

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА ІМЕНІ ПЕТРА ВАСИЛЕНКА

**Кругляк Ірина Василівна**



УДК 621.793.6

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

Спеціальність 05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків –2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Дніпровському державному технічному університеті  
Міністерства освіти і науки України

**Науковий консультант:** доктор технічних наук, професор,  
**Середа Борис Петрович,**  
Дніпровський державний технічний  
університет (м. Кам'янське), завідувач кафедри  
автомобілів та автомобільного господарства

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, старший  
науковий співробітник  
**Баглюк Геннадій Анатолійович,**  
Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича Національної академії наук  
України (м. Київ), заступник директора з наукової  
роботи;

доктор технічних наук, професор  
**Лаухін Дмитро Вячеславович,**  
Придніпровська державна академія будівництва  
та архітектури (м. Дніпро), професор кафедри  
матеріалознавства та обробки матеріалів;

доктор технічних наук, доцент  
**Клочко Оксана Юріївна,**  
Харківський національний технічний університет  
сільського господарства імені Петра Василенка,  
доцент кафедри технології матеріалів

Захист відбудеться «11» травня 2021 року о 10 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.832.04 при Харківському національному технічному університеті сільського господарства імені Петра Василенка за адресою: 61002, м. Харків, вул. Алчевських, 44.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка за адресою: 61002, м. Харків, вул. Алчевських, 44.

Автореферат розісланий « 9 » квітня 2021 року.

Вчений секретар спеціалізованої вченої  
ради Д 64.832.04, д.т.н., проф.



Є.І. Калінін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

Розвиток сучасної техніки характеризується значними вимогами до технологічного обладнання, тому виникає необхідність підвищення фізико-механічних і експлуатаційних властивостей матеріалів. Зі збільшенням вмісту легуючих елементів фізико-механічні характеристики зростають, але ймовірність крихкого руйнування підвищується, також збільшується і вартість легованого металу. В даний час, це пояснює значну зацікавленість щодо захисних шарів на конструкційних матеріалах. Застосування покриттів, перш за все обумовлено необхідними експлуатаційними властивостями. У зв'язку з прискореним розвитком техніки для підприємств чорної металургії і машинобудування України **актуальним** є надійність та довговічність деталей машин, їх висока якість і ефективність роботи, економія металу, боротьба з корозією та зносом. Рішення цих проблем перш за все пов'язане зі зміцненням поверхневого шару деталей. В дисертації запропонована технологія отримання дифузійних шарів із застосуванням композиційних насичуючих середовищ (КНС), що ґрунтується на використанні внутрішніх джерел тепла порошкової шихти. Характерні риси технології: використання більш дешевої внутрішньої хімічної енергії взаємодії реагентів (ECD), замість зовнішньої електричної, простота й низька вартість устаткування, збільшення продуктивності праці, що в цілому призводить до зниження собівартості продукції. Розробка нових захисних покриттів конструкційних і технологічних матеріалів, встановлення закономірностей зв'язку між показниками різних властивостей матеріалів, фізичні та фізико-хімічні явища в об'ємі і на поверхні деталей та вузлів з різних матеріалів в процесі експлуатації є **актуальною** проблемою наукових досліджень з матеріалознавства. Дослідження, які виконані в дисертації регламентовані паспортом спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота відповідає пріоритетному напрямку «Нові речовини і матеріали» відповідно до Закону України № 2519-IV від 09.10.2010 р. «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» та пріоритетному напрямку розвитку науки і техніки України «Створення та застосування технологій отримання, зварювання, з'єднання та обробки конструкційних, функціональних і композиційних матеріалів», затвердженому постановою Кабінету Міністрів України № 942 від 07.09.2011 р. Дисертаційна робота виконана на кафедрі автомобілів та автомобільного господарства Дніпровського державного технічного університету. Дослідження проводилися за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт: «Отримання захисних покриттів на вуглеграфітових матеріалах в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу для деталей аерокосмічної техніки» (№ ДР 0109U000648); «Отримання жароміцних сплавів

на інтерметалідній основі в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу» (№ ДР 0111U002176); «Поверхнєве зміцнення титанових сплавів деталей газотурбінних двигунів в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу» (№ ДР 0113U002049); «Розробка технології та організації промислового виробництва композиційних матеріалів, стійких в умовах дії високих температур та агресивних середовищ, для авіаційної та космічної техніки» (№ ДР 0115U004839); «Створення і дослідження ефективних способів зміцнення поверхневих шарів деталей автомобілів, дослідження впливу автотранспорту на навколишнє середовище» (№ ДР 019U003603). Дослідження також проводились за госпдоговірними тематиками за підтримки підприємств ПрАТ «Запоріжжкокс» і ПрАТ «Южкокс» за темами: «Отримання алітованих покриттів на конструкційних матеріалах, працюючих в умовах коксохімічного виробництва ПрАТ «Запоріжжкокс» (№ ДР 0119U000256); «Дослідження експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів з алітованими покриттями, працюючими в умовах ПрАТ «Запоріжжкокс» (№ ДР 0119U000256); «Дослідження експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів з титаноалітованими покриттями, працюючими в умовах ПрАТ «Южкокс» (№ ДР 0120U105805). У вищеназваних роботах здобувач брала безпосередню участь, як виконавець та використовувала отримані результати у дисертації.

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

**Завдання дослідження:**

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

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

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

– на основі математичного моделювання вирішити сполучену нелінійну двомірну задачу теорії ECD, яка включає рівняння теплопереносу, кінетики реакцій у хвилі ECD і задачу теорії дифузії в нестационарному тепловому полі;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Statistica, Toup View 3.7 for Digital Camera, 3D пакет Blender Foundation зі спеціальним алгоритмом voxel creation and design, MATLAB 10.

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

1. Вперше розроблено та сформульовано теоретичні фізико-хімічні положення формування функціональних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ, які полягають в термохімічному поєднанні елементів в єдину складову композицію, де головним чинником виступає вид композиційних сполук на базі оксидних систем з  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $WO_3$  і без оксидних систем з Al, V, Ti, Mo, B, W з 5...6% мас. газотранспортного агента:  $NH_4Cl$ ,  $I_2$ ,  $AlF_3$ ,  $NH_4F$ . При цьому використовуються внутрішні термохімічні джерела тепла енергетичної складової дифузії (ECD). Це розширює можливості створення конструкційних матеріалів, працюючих в умовах комплексного впливу агресивних речовин коксохімічного виробництва за рахунок підвищеної концентрації хрому на 5...27%, алюмінію на 8...19 %.

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

3. Вперше встановлено, що в умовах термохімічної взаємодії компонентів формуються багатофазні дифузійні шари:  $Fe_2Al_5$ ,  $Fe_3Al$ ,  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ,  $(Cr,Fe)_7C_3$ ,  $FeCr$ ,  $Al_2Cr_3$ ,  $CrAl_2$ ,  $V_2C$ ,  $VC$ ,  $TiC$ ,  $Mo_2C$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ ,  $Fe_3Mo_3C$ ,  $Fe_2Mo_2C$ ,  $(Fe,Cr,Al)_2B$ ,  $FeB$ ,  $Fe_3(CB)$ ,  $Fe_2W_2C$ ,  $Fe_7W_6$  з виділенням надлишкових зміцнюючих фаз на основі інтерметалідних сполук  $TiAl$ ,  $Cr_2Ti$ ,  $Fe_7W_6$ , що дозволяє підвищити показники зносостійкості матеріалів.

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

5. На основі теоретичних і експериментальних досліджень отримано нові закономірності впливу Al, V, Ti, Mo, B, W (12...35% мас.) – для безоксидних систем КНС №1 і  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $WO_3$  (20...35% мас.) – для оксидних систем КНС №2 на зносо-корозійні властивості конструкційних матеріалів.

6. Запропоновано та реалізовано принципово новий підхід щодо прогнозування експлуатаційних властивостей з використанням приведених

воксельних кольорів оцінки 3D структур: пористості, фазового складу, карбідних фаз, характеру розподілу насичуючих елементів в захисних дифузійних шарах з використанням оксидних і безоксидних систем.

7. Вперше отримано нові експериментальні дані та встановлено закономірності впливу складу композиційних насичуючих середовищ, що леговані хромом (15% мас.), алюмінієм (12...25% мас.), титаном (18% мас.), ванадієм (22% мас.), молібденом (32% мас.), бором (12% мас.), вольфрамом (35% мас.) на експлуатаційні властивості дифузійних шарів, що дає можливість збільшити відносну зносостійкість конструкційних матеріалів на 15...40%, корозійну стійкість на 18...35% і жаростійкість на 22...30% у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах. Залежність зносостійкості від часу випробувань описується поліномом п'ятого порядку, а корозійна стійкість у 20% водних розчинах HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> – поліномом четвертого порядку.

