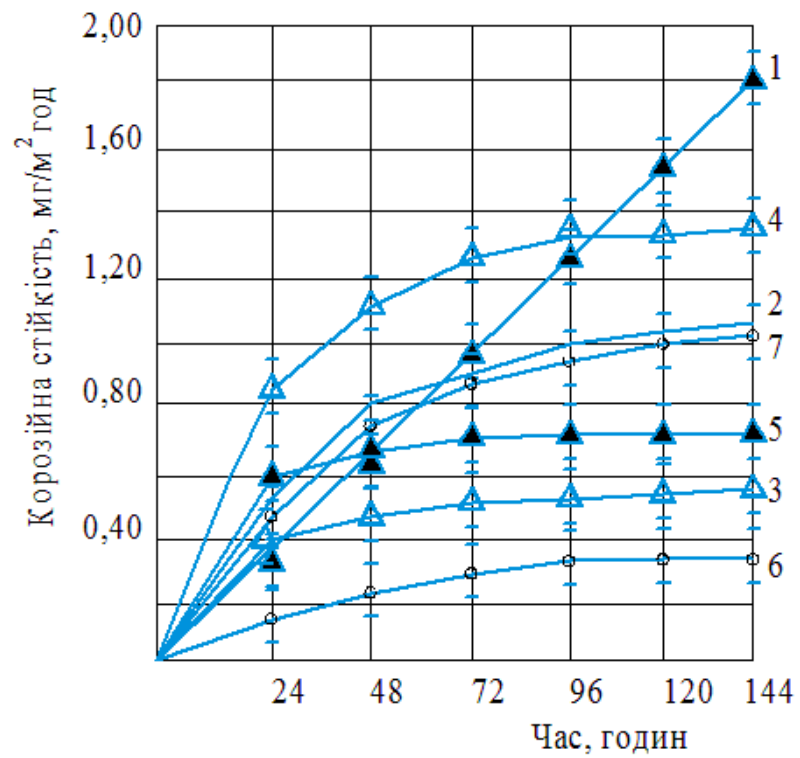
Кінетика корозійного руйнування приведена на рис. 4.23, 4.24, а швидкості окислення на рис. 4.25.

З аналізу отриманих даних можна зробити висновок, що корозійна стійкість дифузійного поверхневого шару, отриманого на суміші №6 на сталі та чавуні перевищує корозійну стійкість інших сумішей.



1 - 7 номера сумішів

Рисунок 4.23 – Кінетика корозії дифузійного поверхневого шару (сталь)



1 - 7 номера сумішів

Рисунок 4.24 – Кінетика корозійного руйнування дифузійного поверхневого шару (чавун)

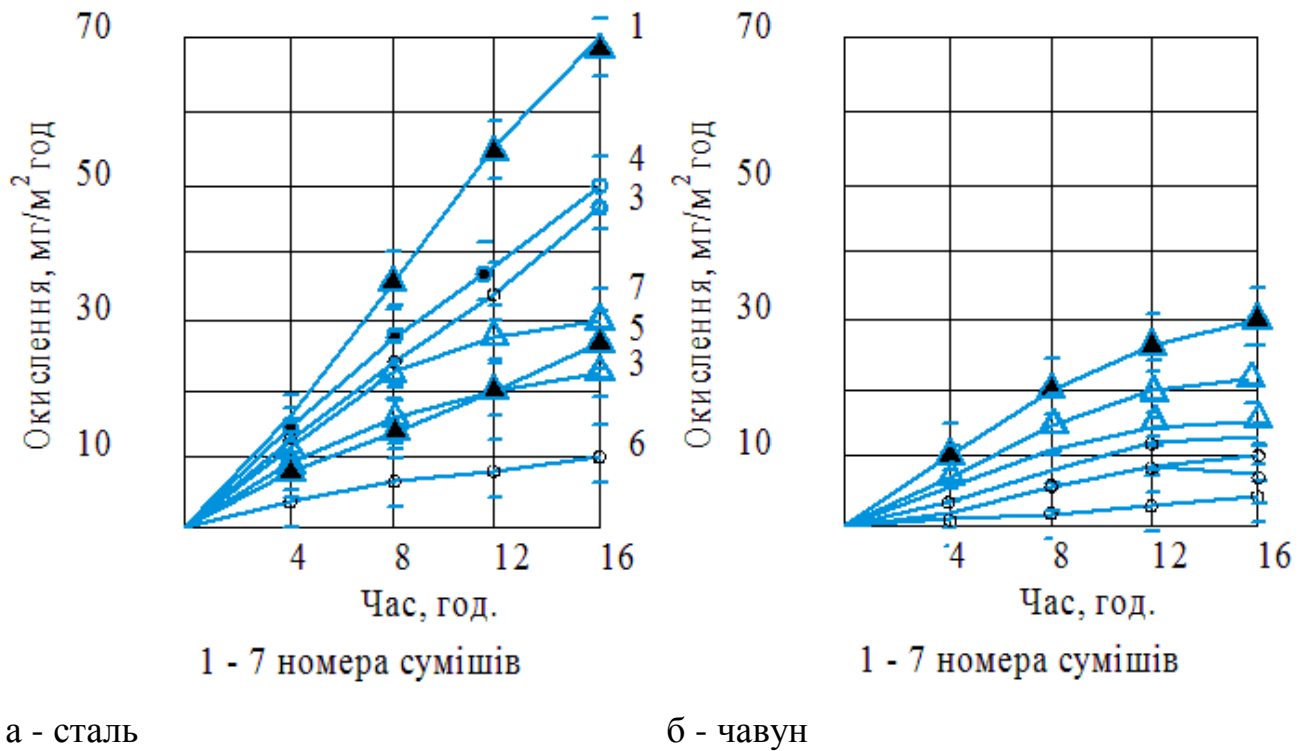
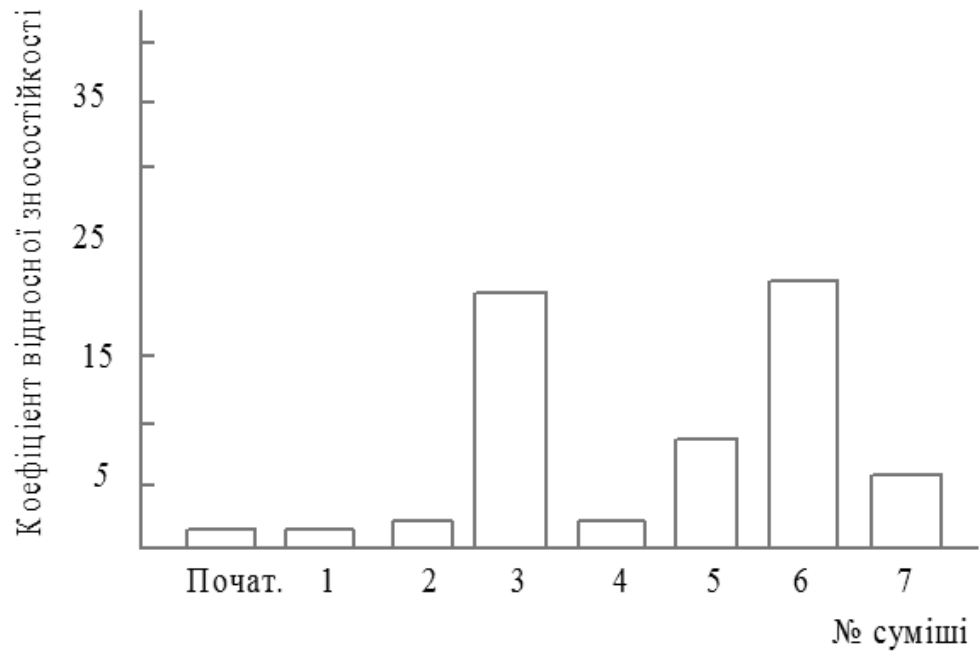


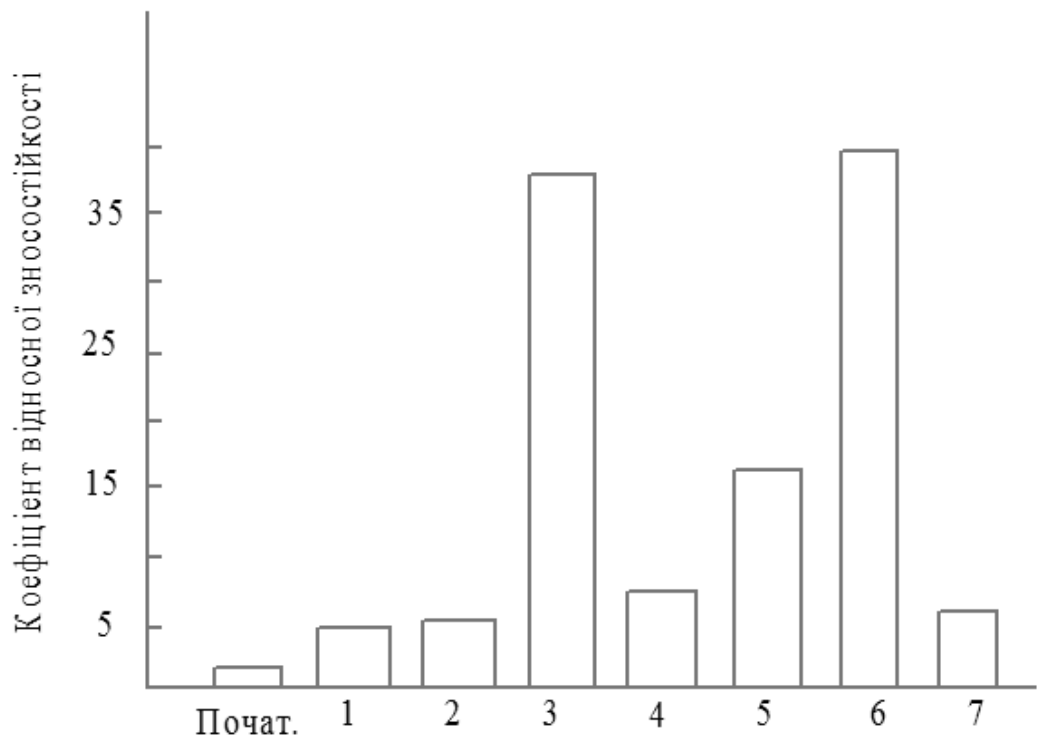
Рисунок 4.25 – Кінетика швидкості окислення дифузійного поверхневого шару

Швидкість окислення дифузійного поверхневого шару зменшилася для сталі та чавуну по відношенню до ненасиченого.

Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, яка насичує, представлено на рис. 4.26.



а



б

а - сталь

б - чавун

Рисунок 4.26 – Порівняльна відносна зносостійкість дифузійного поверхневого шару



Видно, що коефіцієнт відносної зносостійкості при введенні FeMn в кількості 3,5% підвищується для сталі та чавуну по відношенню до ненасиченого.

Математична обробка приведених даних дозволила отримати математичні моделі, що відображають залежність параметрів поверхневого шару від складу суміші.

Для сталі:

$$L = 151X_1 + 165X_2 + 194X_3 + 20X_1X_2 + 70X_1X_3 + 110X_2X_3 - 222X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^- = 1,34X_1 + 0,92X_2 + 0,43X_3 + 0,72X_1X_2 - 1,38X_1X_3 - 1,34X_2X_3 - 3,63X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^+ = 42,87X_1 + 29,7X_2 + 13,18X_3 - 36,66X_1X_2 - 49,62X_1X_3 - 62,72X_2X_3 + 145,01X_1X_2X_3$$

$$K = 1,1X_1 + 1,24X_2 + 20,83X_3 + 2,0X_1X_2 - 8,18X_1X_3 + 41,8X_2X_3 - 273,68X_1X_2X_3$$

Для чавуну:

$$L = 280X_1 + 410X_2 + 560X_3 + 140X_1X_2 + 320X_1X_3 + 460X_2X_3 - 2670X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^- = 1,27X_1 + 0,79X_2 + 0,39X_3 + 0,28X_1X_2 - 1,4X_1X_3 - 1,44X_2X_3 + 7,56X_1X_2X_3$$

$$K_{\text{вага}}^+ = 17,43X_1 + 10,68X_2 + 7,31X_3 + 1,5X_1X_2 - 4,36X_1X_3 - 23,50X_2X_3 + 77,64X_1X_2X_3$$

$$K = 5,12X_1 + 7,16X_2 + 37,73X_3 + 6,68X_1X_2 - 16,98X_1X_3 + 70,86X_2X_3 - 293,16X_1X_2X_3$$

На підставі цих рівнянь побудовані діаграми «властивість-склад», що відображають залежність вищевказаних параметрів від складу суміші, яка насичує. Із діаграм видно, що прямі, проведені паралельно сторонам трикутника, характеризуються постійною концентрацією активатора та приблизно однаковою концентрацією ферохрому. Прямі, паралельні основі трикутника, відповідають однакової концентрації окислу алюмінію.

Глибина дифузійного поверхневого шару на сталі змінюється таким чином (рис. 4.27).

Мінімальні значення знаходяться в області, що примикає до вершини концентраційного трикутника. При зміщенні вздовж бісектриси лівого кута до його вершини глибина дифузійного поверхневого шару, зростає та при 12,5% окислу хрому і 35% феромарганця досягає максимальних значень.

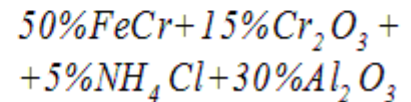
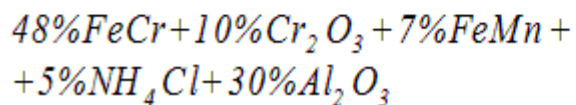
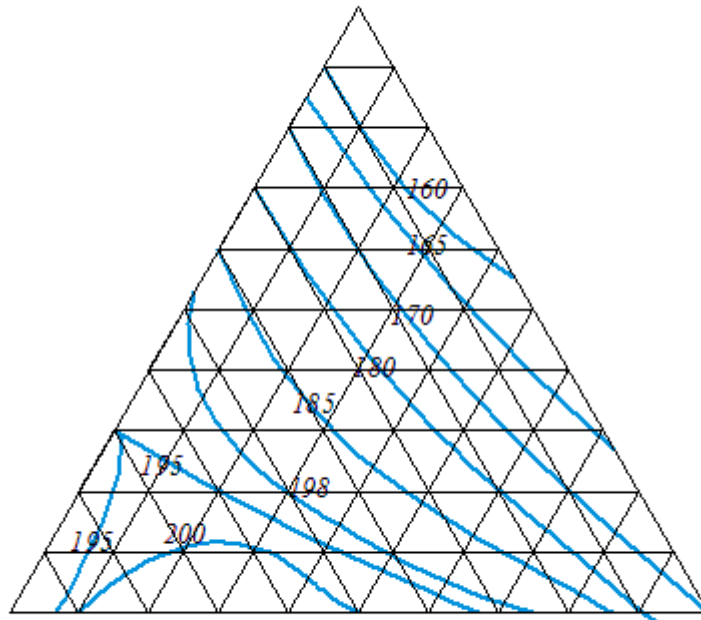
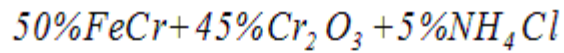


Рисунок 4.27 – Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує (сталь)

На рис. 4.28 представлена залежність швидкості корозії від складу суміші, яка насичує. З діаграми виходить, що область мінімальних значень корозійної стійкості відповідає 3,5% феромарганця та монотонно зростає до його вершини, де досягає максимальних значень за відсутності феромарганця в суміші, яка насичує. При підвищенні вмісту феромарганця в суміші, яка насичує, швидкість корозії також зростає (лівий кут концентраційного трикутника).

З рис. 4.29, де представлена залежність швидкості окислення від складу суміші, яка насичує, витікає, що збільшення відсоткового вмісту феромарганця в суміші негативно впливає на окислювальні властивості дифузійного поверхневого шару; швидкість окислення зростає по мірі його збільшення в суміші, яка насичує.

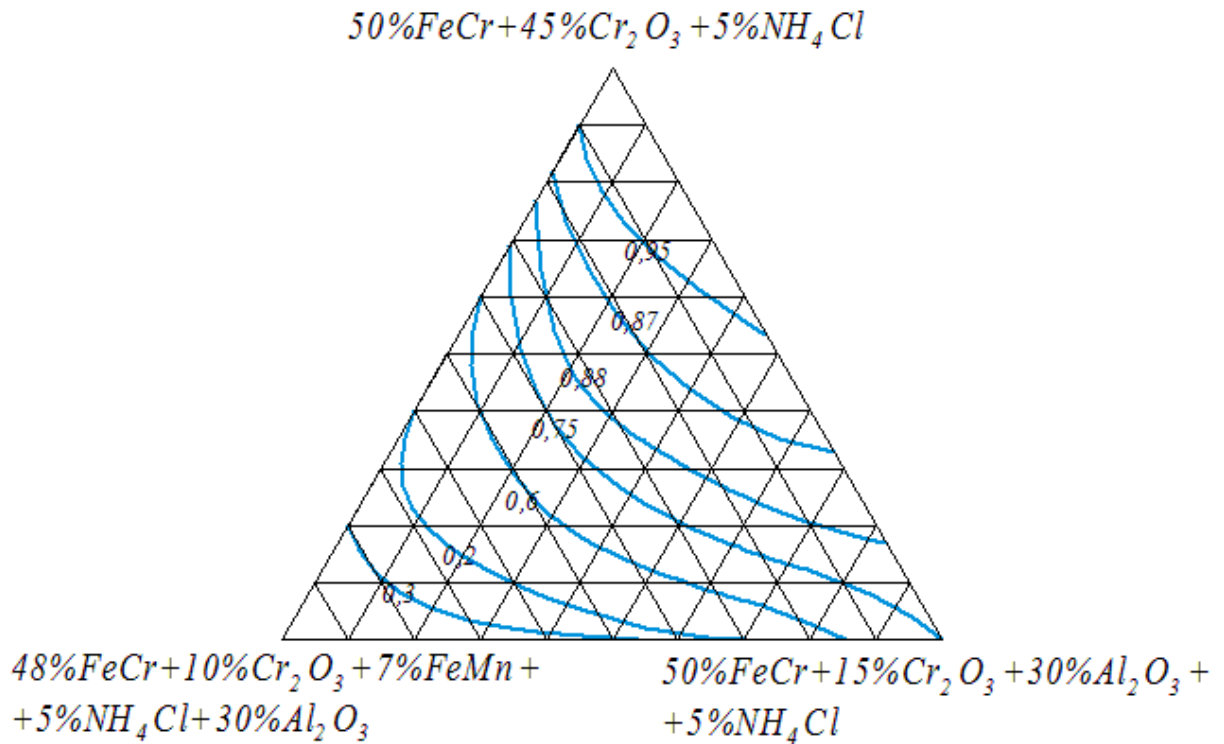


Рисунок 4.28 – Зміна корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує (сталь)

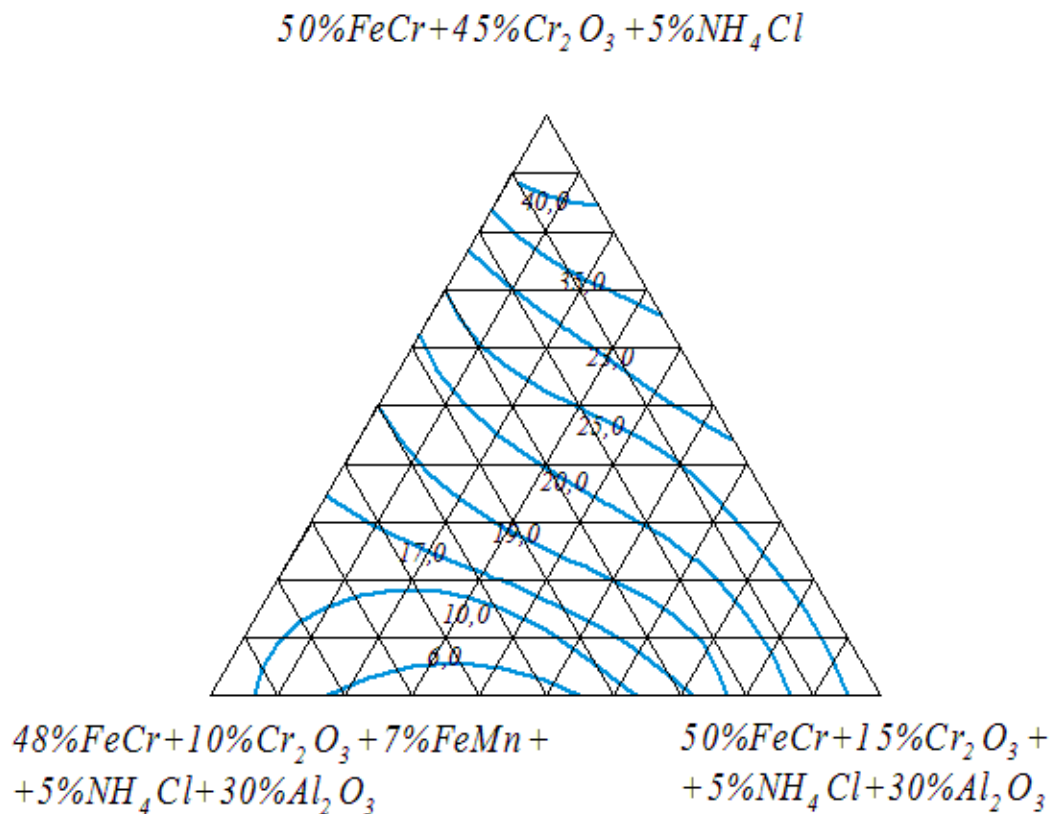


Рисунок 4.29 – Зміна швидкості окислення дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує (сталь)

Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, яка насичує, представлена на рис. 4.30. Видно, що мінімальна зносостійкість дифузійного поверхневого шару, відповідає і мініимальному відсотковому вмісту феромарганця в суміші, яка насичує.

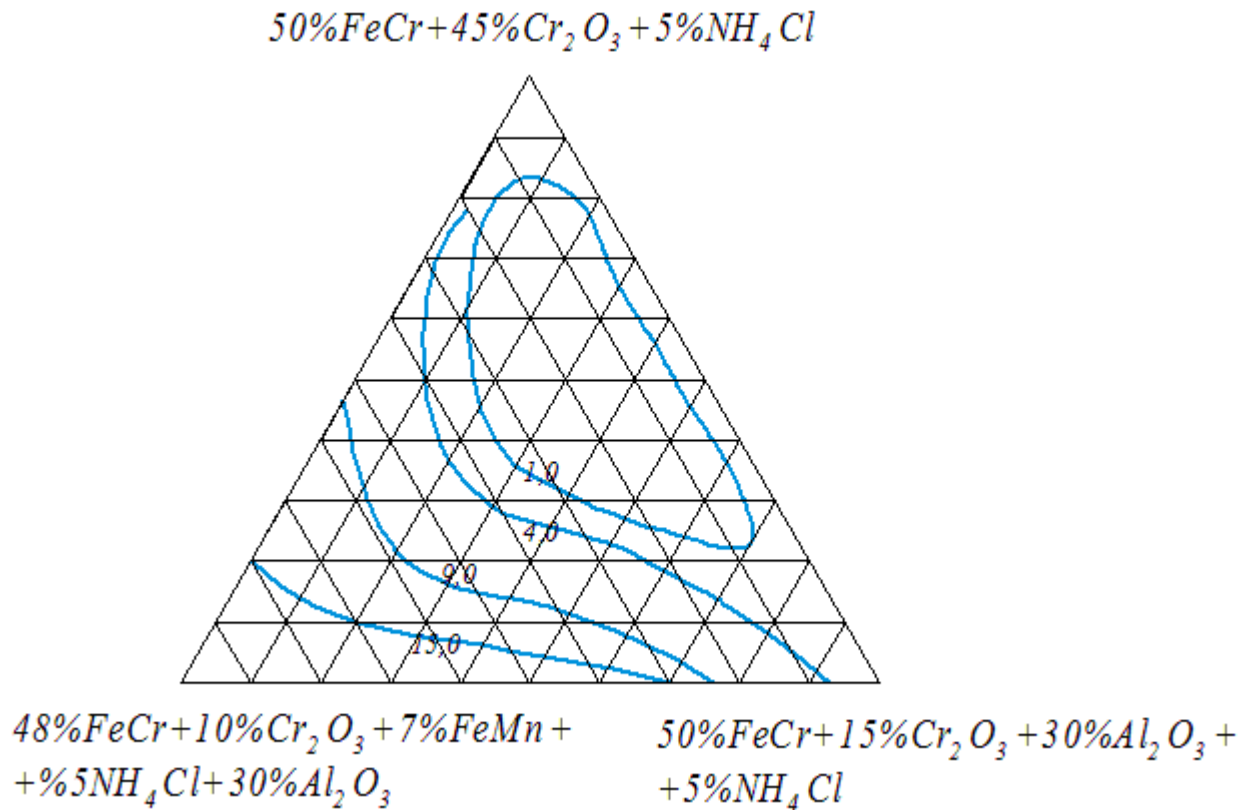


Рисунок 4.30 – Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує (сталь)

Аналіз діаграм на чавуні показує, що ми маємо приблизно такі ж залежності досліджуваних параметрів, що і на сталі.

#### 4.4 Висновки до розділу 4

1. При дифузійному хромуванні сірого чавуну з метою підвищення корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару в суміш, яка насичує, необхідно вводити активатори  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$  у кількості 10-13%.

2. Суттєве збільшення коефіцієнта відносної зносостійкості сірого чавуну відзначається при введенні в суміш, яка насичує, активаторів  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$  у кількості 10-13%. Введення в суміш, яка насичує, активаторів  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$  в межах 4-6% забезпечує підвищення окалиностійкості дифузійного хромованого поверхневого шару.

3. Застосування активаторів  $\text{NaCl}$  та  $\text{NaF}$  при дифузійному хромуванні недоцільно, оскільки при введенні їх в суміш, яка насичує, у кількості менше 13% вони не дають суцільного карбідного поверхневого шару, значно погіршують його експлуатаційні характеристики.

4. При дифузійному хромуванні додаткове введення в суміш, яка насичує, феромарганця та окислу хрому, робить позитивний вплив на структуру та властивості дифузійного поверхневого шару.

5. Наявність феромарганця в суміші, яка насичує, підвищує коефіцієнт відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару для сталі та чавуну по відношенню до дифузійного поверхневого шару, отриманого в суміші, що не містить феромарганець.

## РОЗДІЛ 5

### ВПЛИВ СКЛАДУ СУМІШІ, ЯКА НАСИЧУЄ, НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ДИФУЗІЙНОГО СИЛІЦІЙОВАНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ НА СІРОМУ ЧАВУНІ

#### 5.1 Фазовий склад і структура силіційованого поверхневого шару

Отримання силіційованого поверхневого шару на сталі не представляє особливих складнощів, однак такий сплав відрізняється високою концентрацією пор, що суттєво погіршує антикорозійні та інші властивості.

Кремній сприяє графітизації, активно звужуючи гамма-область, яка має незначну протяжність та замикається при 1150°C при концентрації кремнію 1,75%. В системі Fe - Si є область  $\gamma$  –твердого розчину Si в Fe, а також можливе утворення ряду високо-низькотемпературних фаз, у тому числі надструктури Fe<sub>3</sub>Si ( $\alpha'$ – фаза). Концентраційна область її існування точно не встановлена, однак вважають, що її впорядкування починається понад 11,5% Si та сам процес впорядкування пов'язаний зі зменшенням об'єму, що призводить до розвитку в структурі пористості[6, 28, 29, 66 ,69].

При дифузійному силіціюванні автори [2, 30] отримували якісні шари при використанні в якості активаторів фтористого натрію, алюмінію. Силіціювання з добавками галогенідів амонію, дає велику товщину в порівнянні з фторидами натрію та алюмінію, але погіршує якість поверхневого шару через утворення в ньому пор. Для отримання однорідного поверхневого шару, автори [7, 9] рекомендують, щоб середовище, яке насичує, характеризувалося низькою концентрацією FeSi та підвищеним вмістом NH<sub>4</sub>Cl або навпаки, високим вмістом FeSi, але мінімальним NH<sub>4</sub>Cl. У роботах [25, 28, 30] стверджується, що для отримання якісних шарів необхідні тривалі витримки при високій температурі, що призводить до значної витрати кремнію зберігаючих матеріалів.

Як відомо при високій інтенсивності насичення та потужності дифузійного джерела на чавуні формуються несуцільні багатофазні силіційовані шари, які швидше за все не можуть представити практичного інтересу зважаючи на низькі механічні властивості, високі крихкість та пористість [52, 54].

Структуроутворення подібних шарів протікає в умовах, коли дифузійне джерело суттєво перевищує можливості дифузійного відведення атомів кремнію в матриці чавуну. При цьому суттєву роль грають активуючі добавки, їх природа та відсотковий вміст, оскільки вони прискорюють або уповільнюють процес формування шарів за рахунок утворення газової фази, яка грає провідну роль у формуванні дифузійного поверхневого шару.

Можна відмітити роботи [68, 81, 121, 125] по силіціюванню сталей, в яких була зроблена спроба вивчення впливу складу сумішей на якість дифузійного поверхневого шару з метою визначення оптимального вмісту компонентів в суміші, що насичувала.

У цьому розділі представлені результати досліджень по виборі оптимального складу суміші, яка насичує, при силіціюванні сірого чавуну. Робота виконувалася з використанням методу математичного моделювання експерименту. Результати досліджень представлені в таблиці 5.1, 5.2.

З аналізу отриманих результатів виходить, що при насиченні в сумішах з активаторами  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$ , при збільшенні їх відсоткового вмісту в суміші, яка насичує, зростає і глибина дифузійного поверхневого шару. При цьому на зразках утворюється наліт «шуба», рис. 5.1. Це призводить до відшаровування дифузійного поверхневого шару, зменшення розмірів виробів, що насичують, це робить їх непридатними до експлуатації. При використанні в якості активатора  $\text{NH}_4\text{F}$  дифузійний шар менш пористий, але він дуже крихкий та легко сколюється. На поверхні утворюється силіцид  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу.

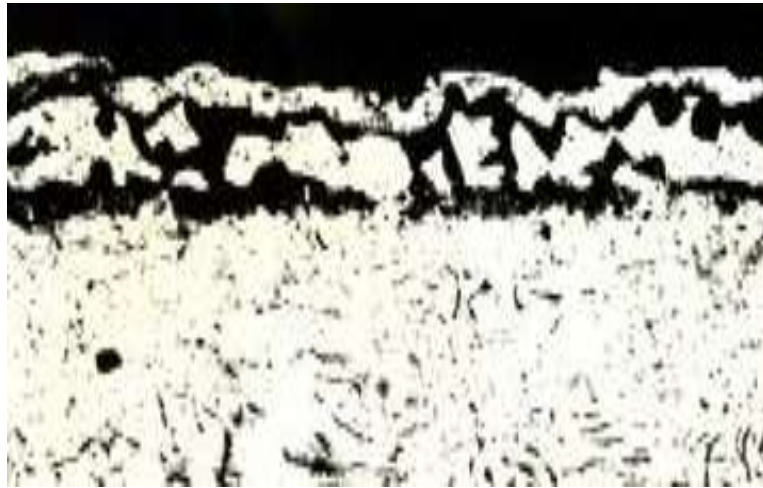
Таблиця 5.1 – Залежність властивостей дифузійного силіціювання поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

Найменування суміші	Активатор							
	NH <sub>4</sub> Cl				NH <sub>4</sub> F			
	глибина поверхневого шару, мкм	корозійна стійкість, мг/м <sup>2</sup> год	окислення 800°С, мг/м <sup>2</sup> год	відносна зносостійкість, К	глибина поверхневого шару, мкм	корозійна стійкість, мг/м <sup>2</sup> год	окислення 800°С, мг/м <sup>2</sup> год	відносна зносостійкість, К
1. 79% FeSi +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1% Ak	150	267	78	1,4	120	203	63	2,7
2. 67% FeSi +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +13% Ak	800	245	141	1,4	400	197	102	2,8
3. 73% FeSi +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +7% Ak	300	302	63	1,8	280	237	56	3,3
4. 76% FeSi +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4% Ak	140	79	61,7	3,9	110	78	49	6,0
5. 70% FeSi +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10% Ak	600	257	92	1,5	350	199	78	2,9

Таблиця 5.2– Залежність властивостей дифузійного силіціювання поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

Найменування суміші	Активатор							
	NaCl				NaF			
	глибина поверхневого шару, мкм	корозійна стійкість, мг/м <sup>2</sup> год	окислення 800°С, мг/м <sup>2</sup> год	відносна зносостійкість, К	глибина поверхневого шару, мкм	корозійна стійкість, мг/м <sup>2</sup> год	окислення 800°С, мг/м <sup>2</sup> год	відносна зносостійкість, К
1. 79% FeSi +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1% Ak	60	305	85	1,8	100	195	48	5,9
2. 67% FeSi +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +13% Ak	20	294	140	2,8	50	175	75	5,3
3. 73% FeSi +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +7% Ak	55	343	78	2,9	110	224	40	6,5
4. 76% FeSi +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4% Ak	45	208	73	5,3	90	28,0	39	12,0
5. 70% FeSi +20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10% Ak	20	303	115	2,9	60	169	61	6,1





×150

Рисунок 5.1 – Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного силіціювання (активатор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4%) [122]

При використанні в суміші, яка насичує, активаторів  $\text{NaF}$  та  $\text{NaCl}$ , глибина дифузійного поверхневого шару, в порівнянні з сумішами з  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$  значно зменшується, пористість практично зникає, шари виходять суцільними, без сколів і «шуби» (рис. 5.2).



×150

Рисунок 5.2– Мікроструктура сірого чавуну після дифузійного силіціювання (активатор  $\text{NaCl}$  4%) [122]

Найкращі властивості має шар, отриманий в суміші, що містить 4% активатора. Подальше підвищення відсоткового вмісту активаторів в суміші, яка насичує, не призводить до помітного покращання глибини дифузійного поверхневого шару та не підвищує його експлуатаційних властивостей. Дифузійний поверхневий шар при застосуванні в якості активаторів NaF та NaCl складається з  $\alpha$  - твердого розчину кремнію в залізі та силіцидів Fe<sub>2</sub>Si та FeSi, незалежно від типу вживаного активатора. Це підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу (додаток А, таблиця А.8).

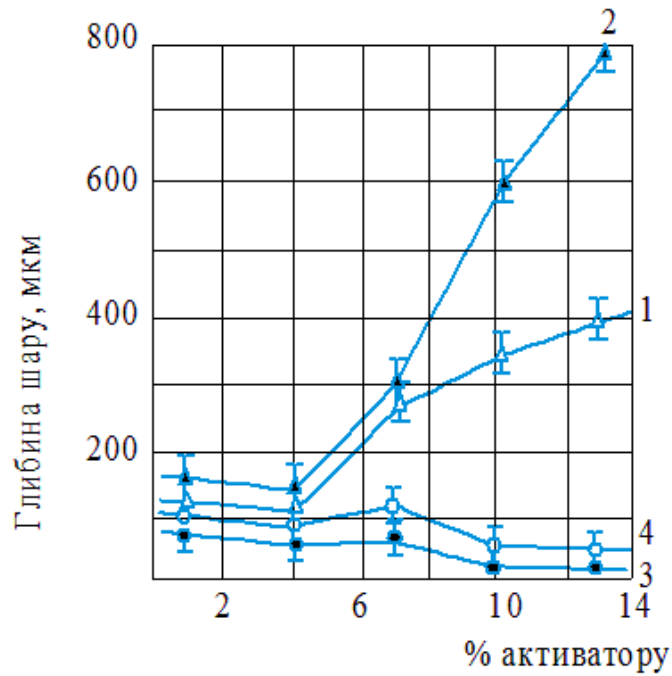
## 5.2 Властивості силіційованого поверхневого шару

На рис. 5.3 наведений графік залежності глибини дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші, яка насичує. Як видно, мінімальна глибина досягається при вмісті активатора в суміші  $\approx 4\%$  для усіх досліджуваних сумішей.

Корозійна стійкість (рис. 5.4) знаходиться в зворотній залежності від пористого поверхневого шару, тобто чим менше пористість, тим вище корозійна стійкість і вона досягає мінімальних значень при вмісті активаторів в суміші, яка насичує, рівному  $\approx 4\%$ .

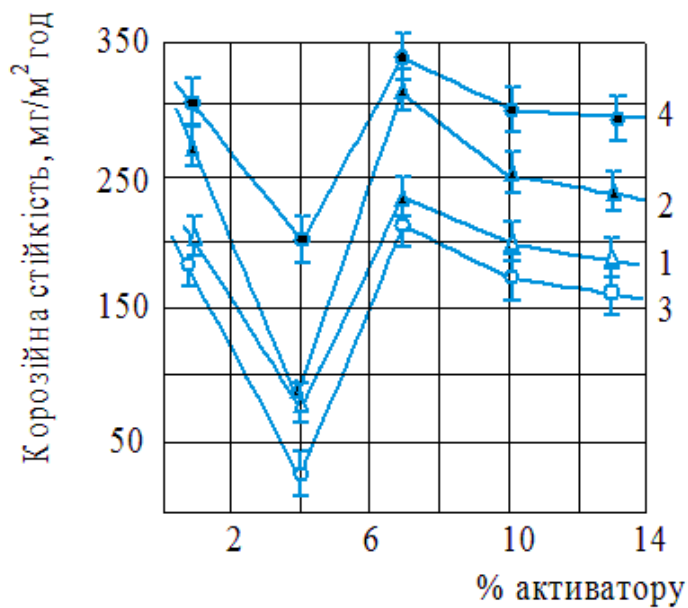
Швидкість окислення зростає з підвищенням відсоткового вмісту активатора в суміші (рис. 5.5), що говорить про погану зчіплюваність дифузійного поверхневого шару з основним металом і про його відшаровування при високотемпературному нагріві.

Коефіцієнт відносної зносостійкості (рис. 5.6) залежить від твердості та зчеплення дифузійного поверхневого шару з основним металом. При отриманні пористих шарів він значний.



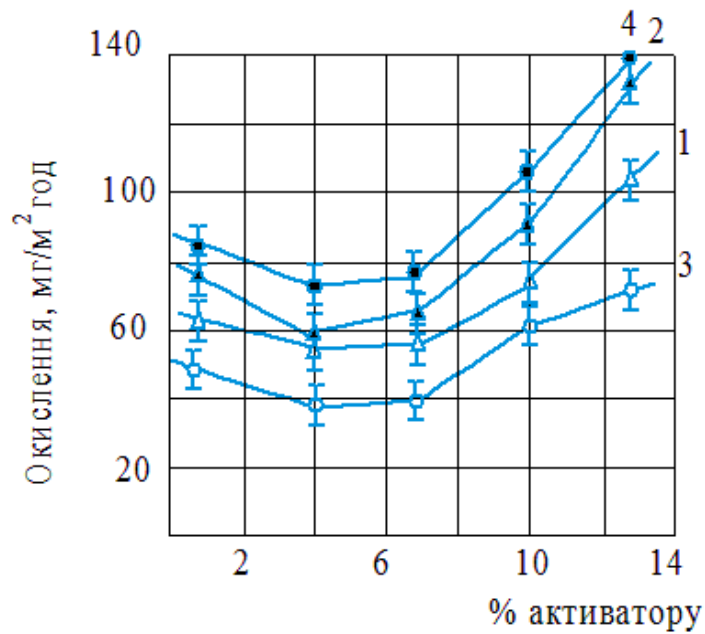
1 – фтористий амоній; 2 – хлористий амоній;  
3 – фтористий натрій; 4 – хлористий натрій.

Рисунок 5.3 – Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші [122]



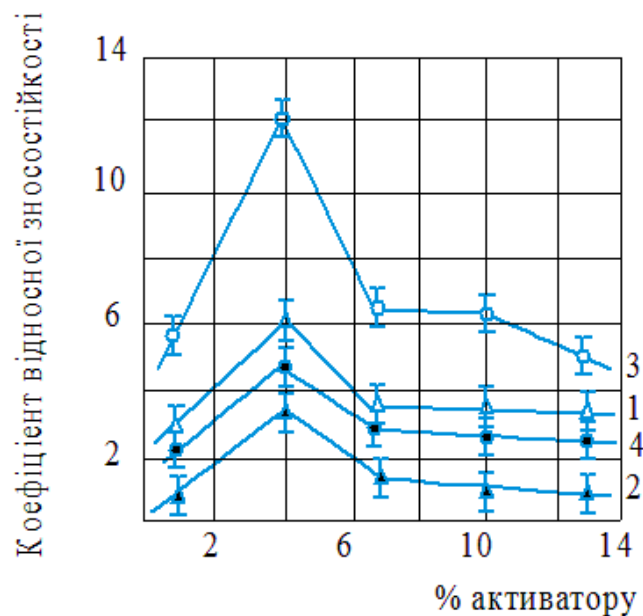
1 – фтористий амоній; 2 – хлористий амоній;  
3 – фтористий натрій; 4 – хлористий натрій.

Рисунок 5.4 – Залежність корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші [122]



1 – фтористий амоній; 2 – хлористий амоній;  
3 – фтористий натрій; 4 – хлористий натрій.

Рисунок 5.5 – Залежність окислення дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші [122]



1 – фтористий амоній; 2 – хлористий амоній;  
3 – фтористий натрій; 4 – хлористий натрій.