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

Здійснено промислову апробацію та впроваджено технологію отримання захисних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ. В умовах ПрАТ «Южжокс» зміцнено ковпачки бензольної та сірко-вуглецевої колони, форсунки колектору вежі гасіння, форсунки бензольного скрубера, форсунки скрубера уловлювання сірководню цеху уловлювання. Здійснено промислову апробацію технології отримання захисних шарів з використанням КНС на ПрАТ «Южжокс», «Полтавському ГЗК», ТОВ «Придніпровський механічний завод» і ТОВ «Верхньодніпровський авторемонтний завод» з очікуваним річним економічним ефектом від впровадження нових технологій 2 060 000 грн. Нові композиційні насичуючі середовища для зміцнення поверхні конструкційних матеріалів захищені 4 патентами України.

**Особистий внесок здобувача.** Основні наукові положення, які одержані в роботі, отримані автором особисто. Автору належить постановка завдань, обґрунтування мети, планування та проведення досліджень, моделювання та аналіз теоретичних, експериментальних результатів, узагальнення відомих і отриманих даних. У наукових публікаціях і у співавторстві особистий внесок здобувача складає від 35 до 100%, що включає теоретичні, експериментальні дослідження, промислові випробування та впровадження. Теоретичні та експериментальні результати досліджень, що виносяться на захист, одержані самостійно та викладені у роботах [1–74]. У наукових дослідженнях, що опубліковані у співавторстві, автору належать такі результати: визначення особливостей процесів структуроутворення дифузійних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ [1–3, 26, 29–38, 59, 60, 64–68, 70–74]; методологія та методика проведення досліджень [1–3, 5, 17, 18, 27, 47]; термодинамічне моделювання газового середовища [4, 7, 19, 21, 22, 25, 36, 37, 51, 67, 68]; моделювання формування дифузійних шарів [18, 19, 22, 25,

26, 31, 33, 35, 37, 38, 40, 46, 49, 50, 54]; визначення структури та фазового складу покриттів [1–3, 14, 24, 39, 41, 50, 54, 55, 66, 70]; дослідження: формування інтерметалідних фаз [6, 11, 13, 16, 41, 42, 48–50], зносостійкості покриттів [1, 2, 12, 14, 27, 39, 56–58], корозійної стійкості захисних покриттів [1, 2, 23, 28, 34, 45, 47, 52, 62, 72], жаростійкості покриттів [1, 2, 15, 17, 20, 55, 63], експлуатаційних властивостей захисних покриттів, працюючих в умовах коксохімічного виробництва [2, 21, 23, 24, 28, 34, 52, 53]; визначення структури та фазового складу покриттів при зміцненні: мідних сплавів [8–10, 13, 16, 21, 42, 44, 45, 69, 73], ВВКМ [1, 5, 15, 55, 61, 71, 74].

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

**Публікації.** За темою дисертаційної роботи опубліковано 74 науково-технічних праці, в тому числі: 3 монографії, 34 статті у наукових фахових виданнях України, 15 статей у закордонних виданнях, що індексуються наукометричною базою даних SCOPUS, 1 стаття у закордонному науково-технічному виданні, 17 публікацій у матеріалах і працях конференцій, отримано 4 патенти України. Індекс Гірша (h-index) h=5 SCOPUS.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел і 10 додатків. Повний обсяг роботи складає 457 сторінок, у тому числі основного тексту 307



сторінок. Робота ілюстрована 187 рисунками, наведено 59 таблиць. Перелік використаних літературних джерел складається із 390 найменувань на 40 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми досліджень та показано зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами, темами. Сформульовано мету та завдання, які були вирішені, дані характеристики об'єкту та предмету, розглянуті методи досліджень. Показана наукова новизна, практична цінність, апробація та публікації отриманих результатів з зазначенням особистого внеску здобувача, а також загальна структура роботи.

У першому розділі «Сучасний стан досліджень та перспективи розвитку технологій отримання дифузійних покриттів» проведено аналіз науково-технічної інформації, який показав, що перспективними матеріалами для виробів, працюючих в агресивних умовах металургійного виробництва на коксохімічних підприємствах є матеріали, на яких отримані захисні покриття.

Значний внесок у теорію і практику процесів дифузії в металах, розробки захисних покриттів в ізотермічних і нестационарних температурних умовах внесли роботи вчених матеріалознавців: академіка НАНУ Фірстова С. О., Баглюка Г. А., Скобло Т. С., Савуляка В. І., Ковалевського С. В., Большакова В. І., Глушкової Д. Б., Кіндрачука М. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Середи Б. П., Хижняка В. Г., Змій В. І., Похмурського В. І., Гурей І. В., Лабунця В. Ф., Мержанова О. Г., Боровинської І. П., Юхвида В. І., Лахтіна Ю. М., Когана Я. Д., Штеселя Е. А., Бокштейна Б. С., Арзамасова Б. М., Гур'єва О. М., Дубініна Г. М., Мінкевича А. Н., Земскова Г. В., Кідіна І. М., Петрової Л. Г., Чудіної О. В., Прокошкіна Д. А.; Ворошніна Л. Г., Ляховича Л. С., Кухарева Б. С., Щербакова Е. Д., Хіни Б. Б., Шматова О. А., Галинської Н. А.; Bartsch K., McCauley J. W., Frankhouser W. L., Matkowsky B. J., Moore J. J., Viljoen H.; Antczak G., Crank J., Ehrlich G., Gupta D., Mehrer H., Neumann G., Rubinstein I., Stark J. P., Wang, Y. F., Zhang Y., Zheng Y.; Whan W. C.; Watanabe Y.; Gany A.; Gauthier V. Застосування композиційних насичуючих середовищ, які зміцнюють поверхні деталей підтвердили перспективність нанесення покриттів на базі алюмінію, ванадію, титану, молібдену, бору та вольфраму. Ці дифузійні шари характеризуються високою зносо-корозійностійкістю. Ідея створення на поверхні дифузійної зони з специфічним хімічним складом привертає увагу фахівців, передусім, завдяки своїй раціональності. Саме на поверхні виробів зароджуються тріщини – передвісники руйнування, виникають максимальні напруження, як реакція на експлуатаційні навантаження, спостерігаються явища інтенсивного зносу та корозії. Одним із найдієвіших напрямків підвищення надійності машин є отримання заданих властивостей поверхонь деталей методами поверхневого зміцнення. Досліджено структурно-енергетичну модель зношування. Зносостійкість покриттів при однакових умовах і виду зношування залежить не лише від твердості матеріалу, але й від структури покриття. Градієнт зносостійкості за твердістю при однаковому виді

зношування різних. Збільшення твердості покриття можна домогтися формуванням у покритті твердих фаз (карбідів, боридів), але для суттєвого збільшення зносостійкості ці фази повинні бути надійно закріплені в металевій основі покриття. Проведено порівняльний аналіз зносостійкості боридних покриттів, отриманих з композиційних порошкових середовищ, які отримували алюмотермічним відновленням шихт із протіканням СВС-процесу в спеціальних ретортах позапічним способом. Розглянуті в дисертації публікації свідчать, що наразі розроблено доволі багато способів отримання захисних покриттів, яким присвячена значна кількість робіт. Проте існуючі методи отримання захисних дифузійних шарів (насичення в порошках при ізотермічних умовах, комплексна хіміко-термічна обробка, насичення поверхні шарів двома та більше компонентами, термодифузійна обробка, термогідрохімічна обробка та ін.) є енергоємними та характеризуються великою тривалістю процесу. Багатьох цих недоліків не мають захисні шари, отримані з використанням композиційних насичуючих середовищ, які формуються при термохімічному поєднанні елементів в єдину складову композицію при отриманні зміцнюючого дифузійного шару.