Рисунок 5.6 – Залежність коефіцієнту відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту активатора в суміші, яка насичує [122]

По приведених вище результатах досліджень властивостей від складу суміші, яка насичує, отримані рівняння виду:

Для сумішей з активатором  $\text{NH}_4\text{Cl}$

$$L = 150X_1 + 300X_2 + 300X_3 - 700X_1X_2 - 340X_1X_3 + 200X_2X_3 - 550X_1X_2X_3$$

$$K^-_{\text{вага}} = 26,7X_1 + 24,5X_2 + 30,2X_3 + 18,44X_1X_2 - 82,2X_1X_3 - 6,6X_2X_3 + 294X_1X_2X_3$$

$$K^+_{\text{вага}} = 7,8X_1 + 4,1X_2 + 6,3X_3 + 1,4X_1X_2 - 7,6X_1X_3 + 16X_2X_3 + 58X_1X_2X_3$$

$$K = 1,4X_1 + 1,4X_2 + 1,8X_3 + 1,6X_1X_2 + 9,2X_1X_3 - 0,4X_2X_3 - 24X_1X_2X_3$$

Активатор  $\text{NH}_4\text{F}$

$$L = 120X_1 + 400X_2 + 280X_3 + 80X_1X_2 - 360X_1X_3 + 40X_2X_3 + 1080X_1X_2X_3$$

$$K^-_{\text{вага}} = 20,3X_1 + 19,7X_2 + 23,7X_3 + 14,8X_1X_2 - 56,8X_1X_3 - 7,2X_2X_3 + 214,2X_1X_2X_3$$

$$K^+_{\text{вага}} = 6,3X_1 + 11,2X_2 + 5,6X_3 - 12,64X_1X_2 - 4,2X_1X_3 - 2,4X_2X_3 - 53,1X_1X_2X_3$$

$$K = 2,7X_1 + 2,8X_2 + 3,3X_3 + 2,2X_1X_2 + 12X_1X_3 - 0,6X_2X_3 - 30,9X_1X_2X_3$$

Активатор  $\text{NaF}$

$$L = 60X_1 + 20X_2 + 55X_3 + 60X_1X_2 - 500X_1X_3 - 70X_2X_3 + 72X_1X_2X_3$$

$$K^-_{\text{вага}} = 30,5X_1 + 29,4X_2 + 34,3X_3 + 17,4X_1X_2 - 46,4X_1X_3 - 6,2X_2X_3 + 18,3X_1X_2X_3$$

$$K^+_{\text{вага}} = 8,5X_1 + 14X_2 + 7,8X_3 - 13,8X_1X_2 - 3,4X_1X_3 + 2,4X_2X_3 - 17,7X_1X_2X_3$$

$$K = 1,8X_1 + 2,8X_2 + 2,9X_3 + 2,4X_1X_2 + 11,8X_1X_3 + 0,2X_2X_3 - 34,4X_1X_2X_3$$

Активатор  $\text{NaCl}$

$$L = 100X_1 + 50X_2 + 110X_3 + 140X_1X_2 - 60X_1X_3 - 80X_2X_3 + 930X_1X_2X_3$$

$$K^-_{\text{вага}} = 19,5X_1 + 17,5X_2 + 22,4X_3 + 15,6X_1X_2 - 68,6X_1X_3 - 8,2X_2X_3 + 277X_1X_2X_3$$

$$K^+_{\text{вага}} = 4,3X_1 + 7,5X_2 + 4,0X_3 - 7,6X_1X_2 - 1X_1X_3 + 1,4X_2X_3 - 12,6X_1X_2X_3$$

$$K = 5,9X_1 + 5,3X_2 + 6,5X_3 + 3,6X_1X_2 + 23,2X_1X_3 + 10,8X_2X_3 - 67X_1X_2X_3$$

Використовуючи отримані рівняння були побудовані діаграми «властивість-склад» суміші. Як видно з рис. 5.7, найбільші значення глибини поверхневого шару виходить при максимальному відсотковому вмісті активатора  $\text{NH}_4\text{F}$  в суміші (нижній правий кут концентраційного трикутника) і вона немонотонно знижується до вершини трикутника та його лівої сторони, досягаючи мінімального значення при вмісті активатора 1-4%.

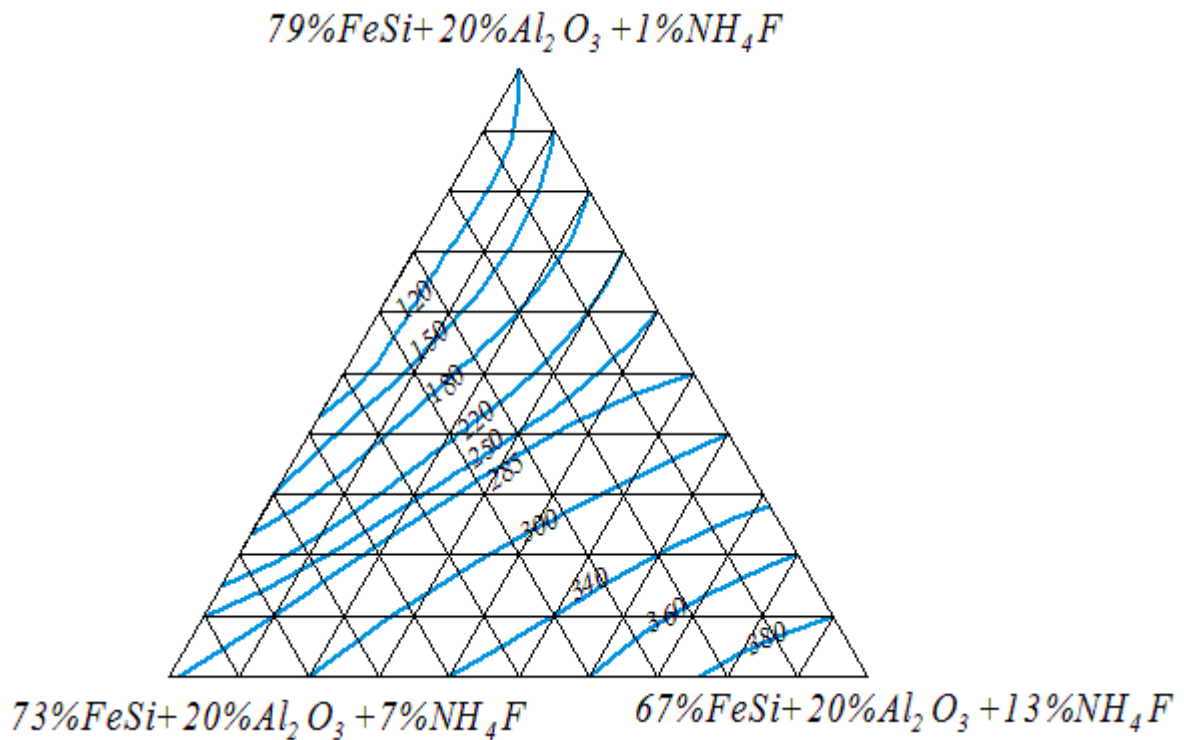


Рисунок 5.7 – Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

Діаграма, що характеризує залежність корозійної стійкості від відсоткового вмісту  $NH_4F$  представлена на рис. 5.8. З діаграми виходить, що область максимальних значень корозійної стійкості розташована правіше за центр трикутника та обмежена концентраціями 7-10%  $NH_4F$ . При зміщенні вниз у напрямі правого кута вона не значно знижується, тоді як при зміщенні до середини лівої сторони зменшується до мінімального значення.

На рис. 5.9 представлена залежність швидкості окислення дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту  $NH_4F$  в суміші, яка насичує. Як видно, область мінімального значення знаходиться в центрі концентраційного трикутника, що відповідає 7%  $NH_4F$ . Вона збільшується до вершин концентраційного трикутника, досягаючи максимальних значень в області найменшої та найбільшої концентрації активатора в суміші, яка насичує.

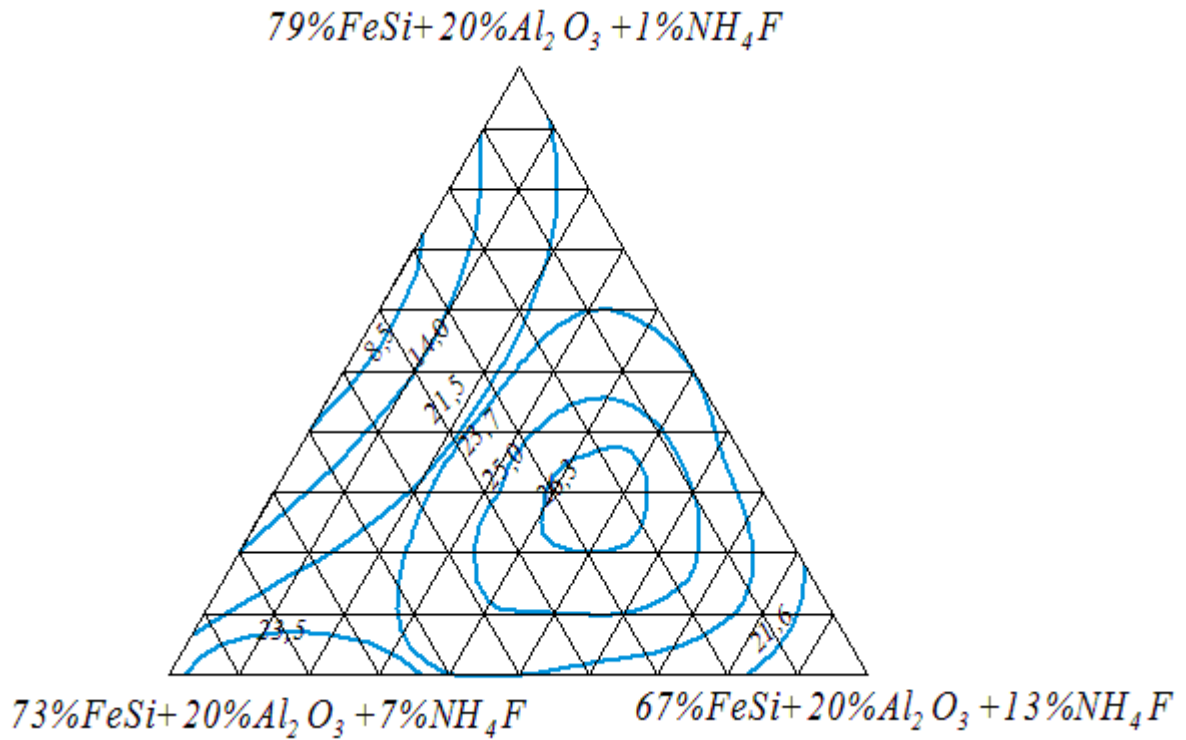


Рисунок 5.8 –Залежність корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

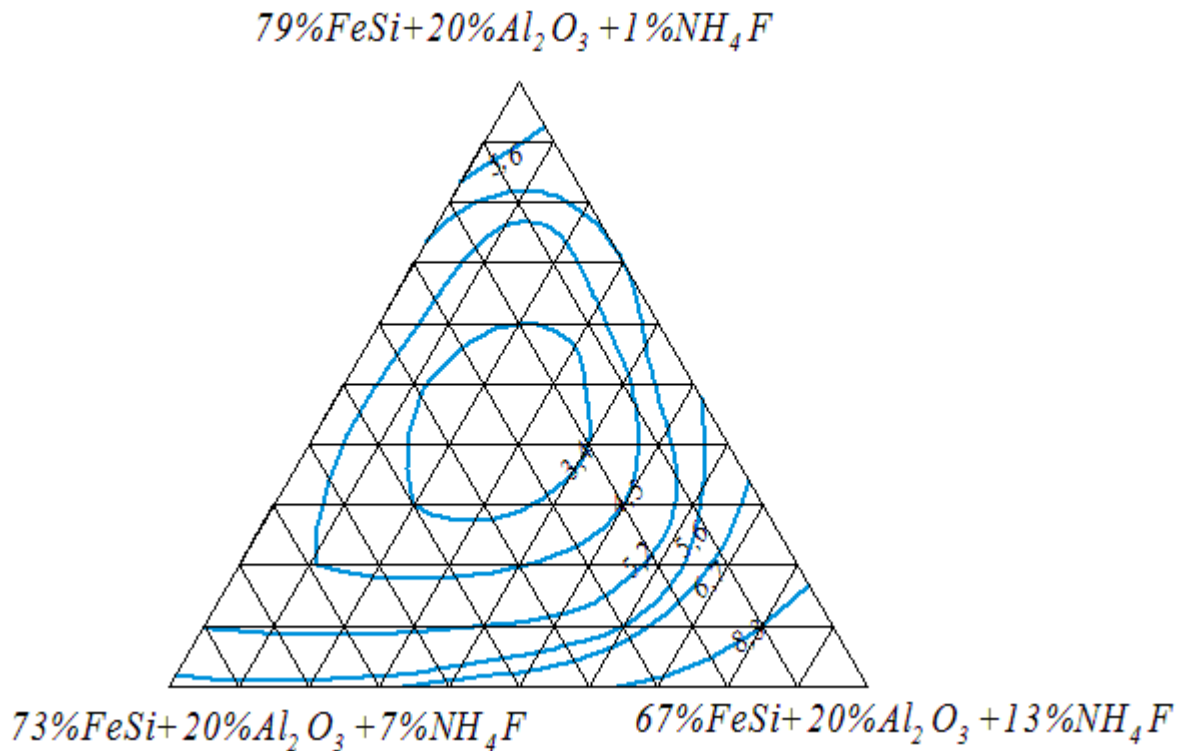


Рисунок 5.9 –Залежність окислення дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

Залежності коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, яка насичує, представлена на рис. 5.10. Видно, що область мінімальних значень сконцентрована біля правого кута трикутника та відповідає максимальному відсотковому вмісту активатора. Зносостійкість монотонно збільшується по бісектрисі правого кута, досягаючи максимального значення на середині лівої сторони, що відповідає концентрації активатора 4-5%.

Аналіз діаграм показує, що при використанні в якості активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  спостерігається приблизно така ж залежність досліджуваних властивостей, що і для активатора  $\text{NH}_4\text{F}$ . Однак, якість поверхневого шару у випадку застосування активатора  $\text{NH}_4\text{F}$  краще.

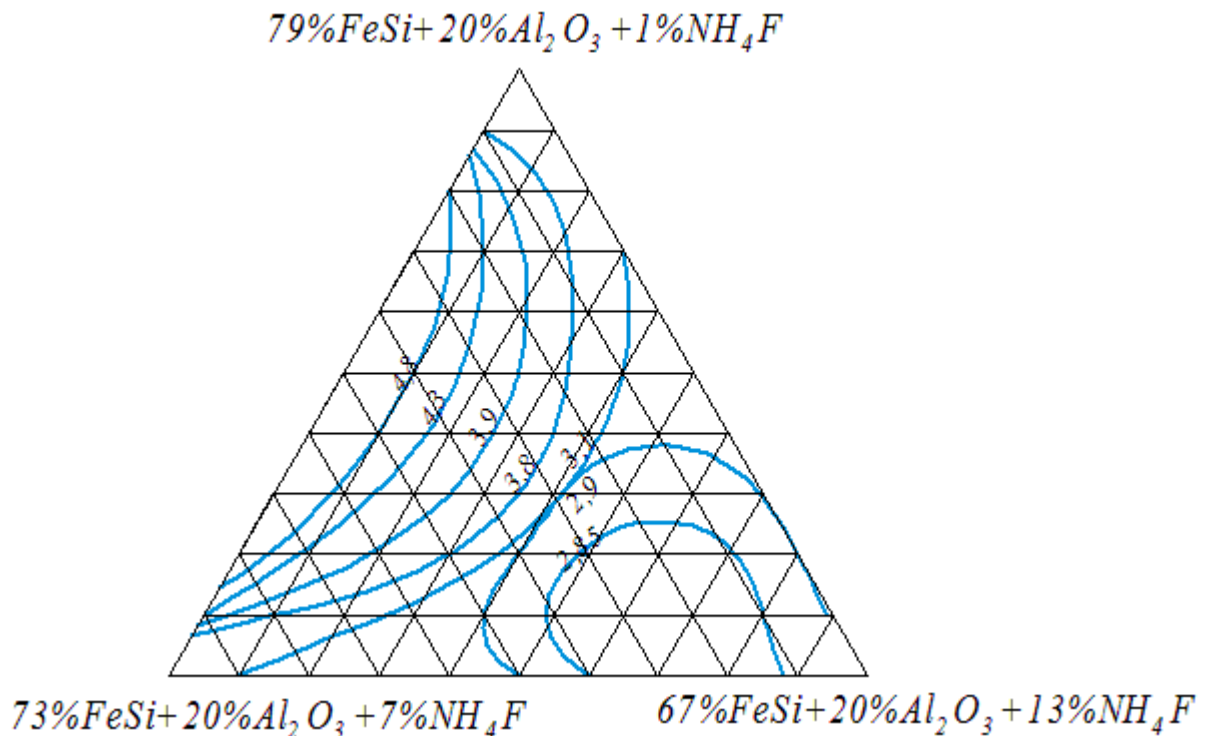


Рисунок 5.10 – Залежність коефіцієнту відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]



На діаграмі (рис. 5.11) представлена залежність глибини дифузійного поверхневого шару від відсоткового вмісту NaF в суміші, яка насичує. Максимальне значення відповідає середині концентраційного трикутника, глибина поверхневого шару монотонно зменшується до лівої сторони. Найбільш інтенсивне зменшення відбувається в області високих значень вмісту активатора, розташованих біля правого кута трикутника.

На рис. 5.12 представлена зміна корозійної стійкості від складу суміші, яка насичує. Область максимального значення тут знаходиться приблизно в середині концентраційного трикутника по висоті, примикаючи до правої сторони. З підвищенням вмісту активатора у напрямі правого кута трикутника вона монотонно зменшується. Зменшення спостерігається і при зниженні відсоткового вмісту NaF до лівої сторони трикутника та мінімальне значення приходить на 2-4 % NaF.

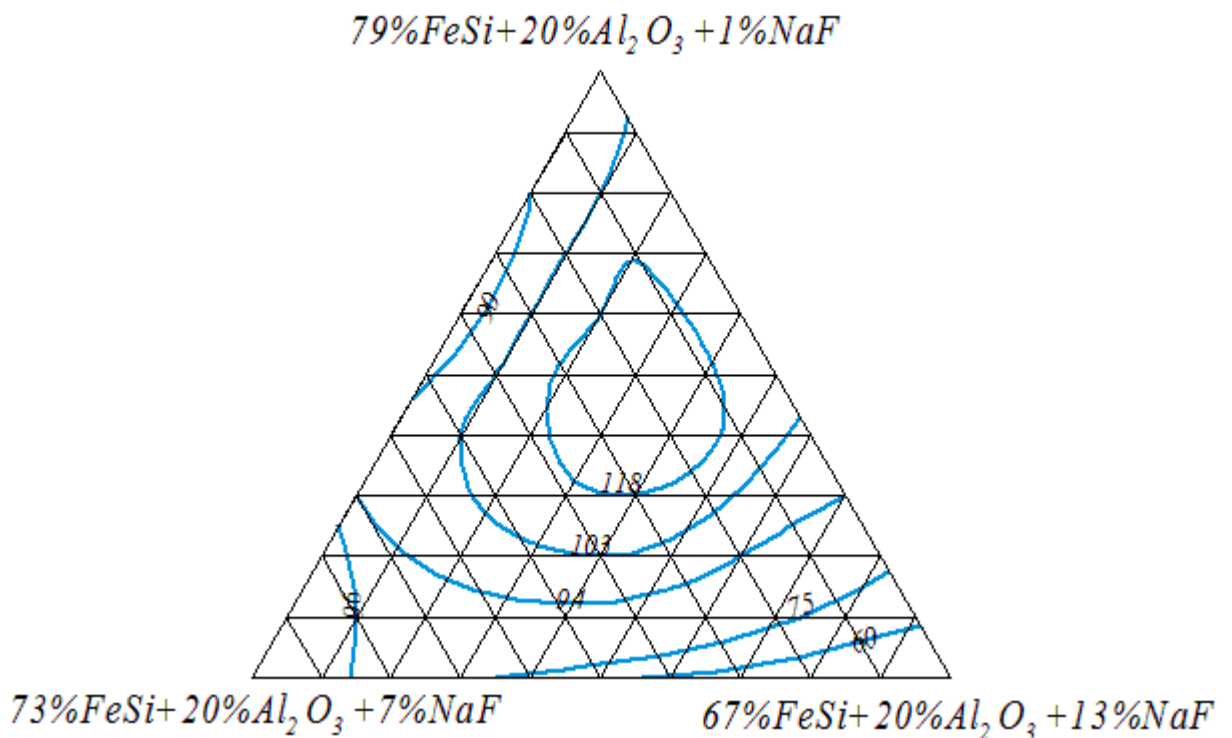


Рисунок 5.11—Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від вмісту складу, яка насичує [122]

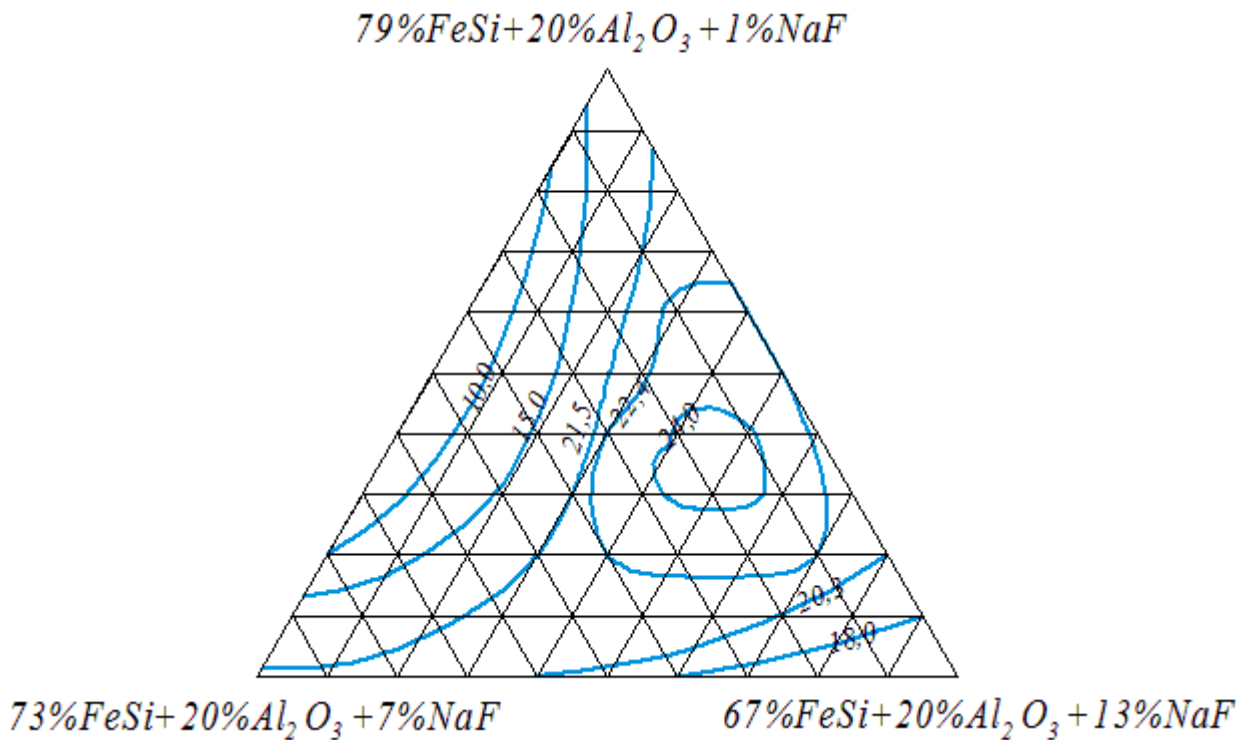


Рисунок 5.12–Залежність корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

Залежність швидкості окислення дифузійного поверхневого шару від вмісту активатора представлена на діаграмі (рис. 5.13). Найбільш високі значення знаходяться в області, що примикає до правого кута, тобто в області найбільшого відсоткового вмісту активатора. Вона трохи зменшується в область менших концентрацій активатора, досягаючи мінімуму при 2-7% NaF, а потім трохи збільшується до вершини трикутника.

На рис. 5.14, видно, що мінімальне значення коефіцієнта відносної зносостійкості знаходиться в області високих значень відсоткового вмісту активатора (правий кут трикутника), потім він збільшується, досягаючи максимуму при 4% NaF, після чого зменшується по мірі зниження відсоткового вмісту активатора в суміші, яка насичує, до вершини трикутника та його правої сторони.

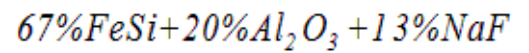
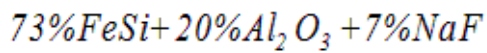
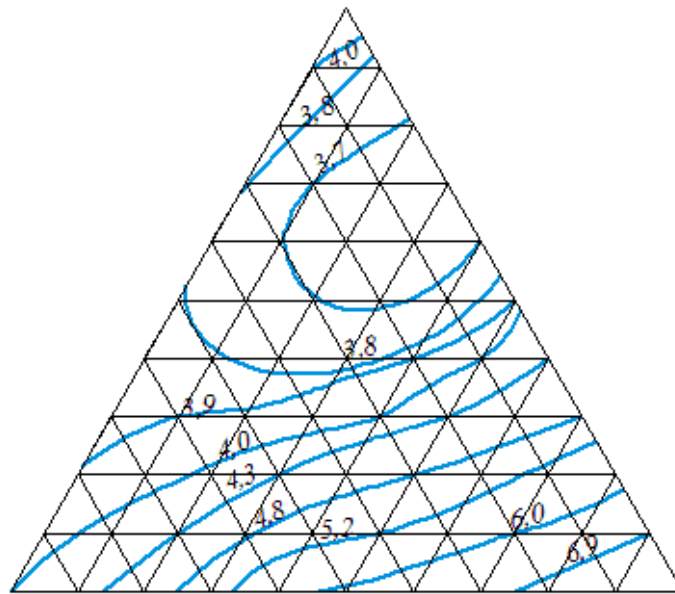
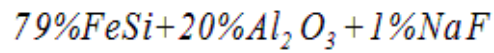


Рисунок 5.13 – Залежність окиснення дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

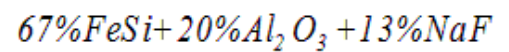
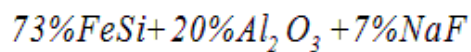
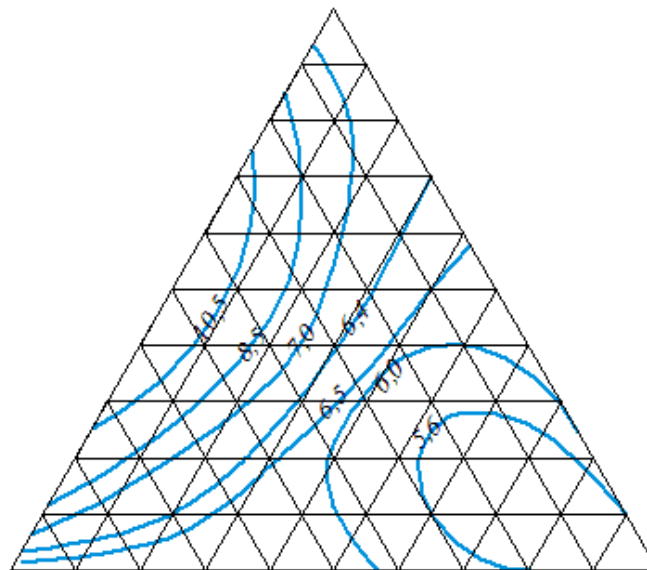
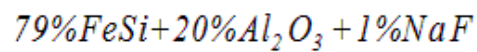


Рисунок 5.14 – Залежність коефіцієнту відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

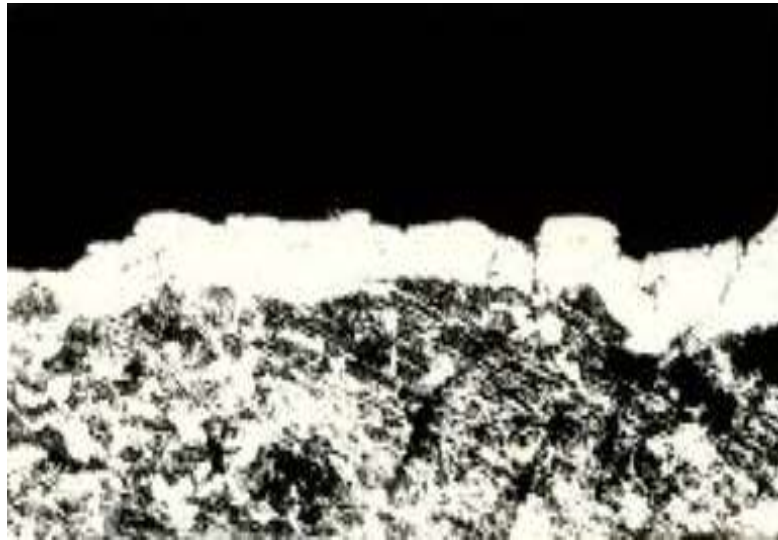
Аналіз діаграм для активатора NaCl показує, що залежність усіх досліджуваних параметрів від відсоткового вмісту активатора така ж, як і для випадку використання в якості активатора NaF.

Для глибшого вивчення впливу природи активатора на пористість силіційованого поверхневого шару було проведено додаткове дослідження при спільному використанні активатора малої та високої активності. З отриманих даних (таблиця 5.3) витікає, що найбільш хороші параметри поверхневого шару отримані при використанні суміші, що складається з 2% NaF та 2% NH<sub>4</sub>F (суміші № 6 таблиця 5.3). Слід зазначити, що хоча глибина поверхневого шару при цьому мінімальна, проте шар утворився щільний, безпористий (рис. 5.15). За даними рентгеноструктурного аналізу (додаток А, таблиця А.9) сплав в основному складається з силіциду FeSi ( $\eta$  - фаза) та  $\alpha$  -твердого розчину кремнію в залізі.

Таблиця 5.3 – Залежність властивостей дифузійного силіційованого поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

Найменування суміші	Глибина поверхневого шару, мкм	Корозійна стійкість K <sub>вага</sub> , мг/м <sup>2</sup> Год	Окислення K <sup>+</sup> <sub>вага</sub> , мг/м <sup>2</sup> Год	Коефіцієнт відносної Зносостійкості, К
1. 50% FeSi+46% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4% NH <sub>4</sub> F	110	78	49	6,0
2. 50% FeSi+46% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4% NaF	90	28	39	12,0
3. 50% FeSi+46% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4% NH <sub>4</sub> Cl	140	79	51,7	3,9
4. 50% FeSi+46% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2% NH <sub>4</sub> F+2% NaF	80	51	52	8,7
5. 50% FeSi+46% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2% NH <sub>4</sub> F+ 2% NH <sub>4</sub> Cl	100	72	65	5,4
6. 50% FeSi+46% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2% NaF + 2% NH <sub>4</sub> Cl	60	25	45	11,9
7. 50% FeSi+46% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1,33% NH <sub>4</sub> F+1,34% NaF+1,33% NH <sub>4</sub> Cl	95	72	83	9,8

За отриманими даними залежності властивостей від складу суміші, яка насичує, були отримані рівняння виду.



×150

Рисунок 5.15 – Мікроструктура чавуну після дифузійного силіціювання в суміші №6 [122]

$$L = 110X_1 + 90X_2 + 140X_3 - 80X_1X_2 - 100X_1X_3 - 220X_2X_3 + 705X_1X_2X_3$$

$$K^-_{\text{вага}} = 7,8X_1 + 2,8X_2 + 7,9X_3 - 0,8X_1X_2 - 2,6X_1X_3 - 11,4X_2X_3 + 72,3X_1X_2X_3$$

$$K^+_{\text{вага}} = 4,9X_1 + 3,9X_2 + 5,17X_3 + 3,2X_1X_2 + 5,8X_1X_3 - 0,2X_2X_3 + 71,7X_1X_2X_3$$

$$K = 6X_1 + 12X_2 + 3,9X_3 - 1,2X_1X_2 + 1,8X_1X_3 - 1,8X_2X_3 + 15,6X_2X_3 + 18,3X_1X_2X_3$$

За отриманими даними рівнянь були побудовані діаграми «властивість-склад» суміші. На діаграмах прями, паралельні сторонам концентраційного трикутника, відповідають постійному складу FeSi та  $Al_2O_3$  в суміші, яка насичує.

Як видно з рис. 5.16 глибина дифузійного поверхневого шару при сумісному використанні активатора  $NH_4F$  та  $NH_4Cl$  і NaF така ж, як при застосуванні кожного окремо (вершина, середина лівої сторони та лівий кут трикутника). Мінімальне значення глибини дифузійного поверхневого шару (безпористого) відповідає спільному використанню активаторів  $NH_4Cl$  та NaF (лівий кут та середина основи).

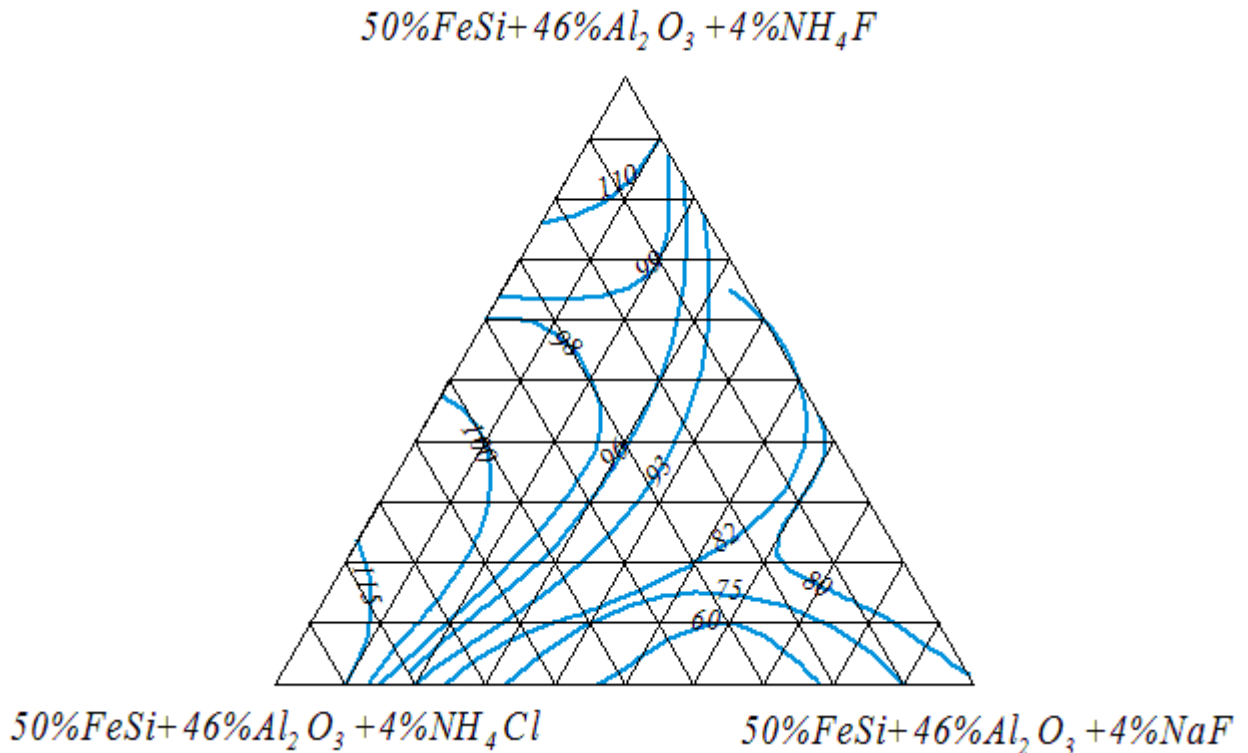


Рисунок 5.16 –Залежність глибини дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

Корозійна стійкість (рис. 5.17) досягає мінімального значення в області правого кута та середини основи, збільшуючись по мірі переходу до активаторів  $NH_4Cl$  та  $NH_4F$ .

На рис. 5.18 приведена діаграма залежності швидкості окислення від кількості активатора в суміші, яка насичує. З діаграми бачимо, що область найбільш високих швидкостей окислення відповідає найбільшій пористості поверхневого шару, яка утворюється при спільному використанні усіх активаторів.

Залежність коефіцієнта відносної зносостійкості від складу суміші, яка насичує, представлена на рис. 5.19. Максимальна величина зносостійкості відповідає області, що примикає до правого кута концентраційного трикутника та зменшується до вершини та лівого кута трикутника, що відповідає активаторам  $NH_4Cl$  та  $NH_4F$ .

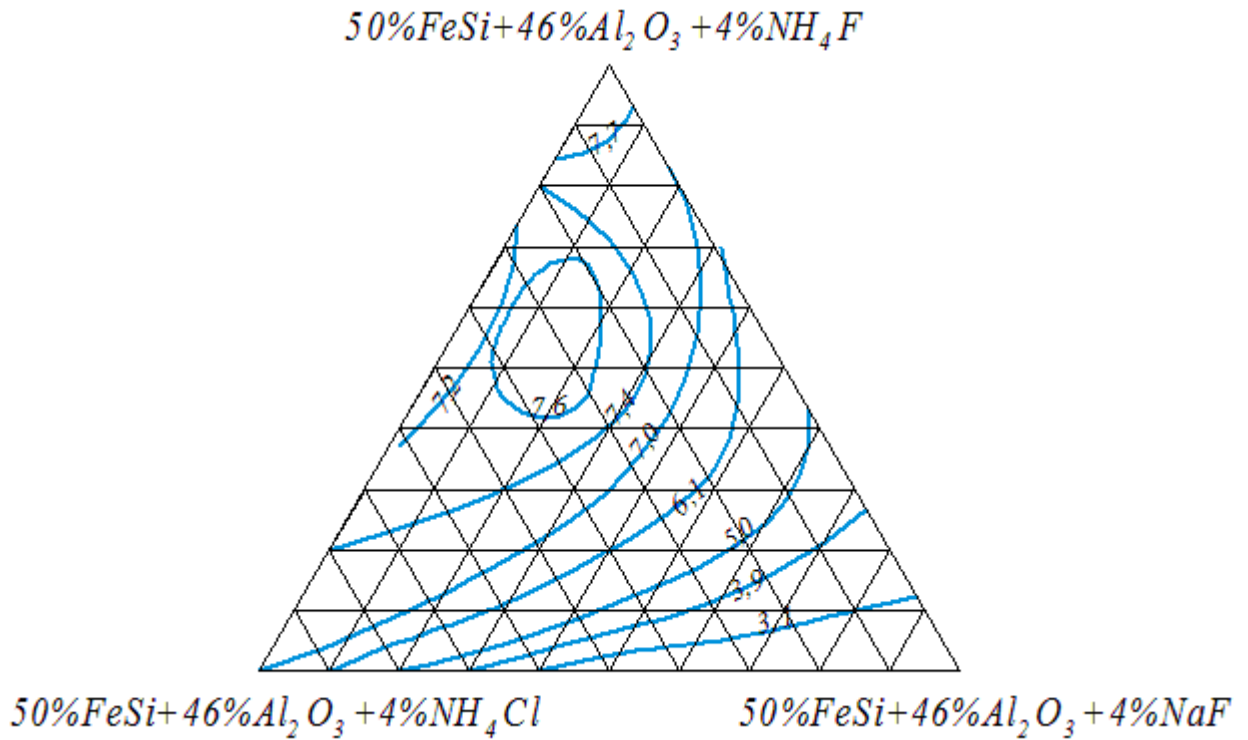


Рисунок 5.17 –Залежність корозійної стійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

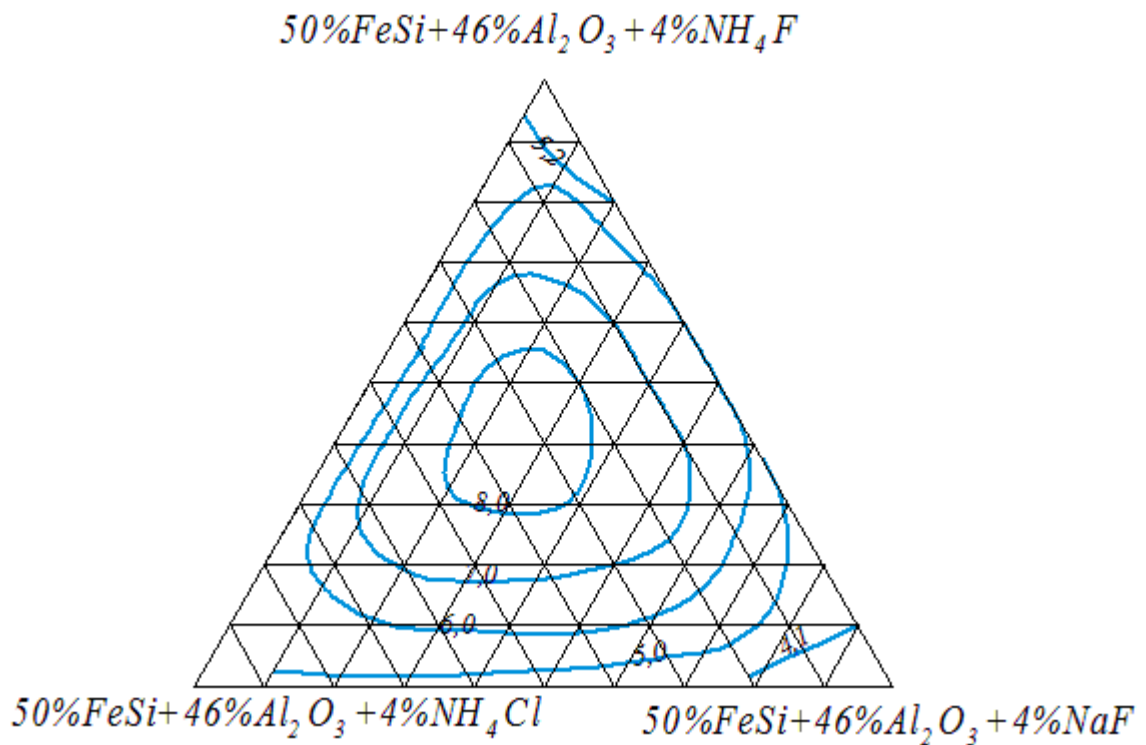


Рисунок 5.18 –Залежність окислення дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