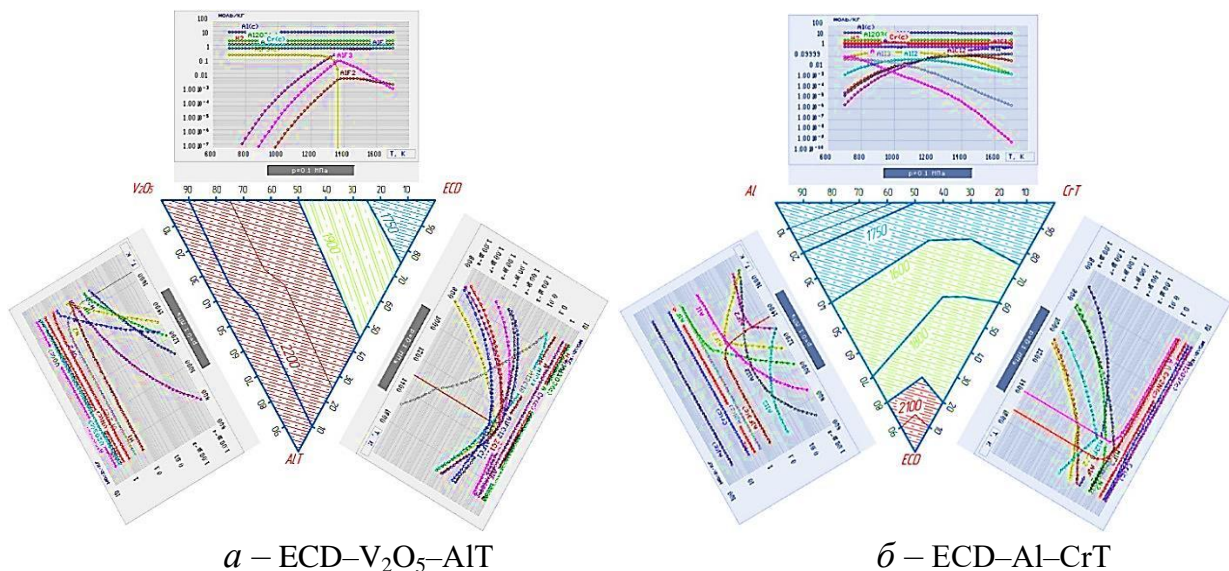
Підвищення експлуатаційних властивостей деталей, працюючих в агресивних умовах коксохімічного виробництва, можливе завдяки формуванню захисних покриттів з наперед заданими властивостями при малому часі обробки конструкційного матеріалу. Створення інноваційних процесів отримання захисних покриттів є складним науковим процесом. Розглянуті наукові публікації в недостатній мірі описують методики й результати досліджень структури та фазового складу, пористість, характер розподілу насичуючих елементів і зносо-корозійну стійкість покриттів, отриманих з використанням порошкових насичуючих середовищ. В результаті аналізу літературних джерел сформульовано мету та завдання дослідження.

У **другому розділі** *«Матеріали та методики експериментальних досліджень»* розроблена методологічна схема проведення досліджень щодо отримання нових дифузійних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ, методологія їх проведення. В роботі експериментальні дослідження здійснювались на розробленій дослідно-промисловій установці ДДТУ-11. В якості основних матеріалів використовували зразки з різним складом вуглецю та мідні стопи. Дослідження мікроструктури проводили на металографічному мікроскопі «Neophot-32» і електронному РЕМ-10бі при оцінці зображення 2D мікроструктур, вокселізації 3D при оцінці пористості, фазового складу, карбідних фаз, характеру розподілу насичуючих елементів.

Дослідження фазового складу покриттів проводили на рентгенівських установках ДРОН-2 і ДРОН-3. Мікрорентгеноспектральний аналіз захисних покриттів здійснювали на растровому електронному мікроскопі Carl Zeis AG-SUPRA 40WDS. Мікротвердість по товщині покриттів вимірювали на мікротвердомірі ПМТ-3 (ГОСТ 9450-76) і автоматизованому мікротвердомірі 402. Контроль залишкових напружень здійснювали на модернізованій установці «Піон-2». Мікрокрихкість захисних покриттів оцінювали за

значенням сумарного балу крихкості. Дослідження матеріалів на зношування проводили на машинах тертя СМТ–1 і МТ–5. Жаростійкість захисних покриттів досліджували відповідно до ГОСТ 6130-71. Випробування на корозійну стійкість здійснювали згідно ГОСТ Р9.905-2007 і ГОСТ 9.908-85. Моделювання технологічних умов протікання корозійних процесів в умовах агресивного середовища коксохімічного виробництва проводили в хімічному відділі Українського державного науково-дослідного вуглехімічного інституту (УХІН, Харків). Для визначення відносної корозійної стійкості конструкційних матеріалів застосовували метод циклічної вольтамперометрії. Для розробки раціональних КНС проводили математичне планування експериментів за методом Бокса-Уілсона.

У третьому розділі «Термодинамічне моделювання насичуючого середовища при формуванні дифузійних покриттів» проводили термодинамічне моделювання шляхом поєднання газових і конденсованих сполук з розрахунком адіабатичної температури для КНС (рис. 1).



а – ECD–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–AlT

б – ECD–Al–CrT

Рисунок 1 – Вміст газоподібних сполук в контейнері при проведенні насиченні в КНС

При підвищенні температури кількість галогенідів в газоподібній фазі зростає і виділяються конденсовані продукти. Характерно, що в області температур 700...1500 К відбувається розпад продуктів реакції та різке збільшення кількості молей газу. Газоподібні продукти, взаємодіють з елементами порошкової системи і переводяться в газову фазу. При алітуванні з'являються: AlH, AlH<sub>2</sub>, AlH<sub>3</sub>, AlCl, AlCl<sub>2</sub>, AlOCl, AlOCl<sub>2</sub>, AlHCl, AlI, AlI<sub>2</sub>, CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>, CrOCl, CrI, CrI<sub>2</sub>, CrI<sub>3</sub>. При ванадіюванні утворюється газова фаза: AlH, AlH<sub>2</sub>, AlCl, AlCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlHCl, AlH<sub>2</sub>Cl, AlHCl<sub>2</sub>, AlI, AlI<sub>2</sub>, AlI<sub>3</sub>, CrH, CrOH, CrCl, CrCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, VCl, VCl<sub>2</sub>, VCl<sub>3</sub>; при титануванні: AlH, AlH<sub>2</sub>, AlH<sub>3</sub>, AlF, AlF<sub>2</sub>, AlOF, AlHF, AlOHF<sub>2</sub>, CrO, CrH, CrOH, CrF, CrF<sub>2</sub>, CrF<sub>3</sub>, CrI, CrI<sub>2</sub>, CrI<sub>3</sub>, TiF, TiF<sub>2</sub>, TiF<sub>3</sub>, TiF<sub>4</sub>, TiOF, TiOF<sub>2</sub>, TiI, TiI<sub>2</sub>, TiI<sub>4</sub>,

TiOH; при молібденуванні: CrH, CrOH, CrCl, CrCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>, CrOCl<sub>2</sub>, CrI, CrI<sub>2</sub>, CrI<sub>3</sub>, MoCl, MoCl<sub>2</sub>, MoCl<sub>3</sub>, MoCl<sub>4</sub>, MoOCl, MoOCl<sub>2</sub>, MoI, MoI<sub>2</sub>, MoI<sub>3</sub>, MoI<sub>4</sub>; при боруванні: AlH, AlH<sub>2</sub>, AlF, AlF<sub>2</sub>, AlOF<sub>2</sub>, AlHF, AlHF<sub>2</sub>, AlI, AlI<sub>2</sub>, CrH, CrOH, CrF, CrF<sub>2</sub>, CrF<sub>3</sub>, CrF<sub>4</sub>, CrOF, CrOF<sub>2</sub>, CrI, CrI<sub>2</sub>, CrI<sub>3</sub>, BH, BOH, BOH<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, BF, BF<sub>2</sub>, BHF, BH<sub>2</sub>F, FBO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, BI, BI<sub>2</sub>; при вольфрамуванні: AlF, AlF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, AlOF, AlOF<sub>2</sub>, AlI, AlI<sub>2</sub>, AlI<sub>3</sub>, CrF, CrF<sub>2</sub>, CrF<sub>3</sub>, CrF<sub>4</sub>, CrOF, CrO<sub>2</sub>F, CrOF<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CrI, CrI<sub>2</sub>, CrI<sub>3</sub>, WF<sub>2</sub>, WF<sub>3</sub>, WF<sub>4</sub>, WOF, WO<sub>2</sub>F, WOF<sub>2</sub>, WOF<sub>3</sub>, WI<sub>2</sub>, WI<sub>3</sub>, WI<sub>4</sub>.

Проведені розрахунки термодинамічних властивостей: ентальпії, енергії Гібса, константи рівноваги хімічних реакцій, які визначають ступінь стійкості різних сполук при даній температурі. Отримано залежності внутрішньої енергії, теплоємності від T (К). Ентальпія розглядаємих реакцій від'ємна, таким чином всі реакції відновлення оксидів насичуючих елементів проходять з виділенням тепла. Визначено кінетичні схеми хімічних перетворень в досліджуваних системах. Проведені розрахунки та їх аналіз дозволили спрогнозувати механізм отримання захисних дифузійних покриттів і склад КНС.

У четвертому розділі «Математичне моделювання отримання дифузійних покриттів з використанням композиційних насичуючих середовищ» проведено математичне моделювання щодо поверхневого зміцнення сталі з використанням композиційного насичуючого середовища з ECD (energy component of diffusion). Схематично розглядаєма задача (рис. 2) вирішується для шару реакційноздатної шихти ABCD товщиною  $h_{ch} = AD$ , яка знаходиться на поверхні сталевого зразка CDEF товщиною  $h_{st} = DE$ .

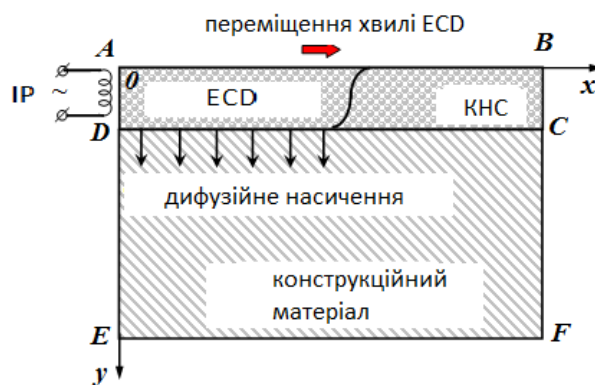


Рисунок 2 – Схема процесу насичення в композиційному насичуючому середовищі з використанням з ECD

Фронт хвилі з використанням ECD показаний викривленим, оскільки тепловідвід в сталь буде неминуче сповільнювати його рух з боку, що прилягає до поверхні DC. В даній системі відбувається комплекс процесів: поширення хвилі ECD в шарі шихти на поверхні сталі, нестационарний тепловідвід вглиб зразка і нестационарна дифузія атомів насичуючого елементу вглиб сталі в неізотермічних умовах. Після того, як хвиля ECD добігла до краю BC, дифузія атомів з поверхні DC і кондуктивний теплопереніс в сталі тривають протягом часу витримки  $t_h$ . Така задача є двовимірною, нестационарною і істотно неізотермічною. Кінетику взаємодії і тепловиділення в хвилі ECD досліджували

з використанням моделі Хайкіна-Мержанова. Поширення хвилі ECD в шарі композиційного насичуючого середовища  $ABCD$  і кондуктивний теплопереніс в сталевому зразку  $CDEF$  описується двовимірним нестационарним нелінійним рівнянням теплопровідності з коефіцієнтами, залежними від координат  $x$ ,  $y$  і від температури  $T$ :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \Phi, \quad \Phi = \rho_{pr} Q \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = (1 - \eta)^n k_0 \exp \left( -\frac{E_r}{RT} \right). \quad (2)$$

де  $T$  – температура [К],  $c = c(x, y, T)$  – масова теплоємність [Дж / (кг·К)],  $\rho = \rho(x, y, T)$  – щільність [кг / м<sup>3</sup>],  $\lambda = \lambda(x, y, T)$  – коефіцієнт теплопровідності [Вт / (м·К)],  $\eta$  – ступінь перетворення при ECD реакції (безрозмірна величина),  $0 \leq \eta \leq 1$ ,  $n$  – порядок реакції (прийнято  $n = 1$ )  $Q$  – тепловиділення реакції на одиницю маси продукту [Дж/кг],  $k_0$  – предекспонент в Ареніусівському виразі для швидкості реакції [с<sup>-1</sup>],  $E_r$  – енергія активації бруто-реакції у хвилі ECD [Дж/моль],  $R$  – універсальна газова постійна,  $R = 8,314$  Дж/(моль·К), нижній індекс "pr" означає продукт реакції.

Для розробки методу чисельного рішення задачі необхідно усі рівняння привести до безрозмірного виду. Використовуємо безрозмірні параметри:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= x/x_0, \quad \bar{y} = y/y_0, \quad \tau = t/t_0, \quad \theta = (T - T_0)/\Delta T_0, \quad \Delta T_0 = T_M - T_0, \\ \bar{\rho} &= \rho/\rho_0, \quad \bar{\rho}_{pr} = \rho_{pr}/\rho_0, \quad \bar{c} = c/c_0, \quad \bar{\lambda} = \lambda/\lambda_0, \quad , \end{aligned} \quad (3)$$

де  $t_0$ ,  $x_0$  і  $y_0$  – характерні масштаби за часом і осям  $0x$  і  $0y$ ,  $\rho_0$ ,  $c_0$  і  $\lambda_0$  – характерні значення щільності, теплоємності і коефіцієнту теплопровідності, відповідно,  $T_M$  – характерний масштаб температури,  $T_M < T_{ad}$ , де  $T_{ad}$  – адіабатична температура КНС,  $x$ ,  $y$  і  $\tau$  – відповідно безрозмірні просторові координати по осях  $0x$  і  $0y$  і безрозмірний час,  $\theta$  – безрозмірна температура,  $\bar{\rho}$ ,  $\bar{c}$  і  $\bar{\lambda}$  – безрозмірна (замасштабована) щільність, теплоємність і теплопровідність, відповідно. Введено характерні параметри:

$$\begin{aligned} v_x &= \frac{l_0^2}{x_0^2}, \quad v_y = \frac{l_0^2}{y_0^2}, \quad l_0 = \sqrt{\frac{\lambda_0 t_0}{\rho_0 c_0}}, \\ r &= t_0 k \exp \left[ -\frac{E_r}{R(T_0 + \Delta T_0)} \right], \quad S = \frac{Q}{c_0 \Delta T_0}, \quad \delta = \frac{R(T_0 + \Delta T_0)^2}{E_r}, \\ \beta &= \frac{R(T_0 + \Delta T_0)}{E_r}, \quad \gamma = rS = \frac{Q}{c_0 \Delta T_0} t_0 k \exp \left[ -\frac{E_r}{R(T_0 + \Delta T_0)} \right], \\ \xi &= \frac{\Delta T_0}{\delta} = \frac{\Delta T_0 E_r}{R(T_0 + \Delta T_0)^2}, \end{aligned} \quad (4)$$

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

Тоді рівняння теплопровідності (1) і кінетичне рівняння (2) у безрозмірному виді:

$$d \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = v_x \frac{\partial}{\partial x} \left( \bar{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + v_y \frac{\partial}{\partial y} \left( \bar{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + F, \quad F = \bar{\rho}_{pr} S \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (5)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = (1 - \eta)^n r \exp \left[ \frac{(\theta - 1)\xi}{1 + (\theta - 1)\beta\xi} \right], \quad (6)$$

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

Рівняння дифузійного масопереносу у безрозмірному виді запишеться аналогічно рівнянню (5):

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \chi_x \frac{\partial}{\partial x} \left( \bar{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \chi_y \frac{\partial}{\partial y} \left( \bar{D} \frac{\partial C}{\partial y} \right), \quad (7)$$

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

$$\chi_x = \frac{L_0^2}{x_0^2}, \quad \chi_y = \frac{L_0^2}{y_0^2}, \quad L_0 = \sqrt{D_0 t_0}. \quad (8)$$

Граничні умови II роду до рівняння дифузії (7) записуються:

$$-\bar{D} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0, y \in DE} = -\bar{D} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=B/x_0, y \in DE} = 0, \quad (9)$$

$$-\bar{D} \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=E/y_0, x \in AB} = 0. \quad (10)$$

Гранична умова III роду записується у безрозмірному виді:

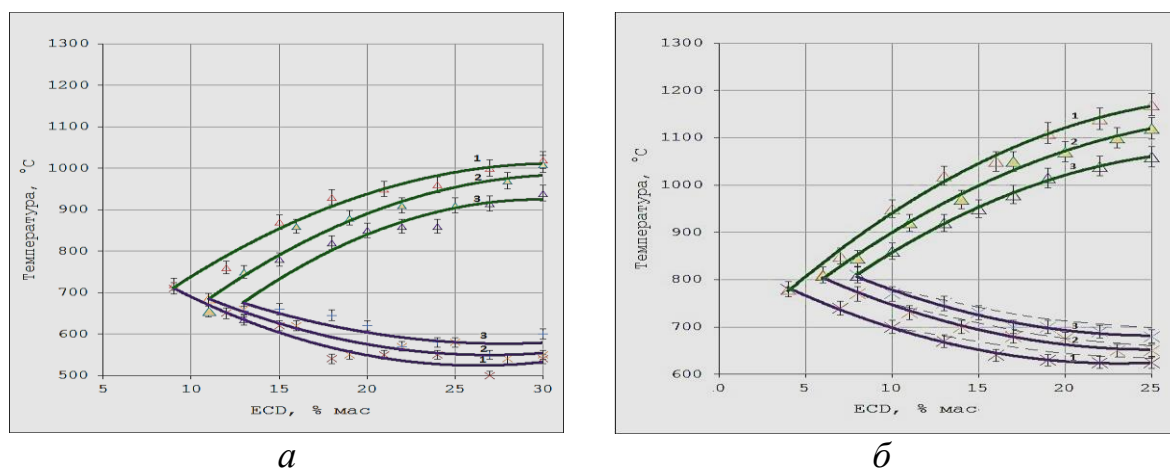
$$-\bar{D} \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{x, y=D/y_0} = \kappa_C \eta \Big|_{x, y=E} (C_s - C \Big|_{x, y=D/y_0}), \quad (11)$$

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

Чисельне рішення кінцево-різницевих рівнянь вирішуються методом прогонки з ітераціями. Після виконання умови збіжності ітерацій відбувається перехід на наступний шар за часом, і всі дії повторюються. Розрахунки тривають до досягнення заздалегідь заданого максимального часу  $\tau_{\max}$ . Температурні поля, при насиченні в КНС, мають дві зони: прогрівання та теплового самозаймання. Площина температурного поля залежить від температури самозаймання. Ряд зростання температурного поля в залежності від насичуючого елемента наступний: титанування – ванадіювання – алітування – вольфрамівання – борування – молібденування. На загальну картину найбільший вплив мають максимальна температура і швидкість розповсюдження хвилі самозаймання. Спрогнозовано товщину покриттів.