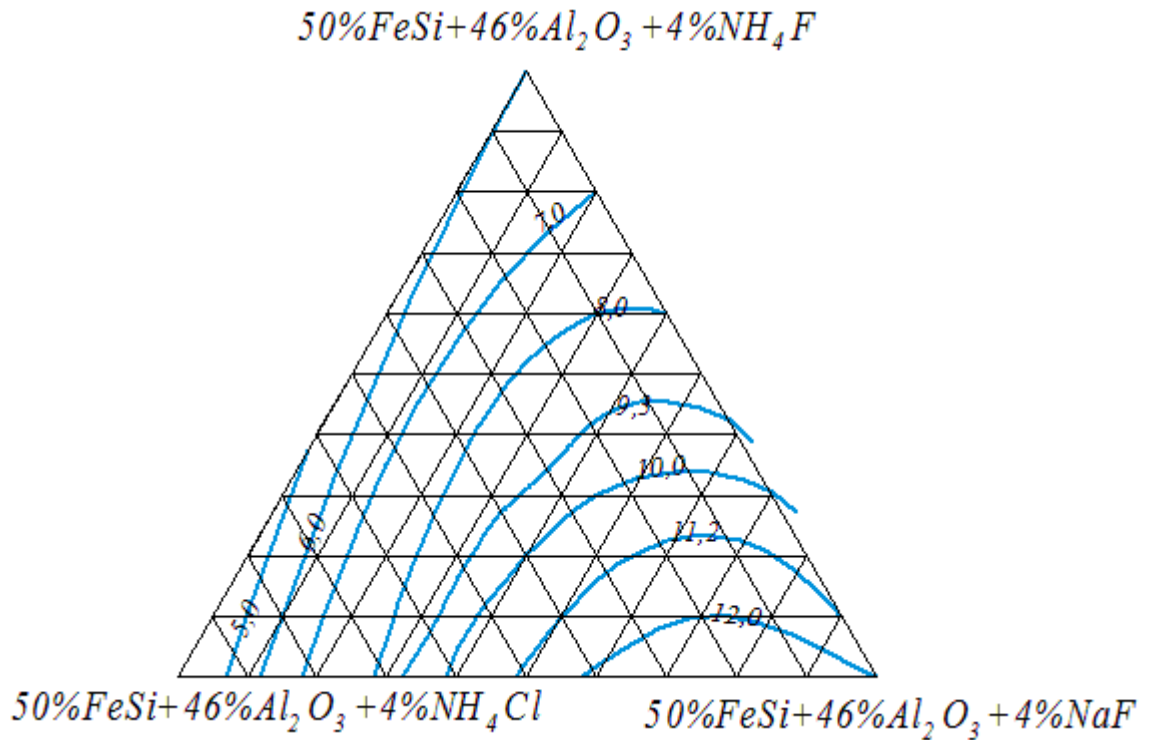


Рисунок 5.19 –Залежність коефіцієнту відносної зносостійкості дифузійного поверхневого шару від складу суміші, яка насичує [122]

### 5.3 Висновки до розділу 5

1. Застосування активаторів  $NH_4Cl$  та  $NH_4F$  в суміші, яка насичує, при дифузійному силіціюванні небажано, так як при цьому збільшення глибини дифузійного поверхневого шару супроводжується збільшенням пористості, тобто при високій інтенсивності середовища, яке насичує, на чавуні формуються багатофазні силіційні шари, які швидше за все не можуть представляти практичного інтересу, зважаючи на низькі механічні властивості, високу пористість та крихкість.

2. При силіціюванні з використанням активатора  $NaF$  глибина дифузійного поверхневого шару значно зменшується, однак разом з цим знижується і пористість.



3. Збільшення глибини безпористого дифузійного поверхневого шару та одночасне поліпшенні його корозійної стійкості можливо при використанні активатора, що складається з  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NaF}$  в співвідношенні 1:1. Загальний вміст їх в суміші, яка насичує, не повинно перевищувати 4%.

4. Варіюючи складом суміші, яка насичує, при силіціюванні сірого чавуну в порошкових сумішах, де джерелом кремнію є  $\text{FeSi}$ , якісні шари формуються при спільному застосуванні активаторів  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NaF}$ , тобто при невисокій інтенсивності середовища, яке насичує. Недоліком процесу в цьому випадку є обмежена можливість отримання  $\alpha$ -поверхневого шару значної товщини.

## РОЗДІЛ 6

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВОГО ОПРОБУВАННЯ ПРОЦЕСІВ ДИФУЗІЙНОГО ЛЕГУВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ЛИТИХ ВИРОБІВ ХІМІЧНОГО УСТАТКУВАННЯ В УМОВАХ ПІДПРИЄМСТВА

6.1 Номенклатура деталей, що вимагають підвищення корозійних властивостей; умови їх експлуатації та матеріали виготовлення

У холдингу «РайАгроПромСнаб» (до складу якого входить ПрАТ «Бердянські жниварки», «Агінол» та ін.) серед устаткування, працюючого в умовах постійного контакту з агресивними середовищами, в найбільш важкому стані опиняються насоси та запірні апаратура. Для перекачування 10% розчину  $H_2SO_4$  використовуються відцентрові насоси. Робочі колеса відцентрових насосів, крани різних типів, вентилі і інші деталі виготовляються зі Сталі 25Л та сірого чавуну марки СЧ 100. Головною причиною виходу з ладу цих деталей, а отже, і вказаного устаткування, являється інтенсивна корозія, що призводить до передчасного їх руйнування. У табл. 6.1 приведені найменування і розміри деталей, що характеризуються найбільш низькою стійкістю, а також середній термін служби деталей. Очевидно, що вихід з ладу однієї з цих деталей часто призводить до зупинки насоса, внаслідок чого мають місце великі витрати на ремонтні роботи.

Враховуючи позитивні результати, отримані при дослідженні впливу різноманітних дифузійних шарів на корозійну стійкість сталі та чавуну в лабораторних умовах, спільно з підприємством ПрАТ «Бердянські жниварки», було виконано дослідно-промислове випробування можливості підвищення експлуатаційної стійкості ряду найбільш відповідальних деталей відцентрових насосів шляхом їх дифузійного титанування. При цьому використовувалася найбільш ефективна суміш, яка насичувала

60%FeTi+7%CdCl<sub>2</sub>+6%NH<sub>4</sub>Cl+27%AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблиця 6.1 – Найменування та розміри деталей, що вимагають підвищення корозійних властивостей

Найменування деталей	Марка матеріалу	Середовище	Термін служби до обробки, міс
Втулки захисні	Сталь 25Л	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3
Турбінки різні	СЧ-100	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3-4
Пробкові крани	СЧ-100	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8
Робочі колеса	СЧ-100	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3
Кулькові крани	СЧ-100	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6
Вентилі	СЧ-100	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6

## 6.2 Загальні вказівки по виконанню процесу дифузійного титанування

Дифузійне титанування у вказаній суміші, як відзначалося вище, дозволяє отримати на поверхні деталей з сталі та чавуну шар, що складається з карбідів титана (TiC) та титаніда заліза (FeTi), які мають високу кислотостійкість. Процес насичення здійснюється в порошковій суміші. При цьому литі вироби, які титануються укладають в герметично зачинені контейнери, засипаються порошковою сумішшю заданого складу і нагріваються до температури 950 – 1000°C, при яких відбувається дифузійне насичення поверхні литих виробів титаном.

Для здійснення дифузійного титанування використовувалися наступне устаткування та матеріали.

### 6.2.1 Устаткування:

Піч камерна з робочим простором 500×900×500 мм;

Робоча температура 900 - 1000 °С;

Контейнери сталеві (зварні), розміри більше насичуваних литих виробів на 50-60 мм по довжині та ширині.

### 6.2.2 Матеріали:

Основні компоненти насичуваної суміші:

Феротитан ( $FeTi$ ), 40-60% порошкоподібний. Розміри частинок 0,05...0,1мм;

Глинозем  $Al_2O_3$  порошкоподібний;

Хлорид кадмію  $CdCl_2$  порошкоподібний;

Хлорид амонію  $NH_4Cl$  порошкоподібний.

Допоміжні матеріали:

Силікатна глиба (подрібнена);

Вогнетривка глина;

Листовий азбест.

### 6.2.3 Підготовка матеріалів.

Основні компоненти суміші, яка насичує, не повинні містити вологу. У зв'язку з цим феротитан і глинозем необхідно прожарити до 300 – 400°C з витримкою 60 хв. Після цього компоненти використовуються для виготовлення суміші, яка насичує, включає:

Феротитану - 60%;

Хлористого кадмію - 7%;

Хлористого амонію - 6%;

Окисли алюмінію - 27% (по масі).

Після зважування усі компоненти ретельно перемішуються до отримання однорідного стану.

### 6.2.4 Підготовка деталей до дифузійної металізації.

Литі вироби перед упаковкою в контейнери мають бути очищені від окалини, іржі та знежирені. Укладання литих виробів необхідно проводити після засипки на дно контейнера поверхневого шару суміші 30...40 мм. Відстань між литими виробами в контейнері має бути не менше 20 мм. Проміжки між литими виробами в контейнері мають бути заповнені сумішшю, яка насичує. Товщина поверхневого шару між кришкою та верхніми литими

виробами повинна складати 30...40 мм. Рівень заповнення контейнера сумішшю, після її ущільнення, повинен знаходитися на 10-15 мм нижче верхньої кромки стінок контейнера. Упаковані таким чином контейнери накриваються шаром листового азбесту, а потім металевую кришкою. Проміжки між кришкою та стінками контейнера замазуються вогнетривкою глиною. Після сушки на повітрі протягом 3-5 годин контейнери готові до завантаження в піч. Разом з литими виробами в контейнер завантажуються зразок.

#### 6.2.5 Температурний режим титанування.

Температура титанування  $1000 \pm 20^\circ\text{C}$ .

Піч, до завантаження в неї контейнерів, нагрівається до температури  $500 \dots 550^\circ\text{C}$ . Контейнери встановлюються на піддоні з таким розрахунком, щоб забезпечити по можливості рівномірне прогрівання усіх стінок контейнера.

Нагрів контейнерів до температури насичення  $1000 \pm 20^\circ\text{C}$  можна проводити з будь-якою швидкістю.

Час витримки обчислюється з моменту виходу температури печі на заданий рівень  $1000^\circ\text{C}$  і воно повинне складати 6...8 годин. Після закінчення вказаної витримки контейнери охолоджуються в печі до температури  $600 \dots 500^\circ\text{C}$ , а потім вивантажуються з печі та охолоджуються на повітрі. Витягання литих виробів з контейнерів необхідно проводити після досягнення кімнатної температури.

#### 6.2.6 Контроль якості деталей після дифузійного насичення.

Деталі після титанування піддаються візуальному огляду. Поверхня їх повинна мати матово-сірий колір. На деталях не допускається: оплавлення кромки; привари порошкової суміші; окислення поверхні та інші дефекти. На зразках проводяться виміри твердості на твердомірі Роквела за шкалою А, а також оцінюється глибина та структура дифузійного поверхневого шару.

### 6.3 Результати дослідно-промислового випробування деталей, підданих дифузійному титануванню

Дифузійним титануванням були піддані робочі колеса насосів у кількості 15 штук, по 4 штуки кожного типорозміру, поміщалися в контейнерах. Упаковка та герметизація проводилася відповідно до рекомендацій, викладеними вище. Контейнери були занурені в піч із температурою 500°C. Подальший нагрів до 1000°C здійснювався по потужності печі та складав близько 4 годин. Час витримки 7 годин. Після цього контейнери охолоджувалися в печі до 500°C, а потім вивантажувалися та охолоджувалися на повітрі до кімнатної температури.

Вимірювання твердості показало, що величина її коливається в межах 45-50HRA. Глибина поверхневого шару, оцінена по зразках, склала 30 мкм. Після виготовлення шліфа на зразках у поверхні виявлений світлий шар, що складається з карбіду (TiC) та титаніду (Fe<sub>2</sub>Ti).

Враховуючи позитивні результати, отримані при дослідженні впливу титанування на корозійну стійкість сталі та сірого чавуну, в умовах цеху була проведена обробка 35 комплектів чавунних та сталевих деталей насосів.

Вказані насоси використовуються для перекачування 10% - розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Втулки цих насосів виготовляються зі Сталі 25Л, а робочі колеса та турбінки - з сірого чавуну СЧ 100. Термін служби цих деталей на перевищував 4-х місяців.

Після дифузійного титанування усі вказані деталі були встановлені на діючі насоси без додаткової обробки.

Результати експлуатації цих насосів показали, що термін служби збільшився приблизно в 3 рази, що дозволяє отримати приблизний річний економічний ефект у розмірі 1,8 млн грн в рік (акт апробації від 26.03.2021р. Додаток Б).

Таблиця 6.2 – Найменування та розміри деталей після підвищення корозійних властивостей

Найменування деталей	Марка матеріалу	Середовище $H_2SO_4$	Термін служби до обробки, міс	Орієнтовний термін служби після обробки, міс
Втулки захисні	Сталь 25Л	10%	3	9
Турбінки	СЧ-100	10%	3-4	12
Пробкові крани	СЧ-100	10%	8	24
Робочі колеса	СЧ-100	10%	3	9
Кулькові крани	СЧ-100	10%	6	18
Вентилі	СЧ-100	10%	6	18

## ВИСНОВКИ

За результатами проведених в роботі досліджень та узагальнень вирішена актуальна науково-практична задача пов'язана з удосконаленням існуючих технологічних процесів дифузійного легування поверхневого шару литих виробів хімічного устаткування з сірого чавуну та сталі за рахунок розробки раціонального складу суміші, яка насичує та, зокрема, використання різноманітних, в тому числі комплексних, активаторів.

1. За результатами проведених досліджень встановлено основні закономірності комплексного впливу вмісту компонентів суміші, активаторів та додаткових добавок на структуру, глибину, фазовий склад та основні експлуатаційні показники поверхневого шару литих виробів хімічного устаткування.

2. Встановлено, що найкращі показники корозійної стійкості (швидкість корозії та окислення) були отримані при титануванні з активатором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і добавкою хлориду кадмію та алюмінію. Це дозволило знизити швидкість корозії поверхневого шару литих виробів до  $7 \dots 12 \text{ мг/м}^2\text{год}$ , порівняно із покриттями, які було отримано без добавок. Отримані результати були досягнуті за рахунок формування на поверхні рівномірних дифузійних шарів глибиною  $500 \dots 550 \text{ мкм}$  з наявністю в структурі інтерметалідних ( $\text{TiFe}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ) та карбідних фаз (типу  $\text{TiC}$ ).

3. Встановлено, що при дифузійному хромуванні сталі та сірого чавуну, додаткове підвищення корозійної стійкості досягається шляхом введення в суміш, яка насичує,  $\text{FeMn}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Так після хромування в суміші  $\sim 15\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$  та  $\sim 3,5\% \text{ FeMn}$ , корозійна стійкість сталі зростає в 1,5 рази, а сірого чавуну в 3 рази, в порівнянні зі сплавом, отриманим в суміші для хромування, що не містить феромарганцю.

4. За результатами комплексного дослідження впливу складу суміші, яка насичує, вмісту активаторів та різноманітних добавок розроблена



технологія дифузійного легування поверхневого шару литих виробів хімічного устаткування яка передбачає застосування удосконаленого процесу титанування.

5. За результатами випробовування нової розробленої суміші для дифузійного титанування на ПрАТ «Бердянські жниварки» підтверджено підвищення експлуатаційних властивостей дифузійних шарів на литих виробках із сірого чавуну та сталі. Відповідно до акту апробації від 26.03.2021р. отримано наступні практичні результати:

- можливість встановлення литих виробів, після дифузійного титанування, на діючі насоси без додаткової обробки;

- збільшення втричі терміну використання литих виробів насосів для перекачування 10% розчину сірчаної кислоти;

- очікуваний річний економічний ефект складає 1,8 млн. грн. (акт апробації від 26.03.2021р Додаток Б.).

## ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гармаева И.А. Диффузионные покрытия сталей и сплавов. Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2013. 221 с.
2. Мельник П.І. Сучасні уявлення про механізм дифузійного формування поверхневого шару на залізі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12, № 3. 818 с.
3. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлих, 2006. 336 с.
4. Франчік Н.В. Комбінована лазерна та хіміко-термічна обробка шарів заліза з Сг та Ті в реакційних насичувальних середовищах: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01. / НТУУ «КПІ». Київ. 2012. 20 с.
5. Покрyтия и их использование в технике. В кн. «Прочность материалов и конструкций», под ред. В.Т. Трощенко. 2-е изд. Київ: Академперіодика, 2006. 1076 с.
6. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Дацюк О.Е., Хижняк О.В. Багатокомпонентні дифузійні шари на основі титану, алюмінію та кремнію на нікелі. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2015. № 1(99). С. 79–84.
7. Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. М.: Металлургия. 1979. 272 с.
8. Манько О.В., Стецько А.Є., Стецьків О.П., Гнатюк П.Є. Особливості формування дифузійного поверхневого шару на високовуглецевій сталі. *Науковий вісник. Збірник науково-технічних праць*. Львів 2001. Вип. 11.4. С.138-145.
9. Жигунов К.В. Общие закономерности процессов диффузионного насыщения при химико-термической обработке. *Машиностроитель*. 2004. N1. С.26-27.

10. Змий В.И., Руденький С.Г., Ковтун Н.В., Карцев Н.Ф. Активированная вакуумная химико-термическая обработка как способ получения многоцелевых защитных покрытий. *Порошковая металлургия*. 2003. С. 229-231.

11. Змий В.И., Руденький С.Г., Ковтун Н.В., Карцев Н.Ф. Активированная вакуумная химико-термическая обработка как способ получения многоцелевых защитных покрытий на металлических и углеродных материалах. *Порошковая металлургия*. 2003. № 5-6. С. 120-126.

12. Кофанова Н.К. Коррозия и защита металлов. Алчевск: Донбасс. горно-металлург. институт. 2003. 181 с.

13. Дубинин Г.Н. О перспективах развития химико-термической обработки металлов. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2004. N 7. С. 5-6.

14. Ворошнин Л. Г., Менделеева О. Л., Сметкин В. А. Теория и технология химико-термической обработки. Минск: Новое знание, 2010. 304 с.

15. Аршук М.В., Курило Н.А., Хижняк В.Г. Комплексні шари за участю титану та алюмінію. *Проблеми тертя та зношування*. 2009. №51. С. 123-130.

16. Горбатюк Р.М., Лоскутов В.Ф., Лоскутова Т.В. Комплексне насичення твердих шарів ніобієм та хромом. *Вісник Тернопільського державного технічного університету*. 1998. Т.3. Ч.4. С. 129-131.

17. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. М.: Металлургия, 1976. 798 с.

18. ДСТУ EN ISO 3651-1:2005 (ISO 3651-1:1998, IDT) Національний стандарт України. Сталі корозійнотривкі. Визначення тривкості до міжкристалітної корозії. Частина 1. Аустенітні та феритно-аустенітні (двофазні) сталі. Випробування на корозію у середовищі азотної кислоти визначенням втрати маси (випробування за Хю). Київ: Держспоживстандарт України, 2008. 6 с.

19. ДСТУ EN ISO 3651-2:2005 (ISO 3651-2:1998, IDT) Національний стандарт України. Сталі корозійнотривкі. Визначення тривкості до міжкристалітної корозії. Частина 2. Аустенітні та феритно-аустенітні (двофазні)

сталі. Випробування на корозію у середовищі сірчаної кислоти. Київ: Держспоживстандарт України, 2010. 6 с.

20. Хижняк В.Г., Дегула А.І., Лоскутова Т.В., Курило Н.А. Комплексні зносостійкі шари на основі тугоплавких сполук титану та хрому. *Проблеми тертя та зношування*. Київ. 2008. №49, Том 2. С. 519-522.

21. Дифузійні покриття, жаростійкість, мікротвердість, окиснення, сталі та чавуни, титаноалітування, титанування, хромування. *Порошкова металургія*. Київ: ІПМ ім.І.М.Францевича НАН України, 2015. №11/12. С. 128-136.