У **п'ятому розділі** «Розробка композиційних насичуючих середовищ для формування функціональних покриттів на конструкційних матеріалах». Визначено, що головними технологічними параметрами при отриманні покриттів з використанням КНС є температура самозаймання, максимальна температура та температура і час ізотермічної витримки. Доказано, що вплив кількості ЕСД і оксидів насичуючих металів приводить до вторинного підйому температури (рис. 3), коли проходить відновлення оксидів ванадію, титану,

молібдену, бору і вольфраму, що різко змінює термодинамічні характеристики процесу насичення. Зі збільшенням кількості інертної домішки настає виродження теплової хвилі, що характерно при вмісті ECD: від 3 до 6% при алітуванні, при ванадіюванні від 7 до 13%, при титануванні від 4,7 до 8%, при молібденуванні від 8,5 до 11,5%, при боруванні від 6,5 до 8,5%, при вольфрамуванні від 8,5 до 12%. Зменшення температури самозаймання також спостерігається при використанні насичуючих елементів для безоксидних систем, як інертних розріджувачів на стадії самозаймання. Одержано термодинамічні залежності (рис. 3) формування дифузійних шарів при використанні порошкових КНС.



*а* – КНС №1:1 – 20% мас. Al; 2 – 15% мас. Al; 3 – 10% мас. Al;  
*б* – 1 – 25% мас. Al; 2 – 20% мас. Al; 3 – 15% мас. Al

Рисунок 3 – Залежність температури самозаймання та максимальної температури при алітуванні (x – температура самозаймання; Δ – максимальна температура)

Це дає змогу прогнозувати інтенсивність процесу структуроутворення захисних покриттів на конструкційних матеріалах. Вперше встановлено та експериментально підтверджено, що температурні кінетичні залежності (табл. 1) при самозайманні та максимальні температури в КНС описуються поліномом другого порядку. Найбільші температури характерні при насиченні важкотопкими металами.

Таблиця 1 – Залежність характерних температур для КНС №1 (сталь 45)

Покриття	Температура самозаймання	Максимальна температура
<b>Ti</b>	$1y = -0,6466x^2 + 42,986x + 316,75$	$y = 0,4931x^2 - 32,598x + 1057,7$
	$2y = -0,8875x^2 + 52,631x + 199,37$	$y = 0,9251x^2 - 52,642x + 1323,6$
	$3y = -0,4676x^2 + 28,16x + 492,52$	$y = 0,3623x^2 - 25,817x + 948,17$
<b>Mo</b>	$1y = -0,4894x^2 + 32,817x + 591,79$	$y = 0,6845x^2 - 38,542x + 1140,8$
	$2y = -0,5214x^2 + 36,495x + 487,99$	$y = 0,6462x^2 - 38,197x + 1172,1$
	$3y = -0,6752x^2 + 44,622x + 346,97$	$y = 0,5301x^2 - 33,905x + 1162,5$
<b>V</b>	$1y = -0,4828x^2 + 34,583x + 430,77$	$y = 0,4931x^2 - 32,598x + 1057,7$
	$2y = -0,4276x^2 + 34,099x + 378,73$	$y = 0,5105x^2 - 29,302x + 957,1$
	$3y = -0,4077x^2 + 35,113x + 317,25$	$y = 0,4431x^2 - 26,369x + 903,51$

Продовження табл. 1

<b>W</b>	$1y = -0,5357x^2 + 34,345x + 580,54$	$y = 0,7077x^2 - 39,306x + 1146,4$
	$2y = -0,5214x^2 + 36,495x + 487,99$	$y = 0,6462x^2 - 38,197x + 1172,1$
	$3y = -0,6752x^2 + 44,622x + 346,97$	$y = 0,5301x^2 - 33,905x + 1162,5$
<b>B</b>	$1y = -0,5886x^2 + 40,298x + 382,08$	$y = 0,5093x^2 - 28,155x + 915,06$
	$2y = -0,661x^2 + 43,04x + 292,76$	$y = 0,6195x^2 - 32,391x + 969,35$
	$3y = -0,7278x^2 + 46,616x + 196,59$	$y = 0,5888x^2 - 31,027x + 981,5$
<b>Al</b>	$1y = -0,6944x^2 + 55,774x + 155,54$	$y = 0,205x^2 - 11,21x + 682,2$
	$2y = -0,5585x^2 + 49,539x + 188,99$	$y = 0,397x^2 - 21,929x + 853,42$
	$3y = -0,6749x^2 + 54,662x + 78,915$	$y = 0,4394x^2 - 25,6x + 941,69$

Аналіз реакцій, що протікають при отриманні дифузійних шарів з використанням КНС на сталях, а також результатів експериментів і металографічних досліджень дозволили запропонувати схеми формування захисних покриттів (приклад для алітування, табл. 2).

Таблиця 2 – Стадії формування дифузійних шарів в системі Fe-Cr-Al, на сталі 45, отриманих з використанням композиційних насичуючих середовищ

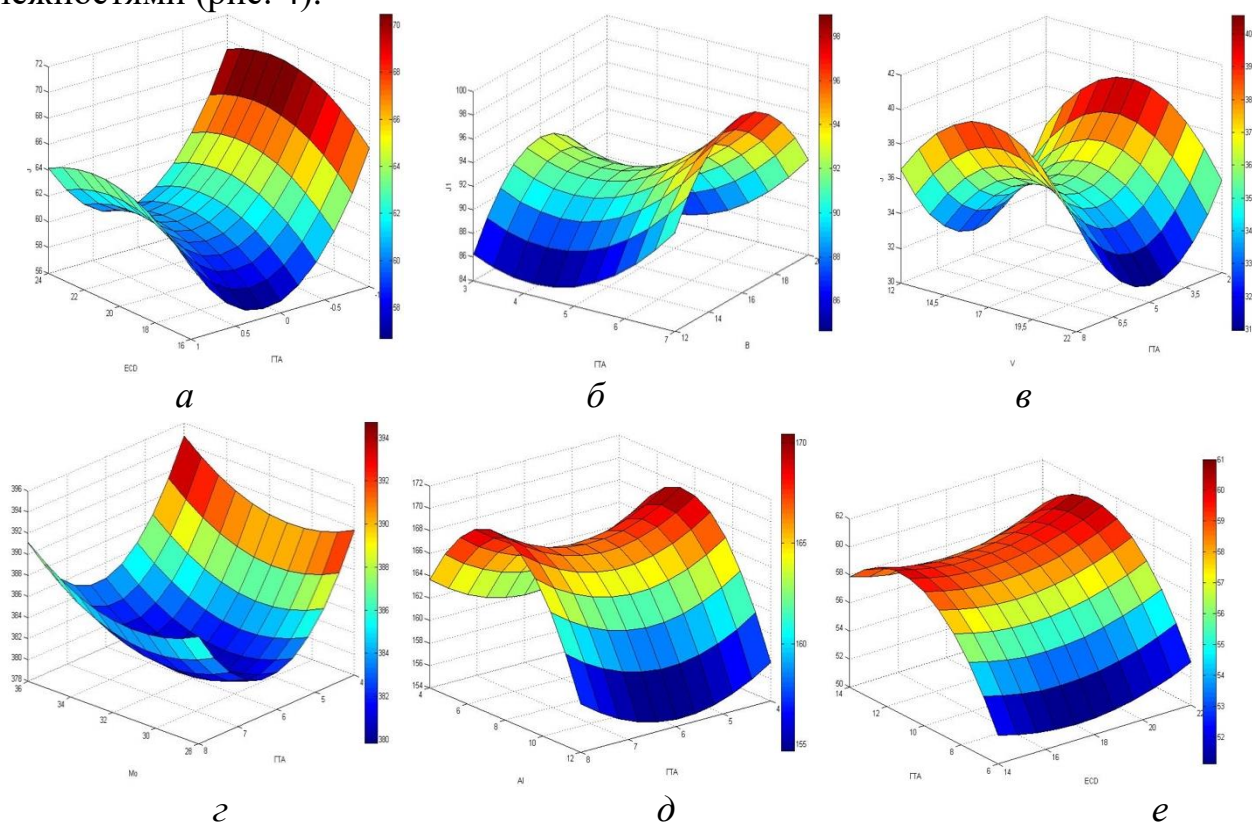
Етапи процесу	Склад насичуючого середовища	Фази	h, мкм
1. Нагрівання	HCl, I <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	-	-
2. Відновлення ECD	КНС №1: I, I <sub>2</sub> , I <sub>3</sub> , H, H <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> , Cl <sub>2</sub> , Cl <sub>3</sub> КНС №2: H, H <sub>2</sub> , Cl, Cl <sub>2</sub> , Cl <sub>3</sub> , I, I <sub>2</sub> , I <sub>3</sub> , O, OH	-	-
3. Початок формування дифузійного шару	КНС №1: AlH, AlH <sub>2</sub> , AlH <sub>3</sub> , AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlI, AlI <sub>2</sub> , CrO, CrH, CrCl, CrCl <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrI, CrI <sub>2</sub> , CrI <sub>3</sub> КНС №2: AlH, AlH <sub>2</sub> , AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlI, AlI <sub>2</sub> , AlI <sub>3</sub> , CrO, CrH, CrCl, CrCl <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrI, CrI <sub>2</sub> , CrI <sub>3</sub>	α-фаза Cr, Al	1 – 3
4. Ізотермічна витримка	КНС №1: AlH, AlH <sub>2</sub> , AlH <sub>3</sub> , AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlOCl, AlOCl <sub>2</sub> , AlHCl, AlI, AlI <sub>2</sub> , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrOCl, CrI, CrI <sub>2</sub> , CrI <sub>3</sub> КНС №2: AlH, AlH <sub>2</sub> , AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlHCl, AlH <sub>2</sub> Cl, AlHCl <sub>2</sub> , AlI, AlI <sub>2</sub> , AlI <sub>3</sub> , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrOCl, CrI, CrI <sub>2</sub> , CrI <sub>3</sub>	Тв.р-р Al і Cr в α-Fe, (Cr,Al,Fe) <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , (Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> Al, Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	3 – 90
5. Завершення процесу формування дифузійного шару	КНС №1: AlH, AlH <sub>2</sub> , AlH <sub>3</sub> , AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlOCl, AlOCl <sub>2</sub> , AlHCl, AlI, AlI <sub>2</sub> , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrOCl, CrI, CrI <sub>2</sub> , CrI <sub>3</sub> КНС №2: AlH, AlH <sub>2</sub> , AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlHCl, AlH <sub>2</sub> Cl, AlHCl <sub>2</sub> , AlI, AlI <sub>2</sub> , AlI <sub>3</sub> , CrO, CrH, CrOH, CrCl, CrCl <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrOCl, CrI, CrI <sub>2</sub> , CrI <sub>3</sub>	Тв.р-р Al і Cr в α-Fe, (Cr,Al,Fe) <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , (Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> Al, Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	90 – 100

На 1 стадії відбувається нагрівання шихти та деталей. З підвищенням температури згідно термодинамічного моделювання починається розпад газотранспортних агентів. На 2 стадії відбувається відновлення енергетичної складової (ECD), при алітуванні утворюється газова фаза, яка містить сполуки



I, I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>, H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, Cl<sub>3</sub> з хімічними елементами. Зі збільшенням температури спостерігається збільшення кількості галогенідів, це підтверджує можливість перенесення насичуючих елементів для утворення легованих дифузійних шарів. На 3 стадії – формується  $\alpha$ -фаза, легована Cr, Al. На 4 стадії – стадії ізотермічної витримки відбувається формування постійного дифузійного потоку коли утворюються тверді розчини насичуючих елементів в  $\alpha$ -залізі та карбіди (Cr,Al,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> і (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> і інтерметаліди Fe<sub>3</sub>Al, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. На 5 стадії – стадії охолодження завершується процес формування дифузійного шару. Для розробки раціональних складів КНС проводили математичне планування експерименту за методом Бокса-Уільсона. В якості параметрів оптимізації виступали зносостійкість (I) і корозійна стійкість (K).

У шостому розділі «Структура і кінетика формування захисних покриттів та прогнозування їх експлуатаційних властивостей» одержано аналітичні рівняння температурно-часових залежностей при використанні енергетичної складової, максимальної та мінімальної температур відновлення оксидів. В результаті математичного планування експериментів були отримані рівняння регресії, що характеризують вплив вмісту ECD і насичуючих елементів на експлуатаційні характеристики покриттів, і поверхні відгуку отриманих математичних моделей, які представлені тривимірними графічними залежностями (рис. 4).



*a* – титанування, *б* – борування, *в* – ванадіювання,  
*г* – молібденування, *д* – алітування, *е* – вольфрамуювання

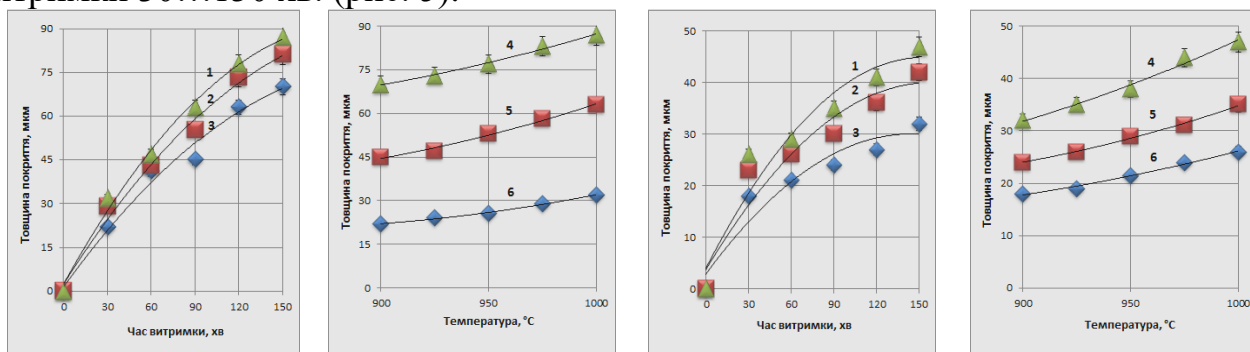
Рисунок 4 – Поверхні відгуку математичних моделей зносостійкості (СМТ-1, а–в  $\Delta I \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$ ) і корозійної стійкості в середовищі смолоперегінної дистиляційної колони у випарнику другого ступеня (г–е,  $\Delta K \cdot 10^{-4} \text{ мм/рік}$ )

Рекомендовані раціональні КНС (табл. 3) для отримання дифузійних захисних шарів, що формуються при нестационарних температурних умовах. Вперше встановлено та експериментально підтверджено, що залежності від температури (1 – 1000 °С, 2 – 950 °С, 3 – 900 °С) з використанням КНС, наближаються до експоненціальної залежності, а від часу (4 – 120 хв., 5 – 90 хв., 6 – 30 хв.) до параболічної залежності.

Таблиця 3 – Раціональні КНС для отримання дифузійних захисних шарів

Покриття	КНС №1	КНС №2
Al	16ECD+12Al+66Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2I <sub>2</sub> +4NH <sub>4</sub> Cl	20ECD+25Al+15XCr+2I <sub>2</sub> +4NH <sub>4</sub> Cl+34 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
V	18ECD+22V+55Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3NH <sub>4</sub> Cl+2NH <sub>4</sub> I	22ECD+25V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +20Al+2NH <sub>4</sub> I+3NH <sub>4</sub> Cl+28Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ti	16ECD+18Ti+61Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3AlF <sub>3</sub> +2 NH <sub>4</sub> I	20ECD+20TiO <sub>2</sub> +15Al+2I <sub>2</sub> +3NH <sub>4</sub> Cl+40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mo	16ECD+32Mo+46Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2I <sub>2</sub> +4NH <sub>4</sub> Cl	23ECD+35MoO <sub>3</sub> +15Al+2I <sub>2</sub> +4NH <sub>4</sub> Cl+24 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B	17ECD+12B+66Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2I <sub>2</sub> +3NH <sub>4</sub> F	17ECD+20B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +17Al+2I <sub>2</sub> +3NH <sub>4</sub> F+41 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
W	18ECD+35W+42I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2I <sub>2</sub> +4AlF <sub>3</sub>	25ECD+35WO <sub>3</sub> +15Al+2I <sub>2</sub> +4 NH <sub>4</sub> Cl+19 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Кінетику роста дифузійного шару, отриманого в КНС раціонального складу досліджено в інтервалі температур 900...1100 °С при тривалості витримки 30...150 хв. (рис. 5).



а – технічне залізо

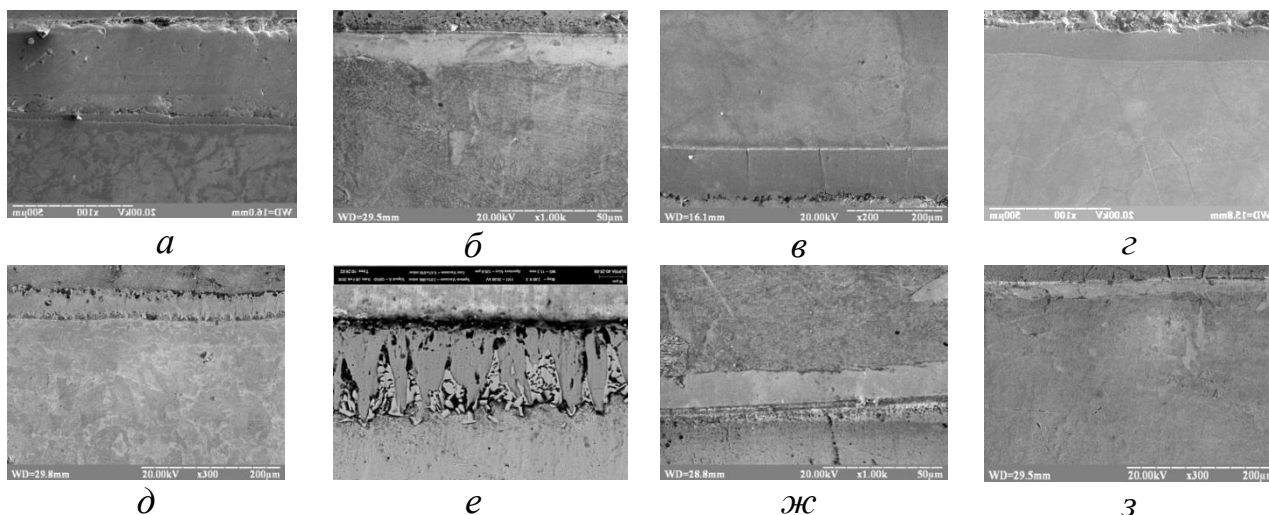
б – сталь У8

1 – 1000 °С; 2 – 950 °С; 3 – 900 °С; 4 – 150 хв.; 5 – 90 хв.; 6 – 30 хв.