22. Сухомлин Г.Д., Лаухін Д.В., Бекетов О.В., Машковська А.В. Дослідження поверхневої енергії міжфазних границь під час дифузійного  $\gamma$  перетворення. *Металознавство та термічна обробка металів*. Науков. та інформ. бюл., 2015. № 2.

23. Сухомлин Г.Д. Поверхностная энергия межфазных  $\gamma \rightarrow \alpha$  границ при диффузионном превращении аустенита. *Строительство, материаловедение, машиностроение*: сб. науч. тр. Приднепр. гос. акад. стр-ва и архитектуры. Днепропетровск: 2013. Вып. 67. С. 7-11.

24. Большаков В.И., Сухомлин Г.Д., Сухомлин В.И. Кристаллографические связи цементитаустенит- феррит при диффузионном распаде аустенита. *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. Дніпро, 2016. № 5. С. 79-87.

25. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницький В.А. Дифузійні карбідні шари. Київ: Техніка, 1991. 168 с.

26. Хижняк В.Г., Калашніков Г.Ю., Харченко Н.А., Говорун Т.П., Хижняк О.В., Долгих В.Ю., Голишевський О.О. Структура, склад та властивості азотованих шарів після дифузійне легування поверхневого шару. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. № 4. С. 04033-1–04033-6.

27. Дацюк О.Е., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Харченко Н.А., Говорун Т.П., Сімкулет В.В. Фазовий і хімічний склад дифузійних титаноалюмохромових шарів. *Журн. нано- та електрон. фізики*. 2018. № 3. С. 03015-2–03015-4

28. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Дацюк О.Е. Дифузійні шари за участю титану, алюмінію та кремнію на сталі 12Х18Н10Т. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2014. №5. 132 с.
29. Замулко С.О. Формування силіцидних фаз при реакційній дифузії в системах "плівкові шари (5 - 30 нм) NiTi, монокристалічний кремній: автореф. дис. ... канд. техн. Наук. Нац. техн. ун-т України "Київ. політехн. ін-т. К., 2006.
30. Похмурский В.И., Далисов В.Б., Голубец В.М. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий. К.: Наукова думка, 1980. 188 с.
31. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В. Жаростійкість титаноалітованої сталі. *Металознавство та обробка металів*. К.: 2012. № 3. С. 44-49.
32. Аршук М.В., Хижняк О.В., Лоскутова Т.В. Газова корозія хромоалітованої сталі. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2012. № 6. С. 110-114.
33. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лесечко Д.В. Титаноалітування технічного заліза в закритому реакційному просторі середовищі хлору. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2009. № 4. С. 92-97.
34. Гурьев А.М., Лыгденов Б.Д., Власова О.А. Интенсификация процессов химико-термической обработки металлов и сплавов. *Фундаментальные исследования*. 2008. № 8. С. 48-50.
35. Соболев О.В. Механічні властивості шарів на основі титану. К.: ІМФ НАН України, 2005. 80 с.
36. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В. та ін. Структура та властивості твердого шару ВК8 з комплексними шарами за участю азоту, титану та алюмінію. *Пробл. тертя та зношування*. К.: Вид. Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2010. Вип. 54. С.60-67.
37. Хижняк В.Г., Курило Н.А., Летвицька І.В. Азототитанування сталей і твердих шарів. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2008. № 6. С. 83-88.
38. Федорак Р.М. Дифузійне залізнення та цементация титану. *Металознавство та оброб. металів*. 1998. № 4. С. 52-55.

39. Соболев О.В. Механічні властивості шарів на основі титану. К.: ІМФ НАН України, 2005. 80 с.

40. Ключников Ю.В., Самсоненко А.А., Близнюк Т.О. Застосування дифузійного титанування сталі X18H10T і X22T3MP з метою захисту поверхні від захоплення. Інновації молоді – машинобудуванню. 2018. URL:<http://s-konf.mmi.kpi.ua/imm/> (2018).

41. Алімов В.І., Дурягіна З.А. Корозія та захист металів від корозії. Донецьк-Львів: ТОВ "Східний видавничий дім". 2012. 328 с.

42. Дергач Т.О., Сухомлин Г.Д., Дейнеко Л.М. Вплив бору на структуроутворення та опір міжкристалітній корозії аустенітної сталі. *Металознавство та обробка металів*. Науково-технічний журнал. ФТІМС. Київ: 2004. № 2. С. 54-61.

43. Корозія металів та захист металів від корозії: бібліогр. покажч. / уклад.: О. Є. Поляков, А. П. Авдеєнко, Ю. П. Холмовой. Краматорськ: ДДМА, 2008. 160 с.

44. Курило Н.А., Хижняк В.Г., Сігова В.І., Марченко С.В. Фізико-хімічні умови процесу титанування азотованих шарів у середовищі хлору. *Вісник Сумського державного університету*. 2008. № 3. С. 29-33.

45. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лесечко Д.В., Лоскутова Т.В. Фізико-хімічні умови нанесення, структура та властивості шарів за участю титану і алюмінію на технічному залізі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. 11, № 3. С. 57-72.

46. Широков В.В., Павлина О.В. Особливості дифузійного газонасичення деяких шарів за умов внутрішнього фазовиділення. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2002. № 5. С. 124-130.

47. Хижняк В.Г., Дегула А.И., Харченко Н.А., Марченко С.В. Повышение износостойкости сталей и твердых сплавов диффузионным азоттитанированием. *Проблеми тертя та зношування*: наук.-техн. зб. К.: НАУ, 2012. Вип. 58. С.141-144.

48. Шевченко С.М., Сахарова В.Н., Пачурин Г.В., Иняев В.А. Повышение жаропрочности сталей. *Фундаментальные исследования*. 2006. №4. 103 с.
49. Хижняк О.В., Калашніков Г.Ю., Хижняк В.Г., Штойка В.Ю., Побережний Д.А., Данілов А.П. Дифузійні багат шарові шару карбідів, нітридів перехідних металів. *Проблеми тертя та зношування*. 2015, № 3 (68). С. 78-84.
50. Писаренко В.Г., Боковий Є.Ф. Структура і властивості поверхневого поверхневого шару після комбінованої ХТО. КНВО "ФОРТ" МВС України. *Міжвузівський збірник "НАУКОВІ НОТАТКИ"*. Луцьк, 2011 Випуск №32. С. 311-316.
51. Лоскутова Т.В., Сігова В.І., Хижняк В.Г., Комплексні карбідні покриття на металах і сплавах: Монографія. Суми: Вид-во СумДУ, 2009. 190 с.
52. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницький В.А. Дифузійні карбідні покриття. К.: Техніка, 1991. 168 с.
53. Бодрова Л. Г., Крамар Г. М., Лазарюк В. В., Мариненко С. Ю. Рентгеноструктурні дослідження твердих сплавів на полікарбідній основі. *Вісник Тернопільського державного технічного університету*. 2006. № 3. С. 34-42
54. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Дацюк О.Е., Хижняк О.В. Багатокомпонентні дифузійні покриття на основі титану, алюмінію та кремнію на нікелі. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*: науково-технічний журнал. 2015. № 1(99). С. 79–84.
55. Курило Н.А., Хижняк В.Г., Сігова В.І., Марченко С.В. Фізико-хімічні умови процесу титанування азотованих сплавів у середовищі хлору. *Вісник Сумського державного університету*. Сер. техн. науки. 2008. № 3. С. 29–33.
56. Дацюк О.Е., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В. та ін. Фазовий і хімічний склад дифузійних титаноалюмохромових покриттів. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2018. 10. № 3. С. 03015-2–03015-4.
57. Змий В.И., Руденький С.Г., Карцев Н.Ф., Полтавцев Н.С. Вакуумное диффузионное насыщение в условиях воздействия активатора и

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) как метод получения многофункциональных комплексных покрытий. *Вопросы атомной науки и техники*. 2007. № 2. С. 229–231.

58. Алімов В.І., Дурягіна З.А. Корозія та захист металів від корозії. Донецьк-Львів: ТОВ «Східний видавничий дім». 2012. 328 с.

59. Барьяхтар В.Г., Буравлев Ю.М., Шевченко В.П., Милославский А.Г., Иваницын Н.П. Особенности оптимизации состава газовой среды при химико-термической обработке металлов и сплавов. Нац. техн. ун-т "Киев. политехн. ин-т". Донецк : ДонНУ, 2003. 117с.

60. Соболев О.В., Андреев А.А., Шепель С.В. та ін. Использование структурного подхода при оценке эффективности газового и ионного азотирования сталей. *Физическая инженерия поверхности*. 2015. Т. 13, № 2. С. 202-208.

61. Герасимов С.А., Гресс М.А., Лаптева В.Г. и др. Сопротивление изнашиванию газобарических азотированных слоев на стали 12Х18Н10Т. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2008. №2 (632).

62. Чуняев О.М. Масоперенос при хіміко-термічній обробці залізовуглецевих шарів з використанням хлоридних активаторів в камерних печах: автореф. дис. ... канд. техн. Наук. Нац. техн. ун-т "Харк. політехн. ін-т". Х., 2006. 20 с.

63. Хома М.С. Проблеми руйнування металів у сірководневих середовищах. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. Львів. 2010. № 2. С. 55-66.

64. Ворошнін Л.Г., Менделєєва Д.Л., Сметкін В.А. Теорія і технології хімікотермічної обробки. М.: Нове знання, 2010. 304 с.

65. Писаренко В.Г. Комбінована хіміко-термічна обробка як ефективний спосіб підвищення довговічності деталей. *Проблеми трибології (Problems of Tribology)*. 2011. № 2. С. 75-78.

66. Лоскутов В.Ф., Погребова І.С., Бобіна М.М. та ін. Вибір раціонального складу вихідних реагентів та режимів ведення процесу при



хромосиліціюванні вуглецевих сталей. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2007. 8, №3. С. 618—623.

67. Обладнання харчових та переробних виробництв: традиції та інновації. Вітчизняний та світовий досвід: наук.-допом. бібліогр. покажч. / упоряд. О. В. Олабоді; Нац. ун-т харч. технол., Наук.-техн. б-ка. Київ, 2020. 247с.

68. Чергнега С.М., Погребова И.С., Янцевич К.В. и др. Микроструктура, химический и фазовый состав хромосилицидных покрытий на углеродистых сталях. *Порошк. металлургия*. 2005. № 1/2. С. 23-30.

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

70. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С. та ін. Карбідні шари на сталях і твердих сплавах. Тернопіль: Лілея, 1998. 144 с.

71. Пашечко М.И. Исследование взаимосвязи между механизмом износа и формированием структуры поверхностных пленок покрытий. *Проблеми тертя та зношування*. 2011. Вып.55. Киев: Изд. Национального авиационного университета. С. 94-105.

72. Гурьев М.А., Фильчаков Д.С., Гармаева И.А. та ін. Технология нанесения многокомпонентных упрочняющих покрытий на стальные детали. *Ползуновский вестник*. 2012. № 1. С. 73-78.

73. Чейлях А.П., Рябикина М.А. Повышение эксплуатационных свойств штамповых сталей диффузионным титанированием. *Наука та виробництво: зб. наукових праць*. ДВНЗ «ПДТУ». Маріуполь, 2018. Вип. 18. С. 78-88.

74. Мельник П.І., Остафійчук Б.К., Сидоренко С.І. Дифузійні процеси та твердофазні перетворення в металах і сплавах. І-Ф.: «Плай». 1999. 220 с.

75. Дегула А.І., Говорун Т.П., Харченко Н.А., Хижняк В.Г., Карпець М.В., Мисливченко О.М., Сметанін Р.С. Дослідження фазового та хімічного складу комплексних карбідних покриттів. *Металлофиз. новейшие технол. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2015, т. 37, № 11, С. 1461-1476.

76. VIII Міжнародна науково-технічна конференція Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2016: матеріали науково-технічної конференції, 30...31 травня 2016 р., м. Київ / заг. ред. Лютий Р.В., Гурія І.М. Київ: НТУУ «КПІ», 2016. 172 с.

77. Металознавство та термічна обробка металів: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01. Національний технічний університет України «КПІ». Київ, 2010. 25 с.

78. Баева Л.С., Медко Е.К. Повышение долговечности деталей машин методом нанесения многокомпонентных защитных диффузионных покрытий. *Наука - производству*. 2000. № 2. С. 15-17.

79. Посухов А.С., Семененко В.Е., Сорока Л.С., Стервиедов Н.Г. Информационно-аналитическая система для исследования диффузии в металлах и сплавах. *Системи обробки інформації*. 2010. Вип. 6. 306 с.

80. Мельник П.І., Остафійчук Б.К., Сидоренко С.І. Дифузійні процеси та твердофазні перетворення в металах і сплавах. І-Ф.: «Плай». 1999. 220 с.

81. Похмурський В.І., Федоров В.В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. НАН України. Фіз.-мех. ін-т ім. Г.В.Карпенка. Л., 1998. 206 с.

82. Змий В.И., Руденький С.Г., Карцев Н.Ф., Полтавцев Н.С. Вакуумное диффузионное насыщение в условиях воздействия активатора и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) как метод получения многофункциональных комплексных покрытий. *Вопросы атомной науки и техники*. 2007. № 2. С. 229-231.

83. Змий В.И., Руденький С.Г., Ковтун Н.В., Карцев Н.Ф. Химико-термическая обработка как способ получения многоцелевых защитных покрытий на металлических и углеродных материалах. *Труды Научно-практического симпозиума «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении»*. Харьков, 2000. 236с.

84. Фесенко А.Г., Убізький М.М., Кулик О.В., Шевчук Д.І. Спеціальні шари в машинобудуванні. Д: РВВ ДНУ, 2009. 92 с.

85. Клименко Л.П., Андреев В.І., Случак О.І. Дифузійна модифікація поверхонь пар тертя з застосуванням титанової губки. *Вісник ХНТУ*. № 4(67), 2018. С. 54-32.
86. Мнацаканов Р.Г., Мікосянчик О.О., Хімко М.С. Моделювання інтенсивності зношування. *Problems of Friction & Wear*. 2015, Vol. 1.
87. Евдокимов В.Д., Клименко Л.П., Евдокимова А.Н. Технология упрочнения машиностроительных материалов: Справочник. Одесса, Николаев: Изд-во НГГУ им. Петра Могилы. 2005. 352 с.
88. Degarmo, E. Paul; Black, J T.; Kohser, Ronald A. (2003). *Materials and Processes in Manufacturing* (вид. 9th). Wiley. с. 793.
89. Хільчевський В. В. Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів. К.: Либідь, 2002. 328 с.
90. Лахтин Ю. М., Арзамасов Б. Н. Химико-термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1985. 256 с.
91. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
92. Бялік О.М. та ін. Металознавство. К.: Політехніка, 2002. 383 с.
93. ДСТУ 8833:2019 Виливки із сірого чавуну з пластинчастим графітом. [чинний від 01.01.2020]. Київ. ДП «УкрНДНЦ». 2019. 8 с.
94. ДСТУ 8781:2018. Виливки зі сталі. [чинний від 01.01.2019]. Київ. ДП «УкрНДНЦ». 2018. 41 с.
95. Григорьев Ю. Д. Методы оптимального планирования эксперимента: линейные модели. СПб: Издательство «Лань», 2015. 320 с.
96. Евдокимов Ю. А., Колесников В.И., Тетерин А.И. Планирование и анализ эксперимента при решении задач трения и износа. М.: Наука, 1980. 228 с.
97. Радченко С. Г. Математичне моделювання та оптимізація технологічних систем. К. : Політехніка, 2001. 88 с.
98. Таран Ю.М., Калінушкін Є.П., Куцова В.З. та ін. Металознавство і термічна обробка металів і шарів із застосуванням комп'ютерних технологій. Дніпропетровськ: Дніпрокнига, 2002. 360 с.

99. ДСТУ ISO 6507-1:2007 Національний стандарт України. Матеріали металеві. Визначення твердості за Віккерсом Частина 1. Метод випробування. [чинний від 01.01.2009]. Київ. Держспоживстандарт України. 2010. 20 с.

100. Бабак В.П., Білецький А.Я., Приставка О.П. Основи теорії ймовірностей та математичної статистики. К.: КВІЦ, 2003. 432с.

101. Мажейка О.Й., Чайковський О.Б. Зміцнення деталей сільськогосподарських машин сучасними технологіями. *Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин*. КНТУ 2010, вип. 40, част. I.

102. Дрогомирецький Я.Н. Износостойкость деталей шламовых насосов ВШН-150, обработанных методом насыщения в порошковых смесях. *Тезисы докладов XXIII-го семинара по диффузионному насыщению и защитным покрытиям*, Ивано-Франковск: ИФИНГ, 1990. С. 314– 315.

103. Карпець М.В., Зауличний Я.В., Дудка О.І., Макаренко О.С. Нові матеріали та сучасні методи дослідження. Рентгеноструктурні дослідження. К.: НТУУ «КПІ», 2013. 150 с.

104. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: МИСИС, 1998. 406 с.

105. Миркин, Л. И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. М.: Машиностроение, 1979. 134 с.

106. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия М.: Металлургия, 1982. 632 с.

107. Бик М.В., Букет О.І., Васильєв Г.С. Методи захисту обладнання від корозії. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 318 с.

108. Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій / за ред. акад. Панасюка В.В. Львів: Каменяр, 1999. Т.1.352с., Т.2.346с., Т.3.286с.

109. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002.336с.

110. Козак С.І., Котур М.Г., Никипанчук М.В., Григораш В.В. Хімічні основи корозії конструкційних матеріалів. Львів: Ліга-Прес, 2001. 240 с.

111. NACE Standard TM 0284-2003. Standard Test Method Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking.

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

113. Кондрашова С.Г., Саприкін Є.В., Наумик В.В. Вплив складу суміші, що насичує, на формування структури та властивостей дифузійного титанованого шару на сірому чавуні. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2019. № 2. С. 24-30.

114. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лесечко Д.В., Лоскутова Т.В. Титаноалітування технічного заліза в закритому реакційному просторі в середовищі хлору. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2009. № 4. С.92-97.

115. Клименко Л.П., Андреев В.І., Дихта Л.М., Прищепов О.Ф., Случак О.І., Шугай В.В. Дослідження зносу чавунних поверхонь пар тертя, модифікованих титановою губкою. *Двигатели внутреннего сгорания*. 2018. №1. С. 63-66.

116. Аршук М.В., Микитчик А.В., Хижняк В.Г., Карпец М.В. Титаноалюминидные покрытия на стали 12X18H10T с барьерным слоем нитрида титана. *Специальная электрометаллургия*. 2011. №2. С. 50-55.

117. Kondrashova S., Saprykin E., Naumyk V. Effect of additional cadmium chloride additives to saturating mixture on the formation of diffusion titanium layer on steel and cast iron. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. 2021. Vol. 10 Issue 03. March. P. 711-714.

118. Баландин Ю.А. Комплексное насыщение поверхности хромом в слоях. *Черная металлургия*. 2005. № 7. С. 50-56.

119. Кондрашова С.Г., Саприкін Є.В., Наумик В.В. Вплив складу насичуючої суміші на структуру та властивості дифузійного хромованого шару на сірому чавуні. *Металознавство та обробка металів*. 2020. № 3. С. 7 – 15.

120. Серода Б.П., Ткаченко С.Н. Силицирование чугуна и стали в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобуд.* 2010. № 2. С. 84-90.

121. Литовченко С.В. Высокотемпературные силициды: свойства и применение. *East Eur. J. Phys.*, 2016. Vol. 3. No.3. P. 4-24.

122. Кондрашова С.Г., Саприкін Є.В., Наумик В.В. Романенко О.С., Ченцова А.О. Залежність структури і властивостей дифузійного силіційованого шару на сірому чавуні від складу суміші, яка насичує. *Метал та лиття України*, 2020. т. 28. № 3. (322). С. 64 – 72.

123. Ющенко К.А., Борисов Ю.С. та ін. Інженерія поверхні. К.: Наук. думка, 2007. 558 с.

124. Бялік О.М., Черненко В.С., Писаренко В.М., Москаленко Ю.Н. Металознавство. К.: Політехніка, 2008. 384 с.

125. Борисенок Г.В., Васильев Л.А., Волошнин Л.Г. и др. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: справочник. М.: Металлургия, 1981. 424 с.

126. Кондрашова С. Г., Саприкін Є. В., Наумик В. В. Вплив складу суміші, яка насичує, на експлуатаційні властивості дифузійного металізованого поверхневого шару на сірому чавуні та сталі. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2020: матеріали XII міжн. наук.-техн. конф.* (Київ, 28-29 квіт. 2020 р.). Київ: НТУУ «КПІ», 2020. С. 73 – 74.

127. R. Schmid-Fetzer, Al-Ti (Aluminium-Titanium) (Equi/Diagram, Assessment, 86), *MSJT Evaluation Program & In MSJT Stuttgart*. Stuttgart, 2002. P. 11-18.

128. Козечко В.А. Комплексная химико-термическая обработка конструкционных сталей. *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2015. № 4. С. 59-63.