Рисунок 5 – Вплив часу витримки та температури процесу на товщину титанового дифузійного шару, з використанням КНС №2

Вперше встановлено та експериментально підтверджено, що товщина дифузійного титанового шару, отриманого з використанням КНС описується параболічними залежностями від часу витримки, а від температури експоненціальними. На технічному залізі: а – залежність від температури:  $y = 3,6058x^{0,6364}$ ;  $y = 3,0853x^{0,651}$ ;  $y = 2,0524x^{0,707}$ ; б – залежність від часу витримки:  $y = 9,146e^{0,0023x}$ ;  $y = 1,8401e^{0,0035x}$ ;  $y = 0,7418e^{0,0038x}$ . На сталі У8: а – залежність від часу витримки:  $y = 6,9954x^{0,3679}$ ;  $y = 6,246x^{0,3651}$ ;  $y = 5,4422x^{0,3397}$ ; б – залежність від температури:  $y = 0,8759e^{0,004x}$ ;  $y = 0,8376e^{0,0037x}$ ;  $y = 0,5408e^{0,0039x}$ . Швидкість формування дифузійних покриттів, отриманих в КНС у 1,2...1,4 рази більша, ніж у відновлених шихтах при обробці в ізотермічних умовах, що можна пояснити синтезом насичуючих елементів при нестационарній стадії процесу.

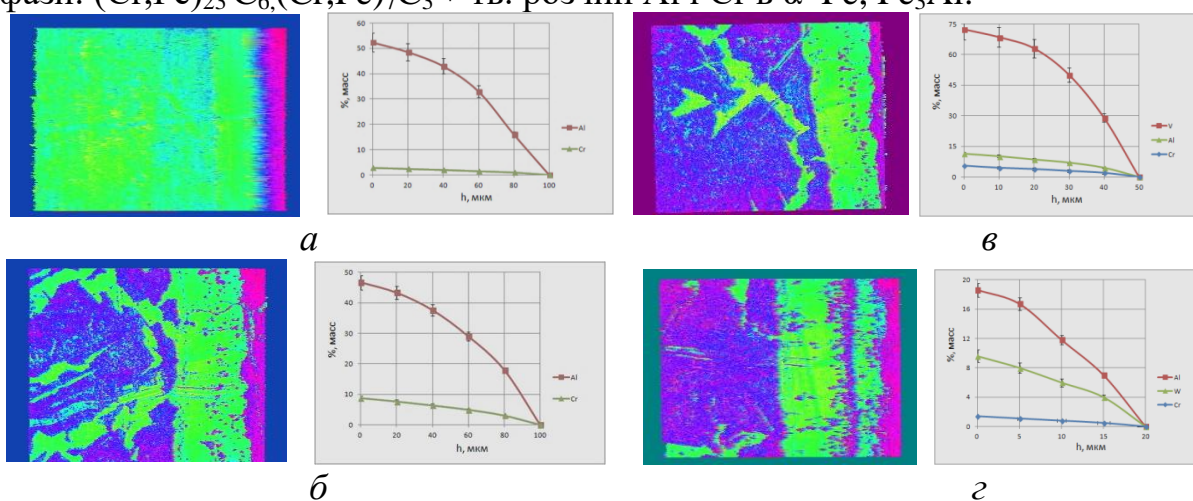
Дана особливість КНС приводить до різкого підйому температури при проходженні реакції ECD, формується дрібноблочна та дрібнозерниста структура, що сприяє більшій дифузійній сприйнятливості. Мікроструктури дифузійних шарів (рис. 6), отриманих при нестационарних температурних умовах характеризуються рівномірністю по товщині та малою пористістю.



КНС № 1: *a* – Al, *e* – В, *з* – W; КНС №2: *б* – V; *в* – Ti; *г* – Mo; *д* – В; *ж* – W

Рисунок 6 – Мікроструктури дифузійних шарів, отриманих в КНС при нестационарних температурних умовах

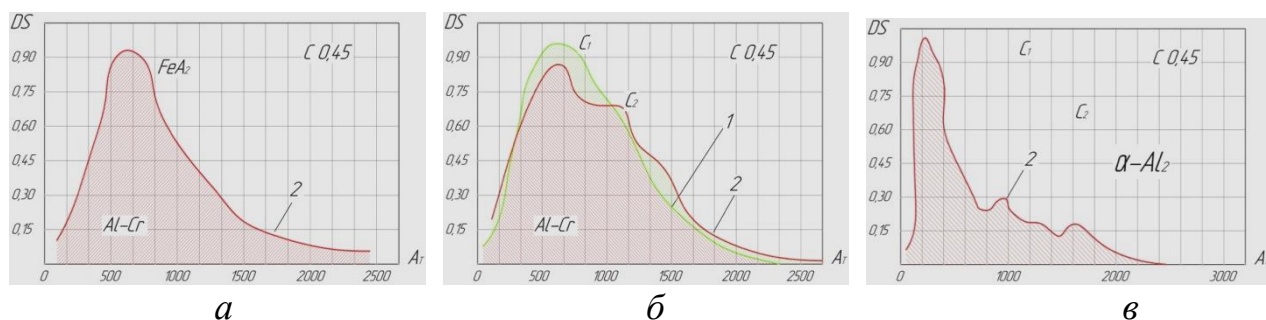
Концентрація насичуючих елементів в шарі при використанні безоксидних систем вище. При насиченні в КНС №1 дифузійний шар на сталі 20 і технічному залізі мають наступні фази:  $Fe_2Al_5$ ,  $Fe_3Al$ , тв. розчин Cr, Al в Fe, на сталі 45 і У8 фази:  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ,  $(Cr,Fe)_7C_3$  + тв. розчин Al і Cr в  $\alpha$ -Fe,  $Fe_2Al_5$ ,  $Fe_3Al$  (рис. 7). При насиченні в КНС №2 дифузійний шар на сталі 20 і технічному залізі мають фази:  $Fe_2Al_5$ ,  $Fe_3Al$ , тв. розчин Cr, Al в Fe, на сталі 45 і У8 фази:  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ,  $(Cr,Fe)_7C_3$  + тв. розчин Al і Cr в  $\alpha$ -Fe,  $Fe_3Al$ .



*a* – КНС №1; *б* – КНС №2, розподіл елементів при ванадіюванні,  
*в* – КНС №1, *г* – КНС №2, розподіл елементів при вольфрамуванні.

Рисунок 7 – Мікроструктура дифузійних шарів на сталі 45 (2D зображення) та розподіл елементів

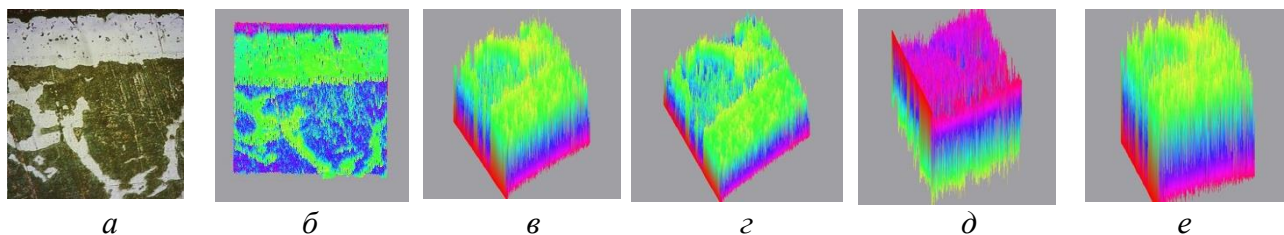
Прогнозування фазового складу одержаних карбідних, інтерметалідних шарів і аналіз  $\alpha$ -фази, повністю підтверджує рентгеноструктурний аналіз покриттів (рис. 8).