129. Карпець М.В., Зауличний 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.

130. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. Особенности сталей легированных азотом. *Металловедение и термообработка*. М.: 2000. №12. С. 3-6, 65.

131. Катада Я., Вашицу Н., Баба Х. Национальный институт материаловедения (НИМ), Япония. Стали с повышенным содержанием азота, разработанные в Национальном институте материаловедения. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2005. № 11. С. 14-16.

132. Кондрашова С.Г., Саприкін Є.В., Наумик В.В. Розробка високоефективного способу дифузійне легування поверхневого шару деталей хімічного устаткування з сірого чавуну і сталі. *Литво. Металургія. 2020.*: Матеріали XVI Міжн. наук.-практ. конф. (Запоріжжя, 8-10 вер. 2020 р.). Запоріжжя: ФОП Мокшанов В.В., 2020. С. 75 – 77.

133. Kondrashova S., Saprykin E., Naumyk V. Development of high effective diffusion metallization method of cast iron and steal chemical equipment parts. «*Problems of corrosion and corrosion protection of materials*» *Corrosion 2020*: book of abstract XV international conference (Lviv, 15-16 Oct. 2020 ), Lviv Karpenko Physical-Mechanical Institute of NAS of Ukraine, 2020. P. 69.

## ДОДАТОК А



Таблиця А.1 - Результати рентгеноструктурного аналізу після дифузійного титанування

№ з/п	$J$	$\theta^\circ$	$\alpha, \text{кх}$	Фаза
Активатор 13%NaF				
1	сл	16,66	3,3696	Fe <sub>3</sub> Al
2	с	17,96	2,50	TiC
3	с	21,04	2,147	TiC
4	сп	30,41	1,52	TiC
5	сп	36,64	1,5818	$\alpha$ -Fe
6	сл	48,40	1,2918	Fe <sub>2</sub> Ti
7	сп	55,90	1,6666	$\alpha$ -Fe
8	о.сл	60,20	1,1133	$\beta$ -Fe
9	с	73,00	1,0102	$\alpha$ -Fe
Активатор 10% NH <sub>4</sub> F				
1	с	17,96	2,56	TiC
2	с	21,04	1,147	TiC
3	сп	30,41	1,52	TiC
4	сл	36,23	1,30	TiC
5	сл	36,50	1,296	Fe <sub>2</sub> Ti
6	о.о.сл	38,29	1,294	TiC
7	о.сл	51,22	0,49	TiC
8	сл	53,00	0,965	TiC
Активатор 13% NaCl				
1	сл	22,23	2,5532	TiC
2	сл	22,77	2,4960	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	сл	23,94	2,3804	$\beta$ -Fe
4	сп	25,65	2,2317	TiC
5	о.сл	26,46	2,1681	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	сл	27,80	2,6713	$\alpha$ -Fe
7	осл.	28,42	2,0298	Fe <sub>3</sub> AlC <sub>x</sub>
8	о.о.сл	31,02	1,8746	Fe <sub>3</sub> AlC <sub>x</sub>
9	с	37,38	1,5912	TiC
10	о.о.сл	39,40	1,5220	Fe <sub>3</sub> Al
11	сп	41,60	1,4550	Fe <sub>3</sub> Ti
12	сп	55,80	1,1680	TiC
13	сп	58,80	1,1294	TiC

Таблиця А.2 - Результати рентгеноструктурного аналізу після дифузійного титанування (сталь) 1 група сумішей

Номер суміші	№ з/п	Інтенсивність	$\theta^\circ$	$\alpha$ , кх	Фаза
1	2	3	4	5	6
Суміш №1	1	о.сл	22,43	2,5318	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2	ср	23,40	2,4324	TiN
	3	ср	25,80	2,2196	$\beta$ -Fe
	4	сл	27,30	2,1063	TiN
	5	о.с.	28,70	2,0116	$\alpha$ -Fe
	6	о.сл.	37,88	1,5733	$\beta$ -Fe
	7	сл	40,40	1,4905	TiC
	8	ср	42,70	1,4245	$\alpha$ -Fe
	9	сл	48,82	1,2835	$\beta$ -Fe
	10	с	56,11	1,1637	$\alpha$ -Fe
	11	с	73,02	1,0101	$\alpha$ -Fe
	12	сл	75,00	0,99604	$\alpha$ -Fe
Суміш №2	1	о.сл	22,38	2,5372	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2	ср	22,90	2,4826	TiC
	3	ср	24,10	2,3658	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	4	ср	25,70	2,2276	$\beta$ -Fe
	5	с	26,72	2,1485	TiC
	6	сл	27,80	2,0713	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	7	о.с	28,61	2,0174	$\alpha$ -Fe
	8	ср	42,61	1,4269	Fe <sub>2</sub> Ti
	9	ср	39,52	1,5181	TiC
	10	сл	45,08	1,3643	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	11	о.сл	48,20	1,2959	TiC
	12	сл	48,78	1,2843	$\beta$ -Fe
	13	о.с.	51,32	1,2375	TiC
	14	сл	54,75	1,1830	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	15	о.с	56,0	1,1653	$\alpha$ -Fe
	16	о	73,0	1,0102	$\alpha$ -Fe
	17	о.сл	75,90	0,99604	$\alpha$ -Fe
Суміш №3	1	о.сл	20,22	2,7950	
	2	сл	20,70	2,7330	
	3	сл	22,42	2,5329	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	4	с	22,94	2,4785	TiC
	5	ср	24,10	2,3658	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Продовження таблиці А.2

1	2	3	4	5	6	
	6	сл	24,96	2,2893	TiAl <sub>3</sub>	
	7	о.с	26,68	2,1515	TiC	
	8	о.с	27,68	2,0796	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	9	сп	32,51	1,7975	γ-Fe	
	10	о.сл	37,32	1,5934	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	11	с	39,38	1,5226	Ti	
	12	сл	48,30	1,2939	TiC	
	13	сл	49,62	1,2682	γ-Fe	
	14	сл	51,20	1,2396	TiC	
	15	сл	62,90	1,0852	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	16	о.сл	64,06	1,0743	TiC	
	17	о.сл	65,73	1,0597	TiN	
	18	о.сл	68,63	1,0377	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Суміш №4	1	сл.	22,40	2,5351	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		2	сп	23,0	2,4724	TiC
		3	сл.	24,12	2,3640	Fe <sub>2</sub> Ti
		4	сп	25,77	2,2230	β-Fe
		5	сп	26,78	2,1441	TiC
6		сл.	27,72	2,0768	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
7		о.с	28,61	2,0174	α-Fe	
8		о.сл	37,40	1,5905	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
9		сп	39,50	1,5187	TiC	
10		сп	42,60	1,4272	α-Fe	
11		сл.	48,70	1,2859	Fe <sub>2</sub> Ti	
12		о.с	55,98	1,1655	α-Fe	
13		о.сл	60,24	1,1128	β-Fe	
14		с	72,90	1,0107	α-Fe	
15		сл	76,88	0,99613	α-Fe	
Суміш №5	1	о.сл	22,40	2,5351	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	2	с	22,91	2,4816	TiC	
	3	сп	24,10	2,3658	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	4	о.сл	25,73	2,2252	β-Fe	
	5	о.с	26,70	2,1600	TiC	
	6	сп	27,80	2,0713	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	7	сп	28,58	2,0194	Fe <sub>2</sub> Ti	
	8	сл	37,30	1,5942	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	9	сп	39,40	1,5220	TiC	
	10	сл	42,65	1,4259	α-Fe	
	11	сп	48,26	1,2977	TiC	

Кінець таблиці А.2

1	2	3	4	5	6
	12	сл	51,21	1,2394	TiC
	13	сл	56,62	1,1636	$\alpha$ -Fe
	14	сл	64,0	1,0748	TiC
	15	сл	73,8	1,0092	$\alpha$ -Fe
Суміш №6	1	сл	22,40	2,5551	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2	сп	22,90	2,4826	TiC
	3	сл	24,14	2,3621	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	4	сл	25,80	2,2196	$\beta$ -Fe
	5	сп	26,71	2,0672	TiC
	6	сл	27,86	2,1492	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	7	о.с	28,63	2,0162	Fe <sub>2</sub> Ti
	8	о.сл	33,96	1,7793	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	9	о.сл	37,88	1,5733	$\beta$ -Fe
	10	сп	39,47	1,5107	TiC
	11	сп	42,68	1,4250	$\alpha$ -Fe
	12	о.сл	45,10	1,3698	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	13	сл.	48,90	1,2820	$\beta$ -Fe
	14	о.сл	51,20	1,2396	TiC
	15	с	56,08	1,1642	$\alpha$ -Fe
	16	сп	73,07	1,0099	$\alpha$ -Fe
Суміш №7	1	о.сл	22,40	2,5351	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2	с	22,90	2,4826	TiC
	3	сп	24,06	2,3695	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	4	о.с	26,70	2,1500	TiC
	5	сп	27,80	2,0713	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	6	сп	28,58	2,0194	Fe <sub>2</sub> Ti
	7	о.сл	37,21	1,5975	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	8	сп	39,43	1,5210	TiC
	9	о.сл	42,60	1,4272	$\alpha$ -Fe
	10	о.сл	44,92	1,3681	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	11	сп	48,20	1,2959	TiC
	12	сл	51,20	1,2396	TiC
	13	сп	56,02	1,1650	$\alpha$ -Fe
	14	о.сл	63,85	1,0762	TiC
	15	сл	73,20	1,0091	$\alpha$ -Fe
	16	сл	76,20	0,98689	TiC

Таблиця А.3 - Результати рентгеноструктурного аналізу після дифузійного титанування сталі (II група сумішей)

Номер суміші	№ з/п	Інтенсивність	$\theta^\circ$	$\alpha$ , кх	Фаза
1	2	3	4	5	6
Суміш №1	1	сл	16,27	3,4480	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2	сл	19,68	2,8686	Fe <sub>3</sub> Al
	3	сл	22,45	2,5297	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	4	сл	23,03	2,4696	TiC
	5	сл	25,16	2,3603	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	6	ср	25,50	2,2439	Fe <sub>3</sub> C
	7	сл	26,83	2,1404	TiC
	8	о.сл	27,85	2,0677	Fe <sub>3</sub> C
	9	о.с	28,30	2,0377	Fe <sub>3</sub> Al, Fe <sub>2</sub> Ti
	10	о.о.сл	33,98	1,7285	Fe <sub>3</sub> Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	11	сл	37,41	1,5902	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	12	сл	39,64	1,5143	TiC
	13	ср	42,10	1,4409	Fe <sub>3</sub> Al, Fe <sub>3</sub> C
	14	о.сл	45,06	1,3648	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	15	сл.	48,18	1,2963	TiC
	16	с	55,10	1,7779	Fe <sub>3</sub> Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	17	о.о.сл	68,56	1,0389	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Суміш №2	1	о.сл	16,20	3,4626	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2	о.сл	12,42	2,5329	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	3	ср	23,00	2,4724	TiC
	4	сл	24,11	2,3649	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	5	ср	26,76	2,1455	TiC
	6	с	28,30	2,0377	Fe <sub>3</sub> Al
	7	о.сл	33,90	1,7320	Fe <sub>3</sub> Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	8	о.сл	35,50	1,6636	Fe <sub>3</sub> Al
	9	сл	37,40	1,5905	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	10	ср	39,50	1,5187	TiC
	11	ср	47,20	1,3166	TiC
	12	о.сл	51,12	1,2410	TiC <sub>1,245</sub>
	13	сл	55,52	1,1719	Fe <sub>3</sub> Al
Суміш №3	1	сл	16,28	3,4460	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2	сл	22,49	2,5254	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	3	сл	23,08	2,4643	TiC
	4	сл	24,21	2,3537	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Продовження таблиці А.3

1	2	3	4	5	6	
	5	ср	25,53	2,2414	Fe <sub>3</sub> C	
	6	с	26,90	2,1352	TiC	
	7	о.сл	27,87	2,0697	Fe <sub>3</sub> C	
	8	о.сл	28,27	2,0397	Fe <sub>3</sub> Al	
	9	сл	34,02	1,7267	Fe <sub>3</sub> Al	
	10	сл	35,56	1,6611	Fe <sub>3</sub> Al	
	11	ср	37,42	1,5898	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	12	о.сл	39,80	1,5092	TiC	
	13	ср	42,14	1,4398	Fe <sub>3</sub> Al	
	14	о.сл	43,90	1,3932	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	15	сл	45,02	1,3657	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	16	сл	48,26	1,2947	TiC	
	17	с	53,12	1,2037	TiC	
	Суміш №4	1	сл	16,28	3,4460	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		2	сл	19,52	2,8911	Fe <sub>3</sub> Al
		3	сл	22,40	2,5351	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		4	сл	24,08	2,3677	Fe <sub>3</sub> C <sub>7,38</sub>
5		ср	25,48	2,2456	Fe <sub>3</sub> C	
6		о.сл	27,91	2,0638	Fe <sub>3</sub> C	
7		о.с	28,22	2,0430	Fe <sub>3</sub> Al	
8		о.сл	34,20	1,7276	Fe <sub>3</sub> Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
9		ср	37,40	1,5905	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
10		ср	42,20	1,4437	Fe <sub>3</sub> Al	
11		о.сл	43,80	1,3957	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
12		сл.	45,10	1,3638	Fe <sub>2</sub> Ti	
13		сл.	48,28	1,2947	Fe <sub>2</sub> Ti	
14		о.сл	51,80	1,2293	Fe <sub>3</sub> C	
15		с	54,96	1,1800	Fe <sub>3</sub> Al	
16		о.сл	68,60	1,0376	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Суміш №5	1	о.сл	22,45	2,5297	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	2	о.сл	23,50	2,4227	Fe <sub>2</sub> Ti	
	3	с	25,50	2,2439	Fe <sub>3</sub> C	
	4	о.сл	27,20	2,1134	Fe <sub>3</sub> C	
	5	о.с	28,20	2,0443	Fe <sub>3</sub> Al	
	6	ср	42,15	1,4395	Fe <sub>3</sub> C, Fe <sub>3</sub> Al	
	7	о.сл	43,82	1,3952	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	8	сл	45,10	1,3638	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	9	сл	48,23	1,2953	Fe <sub>2</sub> Ti	
	10	с	55,16	1,1770	Fe <sub>3</sub> Al	

Кінець таблиці А.3

1	2	3	4	5	6
Суміш №6	1	сп	23,08	2,4643	TiC
	2	сл	24,26	2,3512	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	3	сп	25,54	2,2406	Fe <sub>3</sub> C
	4	сп	26,90	2,1352	TiC
	5	сл	27,74	2,0754	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	6	о.с	28,33	2,0357	Fe <sub>3</sub> Al
	7	сл	32,54	1,7960	Fe <sub>2</sub> Ti
	8	сл	39,70	1,5123	TiC
	9	сл	42,21	1,4379	Fe <sub>3</sub> Al
	10	сл	48,54	1,2891	TiC
	11	с	55,38	1,1739	Fe <sub>3</sub> Al
	12	сл	62,88	1,0854	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	13	сп	71,60	1,0181	α-Fe
Суміш 7	1	сл	19,53	2,8897	Fe <sub>3</sub> Al
	2	сл	22,44	2,5308	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	3	сп	25,42	2,2505	Fe <sub>3</sub> C
	4	ос	28,18	2,0456	Fe <sub>3</sub> Al
	5	сл.	37,40	1,5905	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	6	сп	41,93	1,4457	Fe <sub>3</sub> Al
	7	сл.	48,00	1,2999	Fe <sub>2</sub> Ti
	8	с	54,93	1,1804	Fe <sub>3</sub> Al
	9	с	70,80	1,0229	α-Fe

Таблиця А.4 - Результати рентгеноструктурного аналізу після дифузійного титанування сірого чавуну

Номер суміші	№ з/п	Інтенсивність	$\theta^\circ$	$\alpha, \text{кх}$	Фаза
1	2	3	4	5	6
Суміш №1	1	сл	15,30	3,6610	
	2	сл.	16,24	3,4542	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	3	с	16,86	3,3308	Fe <sub>3</sub> Al
	4	сп	19,42	2,9055	Fe <sub>3</sub> Al
	5	сп	22,38	2,5373	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	6	о.сл	24,38	2,3403	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	7	сп	25,28	2,2622	Fe <sub>3</sub> C
	8	сп	27,13	2,1184	Fe <sub>3</sub> C
	9	о.с	28,07	2,0530	Fe <sub>3</sub> Al
	10	с	33,94	1,7302	Fe <sub>3</sub> Al
	11	о.сл	35,38	1,6685	Fe <sub>3</sub> Al
	12	сп	37,33	1,5930	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	13	сл.	40,06	1,5010	Fe <sub>3</sub> C
	14	сп	41,76	1,4505	Fe <sub>3</sub> Al
	15	сл.	45,00	1,3662	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	16	с	57,52	1,1452	Fe <sub>3</sub> C
	17	сп	70,12	1,0273	$\alpha$ -Fe
Суміш №2	1	сл	16,23	3,4563	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2	сп	16,82	3,3385	Fe <sub>3</sub> Al
	3	о.сл	19,54	2,8883	Fe <sub>3</sub> Al
	4	сп	22,40	2,5351	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	5	сл	24,15	2,3612	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	6	сп	25,47	2,2464	Fe <sub>3</sub> C
	7	сл	26,10	2,1958	Fe <sub>3</sub> C
	8	сл	26,88	2,1367	TiC
	9	о.с	28,19	2,0450	Fe <sub>3</sub> Al
	10	о.сл	33,93	1,7306	Fe <sub>3</sub> Al
	11	сп	37,36	1,5920	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	12	сп	42,10	1,4409	Fe <sub>3</sub> Al
	13	о.сл	43,84	1,3947	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	14	сл	45,08	1,3643	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	15	сл	48,20	1,2959	TiC
	16	сл	52,58	1,2164	Fe <sub>3</sub> C
	17	с	55,08	1,1782	Fe <sub>3</sub> Al



Продовження таблиці А.4

1	2	3	4	5	6
	18	сл	68,53	1,0380	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Суміш №3	1	сл	16,22	3,4584	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2	сп	19,51	2,8926	Fe <sub>3</sub> Al
	3	сп	22,42	2,5328	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	4	сл	24,20	2,3566	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	5	с	25,32	2,2588	Fe <sub>3</sub> C
	6	с	27,17	2,1156	Fe <sub>3</sub> C
	7	о.с	28,10	2,0510	Fe <sub>3</sub> Al
	8	сп	37,41	1,5901	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	9	о.сл	40,18	1,4473	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	10	сп	41,91	1,4463	Fe <sub>3</sub> Al
	11	о.с	43,96	1,3917	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	12	с	45,10	1,3638	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	13	сл	48,09	1,2981	Fe <sub>3</sub> C
	14	с	54,80	1,1822	Fe <sub>3</sub> Al
	15	сп	70,39	1,0255	α-Fe
Суміш №4	1	Сл.	16,28	3,4469	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2	Ср	19,52	2,8911	Fe <sub>3</sub> Al
	3	Сл.	22,41	2,5340	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	4	О.сл	24,20	2,3566	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	5	С	25,32	2,2586	Fe <sub>3</sub> C
	6	Сл.	27,14	2,1156	Fe <sub>3</sub> C
	7	О.с	28,11	2,0503	Fe <sub>3</sub> Al
	8	Сл.	37,36	1,5920	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	9	Ср	41,78	1,4499	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	10	О.сл	43,70	1,3983	Fe <sub>3</sub> Al
	11	О.сл	45,00	1,3662	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	12	Сл.	48,00	1,2999	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	13	О.с	54,70	1,1837	Fe <sub>3</sub> C
Суміш №5	1	о.сл	19,70	2,8658	Fe <sub>3</sub> Al
	2	сп	23,00	2,4724	TiC
	3	сл.	24,10	2,3658	Fe <sub>3</sub> C
	4	сп	25,50	2,2439	Fe <sub>3</sub> C
	5	с	26,50	2,1650	TiC
	6	о.с	28,28	2,0390	Fe <sub>3</sub> Al
	7	сп	31,10	1,8702	Fe <sub>3</sub> C
	8	о.сл	35,24	1,6742	Fe <sub>3</sub> Al
	9	сл.	34,52	1,5181	TiC
	10	сл.	42,10	1,4409	Fe <sub>3</sub> Al

Кінець таблиці А.4

1	2	3	4	5	6
	11	ср	46,84	1,3243	Fe <sub>3</sub> Al
	12	сл.	48,20	1,2959	TiC
	13	ср	55,07	1,1783	Fe <sub>3</sub> Al
	14	ср	55,62	1,1705	Fe <sub>3</sub> Al
	15	с	58,77	1,1297	Fe <sub>3</sub> Al
	16	ср	63,00	1,0842	TiC
Суміш №6	1	ср	22,96	2,4765	TiC
	2	сл.	26,77	2,1448	TiC
	3	о.с	27,45	2,0956	TiC
	4	ср	28,96	1,9951	Fe <sub>3</sub> C
	5	с	49,00	1,2800	Fe <sub>3</sub> C
	6	о.сл	53,54	1,2041	TiC
	7	с	62,27	1,0914	Fe <sub>3</sub> C
Суміш №7	1	ср	22,91	2,4816	TiC
	2	сл.	24,04	2,3714	Fe <sub>3</sub> C
	3	с	26,21	2,1872	Fe <sub>3</sub> C
	4	о.с	26,70	2,1500	TiC
	5	ср	30,68	1,8933	Fe <sub>3</sub> C
	6	ср	39,46	1,5200	TiC
	7	ср	46,10	1,3407	Fe <sub>3</sub> C
	8	сл.	48,17	1,2965	TiC
	9	о.сл	51,13	1,2408	TiC
	10	ср	62,20	1,0921	Fe <sub>3</sub> C
	11	О.сл	64,00	1,0748	TiC

Таблиця А.5 - Результати рентгеноструктурного аналізу після дифузійного хромування сталі

Номер суміші	№ з/п	Інтенсивність	$\theta^\circ$	$\alpha$ , кх	Фаза
1	2	3	4	5	6
Суміш №1	1	с	23,30	2,4423	Fe <sub>3</sub> C
	2	о.с	25,80	2,3196	Fe <sub>3</sub> C
	3	сл	52,32	1,2206	Fe <sub>3</sub> C
	4	с	60,69	1,1030	Fe <sub>3</sub> C
Суміш №2	1	с	23,30	2,4423	Fe <sub>3</sub> C
	2	о.с	25,80	2,2196	Fe <sub>3</sub> C
	3	о,сл	30,61	1,8972	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	4	о.сл	32,53	1,7965	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	5	сл	35,54	1,6619	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	6	сл	36,40	1,6279	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	7	сл	50,05	1,2601	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	8	ср	60,54	1,1085	Fe <sub>3</sub> C
Суміш №3	1	ср	24,15	2,3612	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	2	сл.	25,50	2,2439	Fe <sub>3</sub> C
	3	с	26,63	2,1552	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	4	о.с	28,38	2,0324	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	5	С	31,08	1,8713	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	6	сл.	32,70	1,7882	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	7	о.сл	33,21	1,7637	Fe <sub>3</sub> C
	8	ср	50,80	1,2466	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	9	ср	52,48	1,2180	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	10	ср	63,40	1,0804	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
Суміш №4	1	ср	23,48	2,4246	Fe <sub>3</sub> C
	2	о.с	25,79	2,2204	Fe <sub>3</sub> C
	3	ср	27,78	2,1077	Fe <sub>3</sub> C
	4	ср	28,61	2,0175	Fe <sub>3</sub> C
	5	о.сл	44,10	1,3882	FeCr
	6	ср	49,98	1,2614	FeCr
	7	ср	56,00	1,1653	$\alpha$ -Fe
	8	сл	72,92	1,0106	$\alpha$ -Fe
Суміш №5	1	сл.	24,00	2,3751	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	2	о.сл	25,51	2,2431	Fe <sub>3</sub> C
	3	ср	25,98	2,2053	Fe <sub>3</sub> C
	4	сл.	27,56	2,0879	Fe <sub>3</sub> C
	5	с	28,38	2,0324	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>

Кінець таблиці А.5

1	2	3	4	5	6
	6	ср	31,00	1,8757	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	7	сл	32,74	1,7862	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	8	о.сл	50,78	1,2469	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	9	ср	63,42	1,0804	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
Суміш №6	1	О.сл	24,20	2,3566	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	2	Сл.	25,50	2,2439	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	3	Ср	25,98	2,»053	Fe <sub>3</sub> C
	4	С	27,50	2,0921	Fe <sub>3</sub> C
	5	О.с	28,38	2,0824	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	6	О.сл	29,50	1,9618	Fe <sub>3</sub> C
	7	Сл.	32,76	1,7952	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	8	Сл.	50,75	1,2475	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	9	ср	69,47	1,0797	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
Суміш №7	1	ср	23,38	2,4344	Fe <sub>3</sub> C
	2	о.сл	24,20	2,3566	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	3	о.с	25,90	2,2116	Fe <sub>3</sub> C
	4	ср	28,48	2,0259	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	5	ср	50,45	1,2529	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	6	о.сл	60,80	1,1067	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	7	о.сл	63,80	1,0767	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>

Таблиця А.6 - Результати рентгеноструктурного аналізу після дифузійного хромування

№ з/п	$J$	$\theta^\circ$	$\alpha$ , кх	Фаза
1	2	3	4	5
Активатор 13%NaCl				
1	ср	16,24	3,4542	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	сл	24,10	2,3658	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	ср	25,79	2,2205	$\beta$ -Fe
4	ср	25,98	2,2053	$\beta$ -Fe
5	сл	27,50	2,0921	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	сл	28,10	2,0510	FeCr
7	о.с.	28,60	2,0181	$\alpha$ -Fe
8	ср	31,30	1,8595	FeCr
9	ср	31,64	1,8415	FeCr
10	о.ср	33,40	1,7549	FeCr
11	ср	35,17	1,6772	Fe <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>
12	сл	37,84	1,5747	$\beta$ -Fe
13	о.сл.	40,60	1,4844	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14	ср	42,72	1,4240	$\alpha$ -Fe
15	сл	48,90	1,2820	$\beta$ -Fe
16	сл	54,64	1,1845	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
17	с	56,10	1,1639	$\alpha$ -Fe
18	сл	57,60	1,1454	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
19	ср	59,80	1,1177	$\beta$ -Fe
20	с	73,10	1,0096	$\alpha$ -Fe
Активатор 13% NH <sub>4</sub> Cl				
1	сл	29,00	1,36	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
2	ср	29,45	2,310	Cr <sub>7</sub> C <sub>6</sub>
3	ср	33,00	2,10	Cr <sub>7</sub> C <sub>6</sub>
4	с	34,15	2,038	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
5	о.сл	35,30	1,96	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
6	сл	37,18	1,88	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
7	сл	37,42	1,87	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
8	сл	39,24	1,80	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
9	ср	39,48	1,79	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
10	о.сл	41,0	1,75	Cr <sub>7</sub> C <sub>6</sub>
11	о.сл	44,39	1,63	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
12	о.о.сл	46,96	1,3218	FeCr
13	о.о.сл	53,92	1,1953	AlN
14	сл	55,52	1,1719	$\alpha$ -Fe

Кінець таблиці А.6

1	2	3	4	5
Активатор 13%NH <sub>4</sub> F				
1	сп	28,85	2,374	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
2	сп	29,60	2,319	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
3	с	31,12	2,21	Fe <sub>3</sub> C
4	сп	31,00	2,1600	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
5	о.с	33,00	2,10	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
6	о.с	34,25	2,034	Cr <sub>7</sub> C <sub>6</sub>
7	сл	37,17	1,896	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
8	сп	39,30	1,807	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
9	сп	39,6	1,797	Cr <sub>7</sub> C <sub>6</sub>
10	сл	40,76	1,754	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
11	сл	43,35	1,668	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
12	о.сл	45,00	1,62	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
13	сл	48,92	1,2816	FeCr
14	сп	56,14	1,1633	AlN
15	сл	59,70	1,1183	Fe <sub>3</sub> AlC <sub>x</sub>
16	о.сл	61,37	1,006	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
17	сп	73,42	1,0069	α-Fe
Активатор 13% NaF				
1	сп	25,32	2,2588	FeCr
2	о.сл	27,00	2,1279	FeCr
3	о.с	28,30	2,0377	Fe <sub>3</sub> Al
4	сл	31,17	1,8664	FeCr
5	сп	39,30	1,808	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
6	сп	39,61	1,797	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
7	сп	43,35	1,668	Cr <sub>7</sub> C <sub>6</sub>
8	сп	45,0	1,62	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
9	сл	46,94	1,3222	FeCr
10	сл	53,0	1,2096	Fe <sub>3</sub> AlC <sub>x</sub>
11	сл	56,66	1,1563	α-Fe

Таблиця А.7 - Результати рентгеноструктурного аналізу після дифузійного хромування сірого чавуну

Номер суміші	№ з/п	Інтенсивність	$\theta^\circ$	$\alpha, \text{кх}$	Фаза
1	2	3	4	5	6
Суміш №1	1	ср	25,96	2,2069	Fe <sub>3</sub> C
	2	Сл.	27,42	2,0978	Fe <sub>3</sub> C
	3	Сл.	28,42	2,0208	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	4	о.сл	35,58	1,6603	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	5	о.сл	36,57	1,6214	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
Суміш №2	1	сл	25,96	2,2069	Fe <sub>3</sub> C
	2	сл	27,30	2,1063	Fe <sub>3</sub> C
	3	о.сл	33,10	1,7690	Fe <sub>3</sub> C
	4	о.сл	36,64	1,6187	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	5	сл	50,15	1,2583	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	6	о.сл	60,80	1,1067	Fe <sub>3</sub> C
Суміш №3	1	сл	24,18	2,3585	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	2	о.сл	25,80	2,2196	Fe <sub>3</sub> C
	3	ср	28,49	2,0253	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	4	сл	31,22	1,8638	Fe <sub>3</sub> C
	5	о.сл	37,37	1,5916	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	6	сл	50,79	1,2467	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	7	сл	63,54	1,0791	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
Суміш №4	1	о.сл	23,10	2,4623	Fe <sub>3</sub> C
	2	о.сл	25,70	2,2276	Fe <sub>3</sub> C
	3	сл	27,44	2,0964	Fe <sub>3</sub> C
	4	ср	28,54	2,0220	$\alpha$ -Fe
	5	о.сл	56,52	1,1582	Fe <sub>3</sub> C
Суміш №5	1	ср	18,32	2,0364	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	2	сл	31,20	1,8648	Fe <sub>3</sub> C
	3	сл	33,05	1,7713	Fe <sub>3</sub> C
	4	о.сл	52,24	1,2219	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	5	о.сл	54,60	1,1851	Fe <sub>3</sub> C
	6	о.сл	63,40	1,0804	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
Суміш №6	1	о.сл	24,12	2,3640	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	2	о.сл	25,60	2,2257	Fe <sub>3</sub> C
	3	о.сл	26,05	2,1997	Fe <sub>3</sub> C
	4	ср	28,43	2,0292	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	5	сл	32,98	1,7717	Fe <sub>3</sub> C
	6	сл	50,90	1,2448	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>

Кінець таблиці А.7

1	2	3	4	5	6
	7	о.сл	63,60	1,0785	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	8	о.сл	65,52	1,0615	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
Суміш №7	1	о.с	24,16	2,3603	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	2	о.с	25,60	2,2357	Fe <sub>3</sub> C
	3	ср	28,40	2,0311	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	4	о.с	31,21	1,8643	Fe <sub>3</sub> C
	5	сл	50,92	1,2445	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>



Таблиця А.8 - Результати рентгеноструктурного аналізу після дифузійного силіціювання

№ з/п	<i>J</i>	$\theta^\circ$	$\alpha$ , кх	Фаза
1	2	3	4	5
Активатор 13%NH <sub>4</sub> Cl				
1	о.сл	16,08	3,4872	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	О.сл	17,33	3,2431	Fe <sub>3</sub> Si
3	сл	11,73	3,1722	FeSi
4	сл	20,16	2,8030	Fe <sub>3</sub> Si
5	сл	22,03	2,5755	FeSi
6	сл	22,74	2,4999	AlN
7	о.сл	24,26	2,3512	AlN
8	сп	26,06	2,1990	Fe <sub>3</sub> N
9	сл	27,72	2,0768	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	с	28,88	2,0002	FeSi
11	сл	30,08	1,9274	AlN
12	сп	31,96	1,8250	FeSi
13	сл	37,36	1,5920	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14	о.сл	42,52	1,4291	AlN
15	сл	44,98	1,3667	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
16	сл	45,86	1,3461	FeSi
17	о.сл	47,25	1,3155	AlN
18	о.сл	51,20	1,2396	FeSi
19	сп	53,89	1,1957	FeSi
20	о.сл	55,22	1,1462	AlN
21	сл	57,36	1,1472	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
22	о.сл	59,83	1,1074	FeSi
23	сл	70,38	1,0256	FeSi
Активатор 13%NaCl				
1	сл	15,16	3,6940	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	сп	16,80	3,3423	SiO <sub>2</sub>
3	о.сл	17,25	3,2577	Fe <sub>3</sub> Si
4	о.сл	20,10	2,8110	Fe <sub>3</sub> Si
5	о.сл	22,33	2,5426	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	сл	25,90	2,2116	$\beta$ -Fe
7	с	28,82	2,0040	FeSi
8	сл	38,28	1,5594	$\beta$ -Fe
9	сп	43,23	1,4105	$\alpha$ -Fe
10	сл	48,83	1,2833	$\beta$ -Fe
11	сп	56,25	1,1618	$\alpha$ -Fe

Кінець таблиці А.8

1	2	3	4	5
Активатор 13%NaF				
1	ср	17,84	3,1533	Fe <sub>2</sub> Si
2	ср	21,38	2,5110	Fe <sub>2</sub> Si
3	ср	26,00	2,2057	β-Fe
4	о.с	28,98	2,0002	FeSi
5	о.с.	31,91	1,8276	FeSi
6	о.сл	40,60	1,4844	β-SiO <sub>2</sub>
7	сл	43,90	1,3932	FeSi
8	сл	45,82	1,3970	Fe <sub>2</sub> Si
9	сл	47,22	1,3162	α <sub>тв</sub> SiO <sub>2</sub>
10	сл	51,23	1,2390	FeSi
11	с	54,00	1,1941	FeSi
12	сл	59,90	1,1166	FeSi
13	о.сл	63,13	1,0830	β-SiO <sub>2</sub>
14	сл	66,61	1,0525	FeSi
15	ср	70,38	1,0256	FeSi
16	сл	72,57	1,0125	α-Fe
17	сл	76,46	0,99365	β-SiO <sub>2</sub>
Активатор 13%NH <sub>4</sub> F				
1	ср	17,84	3,1533	FeSi
2	ср	21,98	2,5810	FeSi
3	ср	26,00	2,2087	β-Fe
4	о.с	28,88	2,0002	FeSi
5	о.с	31,91	1,8276	FeSi
6	о.сл	40,00	1,4844	SiO <sub>2</sub>
7	сл	43,90	1,3932	FeSi
8	сл	45,82	1,3470	FeSi
9	сл	47,22	1,3162	SiO <sub>2</sub>
10	сл	51,23	1,2390	FeSi
11	с	54,00	1,1941	FeSi
12	сл	59,90	1,1166	FeSi

Таблиця А.9 - Результати рентгеноструктурного аналізу після дифузійного силіціювання

№ з/п	$J$	$\theta^\circ$	$\alpha$ , кх	Фаза
1	2	3	4	5
Активатор 2% NH <sub>4</sub> Cl + 2% NaF (суміш №4)				
1	сл	15,25	3,6746	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	сп	16,89	3,2240	Fe <sub>2</sub> Si
3	о.сл	18,25	3,0847	Fe <sub>2</sub> Si
4	о.сл	19,38	2,9112	Fe <sub>3</sub> Si
5	сл	20,23	2,7937	Fe <sub>3</sub> Si
6	о.о.сл	22,05	2,5733	FeSi
7	сп	26,15	2,1920	Fe <sub>3</sub> N
8	с	29,02	1,9931	FeSi
9	о.о.сл	43,38	1,4065	FeSi
10	сп	57,33	1,1476	Fe <sub>3</sub> Si
11	сп	74,66	1,0077	$\alpha$ -Fe
12	сп	75,92	0,99596	Fe <sub>3</sub> Si

## ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з НР та МД  
 Національного університету  
 «Запорізька політехніка»



В.В. Наумик

2024 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор  
 ПрАТ «Бердянськ жнивварки»



О.В. Будянський

2024 р.

## АКТ

апробації процесів дифузійної металізації  
 деталей хімічного устаткування

«26» 03 2024 р.

м. Бердянськ

Цей акт складений комісією в складі:

Голови комісії: головний інженер Шавернєв О. М.

Члени комісії: в.о. начальника ливарного цеху Герасимчук Л.Л., завідувач кафедри «Машини і технологія ливарного виробництва» НУ «Запорізька політехніка», д.т.н., доц. Іванов В.Г., професор кафедри «Машини і технологія ливарного виробництва» НУ «Запорізька політехніка» д.т.н., проф. Воденников С.А., здобувач кафедри «Машини і технологія ливарного виробництва» НУ «Запорізька політехніка» Кондрашова С.Г.

Комісія розглянула результати дослідно-промислового опробування процесів дифузійної металізації деталей хімічного устаткування.

При реалізації данної технології використанні ідеї, розробки, рекомендації та матеріали дисертації Кондрашової С.Г.

Опробування проводили в березні 2021 року.

Дифузійним титануванням були піддані деталі насосів. Деталі поміщалися в контейнери, пакувалися, герметизувалися. Контейнери були занурені в піч із температурою 500°C. Подальший нагрів до 1000°C здійснювався по потужності

печі та складав близько 4 годин. Час витримки 7 годин. Після цього контейнери охолоджувалися в печі до 500°C, а потім вивантажувалися та охолоджувалися на повітрі до кімнатної температури.

Вимірювання твердості показало, що величина її коливається в межах 45-50 од. шкали А твердоміра типу Роквел. Глибина поверхневого сплаву, оцінена по зразках, склала 30 мкм. Після виготовлення шліфа на зразках у поверхні виявлений світлий сплав, що не труїться, що складається з карбіду ( $TiC$ ) та титаніду ( $Fe_2Ti$ ).

Враховуючи позитивні результати, отримані при дослідженні впливу титанування на корозійну стійкість маловуглецевої сталі та сірого чавуну, в умовах цеху була проведена обробка чавунних та сталевих деталей насосів.

Вказані насоси використовуються для перекачування 10% - розчину  $H_2SO_4$ .

Після дифузійного титанування усі вказані деталі були встановлені на діючі насоси без додаткової обробки.

Приблизний річний економічний ефект складає 1,8 млн грн в рік.

Акт виданий у зв'язку із захистом дисертації і не є основою для фінансових претензій.

Голови комісії

О. М. Шавернев

Члени комісії

Л.Л. Герасимчук

В.Г. Іванов

С.А. Воденников

С.Г. Кондрашова

## ДОДАТОК В

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший проректор

посада керівника

Національного університету «Запорізька

назва організації (підприємства)

політехніка»



підпис

Едуард ГУГНІН

(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

М.П.

06 2021 р.

АКТ

впровадження результатів НДР

11 06 2021 р.

м. Запоріжжя

Складено комісією у складі:

Голови

Валерій ІВАНОВ

(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

члени комісії

Вадим КУДІН

(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Свген ПАРАХНСВИЧ

Свген ІВАХНЕНКО

Комісія провела роботу по визначенню фактичного впровадження науково-дослідної роботи «Удосконалення процесів формування поверхневого

назва та № роботи

корозійностійкого шару литих виробів» № 2611 (0121U110992) та

дисертаційної роботи Кондрашової Світлани Георгіївни «Удосконалення процесів формування поверхневого корозійностійкого шару литих виробів»

виконаної у НУ "Запорізька політехніка" та установила, що результати вказаної роботи впроваджені на кафедрі «Машин і технології ливарного

Назва організації ( підприємства), структурного підрозділу

виробництва»

Вид та об'єм впровадження Вплив характеру активаторів на формування структури та властивостей дифузійного титанового, хромованого силіційованого шару та вплив додаткових присадок на фазовий склад, структуру та властивості дифузійного поверхневого легованого шару використані для оновлення лекційного курсу дисциплін «Теорія металургійних процесів», «Ливарні сплави та плавка», «Теоретичні основи ливарного виробництва» для здобувачів освіти галузі знань 13 Механічна інженерія, спеціальності 136 «Металургія» освітньої програми «Ливарне



виробництво чорних та кольорових металів і сплавів», спеціальності 131 «Прикладна механіка», освітньої програми «Обладнання та технології ливарного виробництва».

Досягнуті технічні результати, їх рівень підвищення якості підготовки здобувачів освіти галузі знань 13 Механічна інженерія, спеціальності 136 «Металургія» освітньої програми «Ливарне виробництво чорних та кольорових металів і сплавів», спеціальності 131 «Прикладна механіка», освітньої програми «Обладнання та технології ливарного виробництва».

Річний економічний ефект від впровадження складає (тис. грн.) \_\_\_\_\_

Складено в   2   прим.: 1-й прим. В НДЧ НУ “Запорізька політехніка”  
2-й прим. Виконавцю

Голова комісії

  
\_\_\_\_\_

Валерій ІВАНОВ

(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Члени комісії

  
\_\_\_\_\_


Вадим КУДІН

(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

  
\_\_\_\_\_

Євген ПАРАХНЄВИЧ

(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

  
\_\_\_\_\_

Євген ІВАХНЕНКО

(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)