*a* – інтерметаліди Fe; *б* – карбіди  $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ ,  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ ; *в* – включення інтерметалідів  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (1 – цільова функція, 2 – прогнозована)

Рисунок 8 – Прогнозування фазового складу алітованих дифузійних шарів

Дослідження покриттів з використанням їх 2D і 3D зображень дозволило комплексно проаналізувати дифузійний шар (рис. 9). Так при насиченні молібденом в КНС №1 на поверхні сталей 45 і У8 формується дифузійний шар карбіду молібдену  $\text{Mo}_2\text{C}$  (молібден 93–95%) з включенням  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

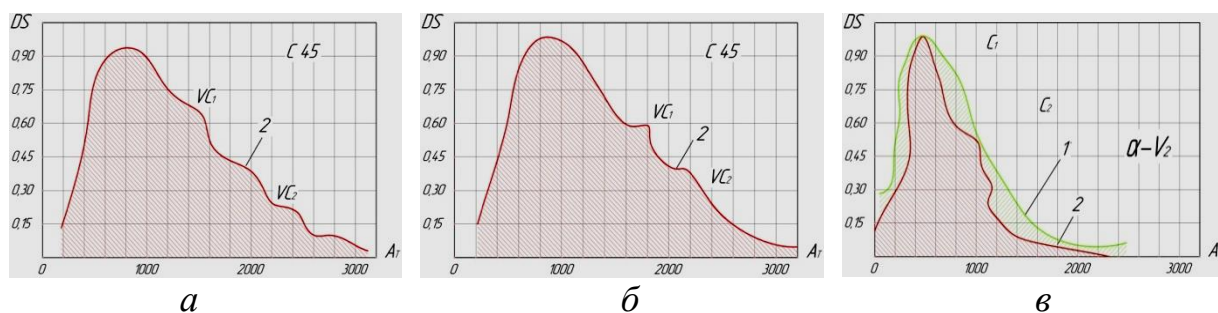


*a* – молібденовий шар (КНС № 2,  $\times 150$ ), *б* – 2D зображення; вокселізація 3D структури: *в* – при оцінці пористості, *г* – фазового складу, *д* – карбідних фаз, *е* – характеру розподілу основних насичуючих елементів

Рисунок 9 – Дослідження мікроструктури молібденованого шару

На сталі 20 і технічному залізі формується дифузійний шар, що складається з тв. розчину Mo, Al, Cr в  $\alpha$ -залізі. При насиченні в КНС №2 на поверхні сталі 45 і У8 формуються дифузійні шари, що мають у своєму складі фази  $\text{Mo}_2\text{C}$  і тв. розчину Mo, Al, Cr в  $\alpha$ -Fe з включеннями  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . На сталі 20 і технічному залізі формується тв. розчин Mo, Al, Cr в  $\alpha$ -Fe. При насиченні ванадієм із КНС №1, дифузійний шар має карбіди ванадію  $\text{V}_2\text{C}$ , VC, що легуються алюмінієм, хромом. На поверхні знаходиться карбід  $\text{V}_2\text{C}$ . Прогнозування фазового складу одержаних карбідних шарів і аналіз  $\alpha$ -фази, повністю підтверджує рентгеноструктурний аналіз покриттів (рис. 10). У верхній частині концентрація алюмінію складає 7,4–11,3%, хрому 2,7...5,4%. На маловуглецевій сталі 20 і технічному залізі карбідів немає і практично увесь дифузійний шар це зона тв. розчину V, Al, Cr в  $\alpha$ -Fe. Дифузійний титановий шар, що формується в КНС №2 включає фази: TiC, TiAl,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . В

поверхневій її частині переважають  $(\text{Fe,Cr,Al})_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , а нижче знаходяться вкраплення  $\text{TiAl}$  і  $\text{TiC}$ .



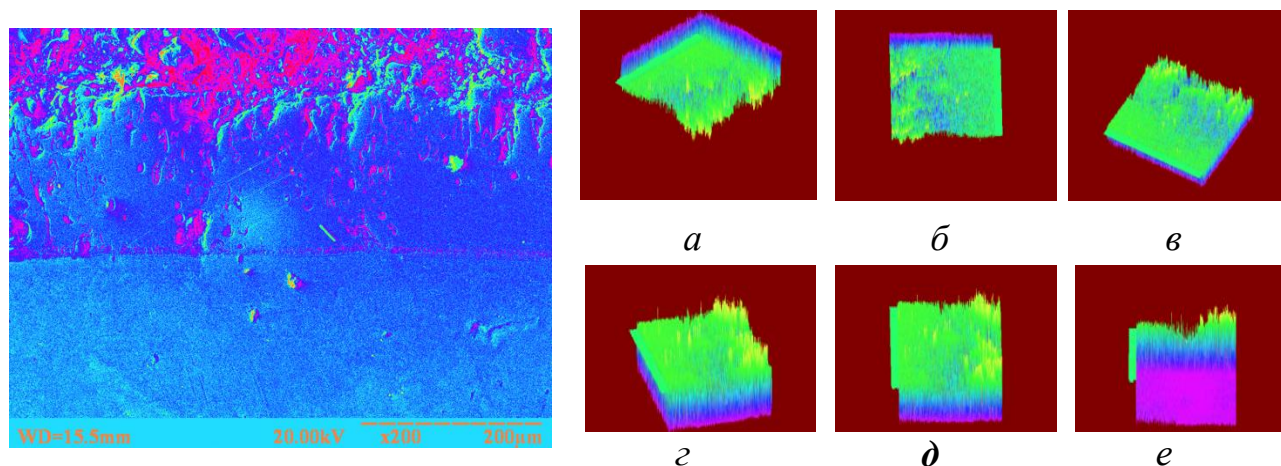
*a* – карбіди (КНС №1); *б* – карбіди (КНС №2);

*в* –  $\alpha$ -фаза (1 – цільова функція, 2 – прогнозована)

Рисунок 10 – Прогнозування фазового складу ванадієвих дифузійних шарів

При насиченні титаном в КНС №1 на поверхні конструкційного матеріалу формуються дифузійні шари, що мають у своєму складі фази:  $(\text{Fe,Cr,Al})_{23}\text{C}_6$  з вкрапленням  $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_3$  і  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ . Нижче знаходиться  $\text{TiC}$  і тв.  $\alpha$ -розчин  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$  в  $\alpha$ - $\text{Fe}$ . Інтерметалідні фази титану  $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  є основою отриманого композиту, що значно збільшує зносостійкість.

У роботі в якості базової була використана методика дослідження пористості покриттів, визначена за допомогою растрового електронного мікроскопа і вдосконалена при розрахунках абсолютного значення приведених воксельних кольорів. Як показник гетерогенності воксельних кольорів захисного шару, визначали приведені значення всіх коефіцієнтів з урахуванням пористості при 2D зображенні мікроструктури (рис. 11) растрової електронної мікроскопії.



глибина об'єкту для карт площин: *a* – X1, *б* – X2, *в* – Y1, *г* – Y2, *д* – Z1, *е* – Z2. (В 2–2D зображення в приведених воксельних кольорах)

Рисунок 11 – Вокселізації для полігонної моделі борваного покриття В2 (КНС № 2)

Для цього, досліджуване зображення, відповідно до методики, розбивали на карти площини: а – X1, б – X2, в – У1, г – У2, д – Z1, е – Z2 і для кожної обчислювали абсолютне значення зображення в приведених воксельних кольорах. Між картами розраховували коефіцієнти множинної і парних кореляцій, які розбивали на 32 інтервали в приведених воксельних кольорах.

Для оцінки коректності застосування даної методики була проведена оцінка воксельної пористості (табл. 4) при розбивці її на кубічні просторові сітки, в яких об'єкти представляються безліччю маленьких кубиків розміром 10×10 нм. Показники, які описують структури в воксельному зображенні більш точні. Це доводить коректність застосування даної методики для растрової електронної мікроскопії. Найменша пористість при розрахунках характерна при вольфрамунанні, ванадіюванні та алітуванні. Дослідження показників гетерогенності воксельних кольорів захисного шару при 2D зображенні дозволило в подальшому перейти до прогнозування експлуатаційних характеристик захисних покриттів.

Таблиця 4 – Абсолютні значення приведених вокселізаційних кольорів (ПВК) при визначенні пористості захисних покриттів

Покриття	Абсолютні значення ПВК						Пористість вокселізаційна	Пористість металографічна
	X1	X2	У1	У2	Z1	Z2		
Al <sub>1</sub>	653	183	244	603	756	144	24836	1,2
Al <sub>2</sub>	772	212	321	632	812	162	26117	1,7
V <sub>1</sub>	517	124	192	541	623	118	22154	0,9
V <sub>2</sub>	589	147	217	598	684	137	25726	1,4
Ti <sub>1</sub>	721	216	282	742	791	182	28348	1,9
Ti <sub>2</sub>	754	245	324	786	842	214	30652	2,2
Mo <sub>1</sub>	683	192	256	682	706	165	25847	1,5
Mo <sub>2</sub>	707	197	268	723	753	152	27215	1,8
B <sub>1</sub>	822	299	381	814	862	271	36491	3,1
B <sub>2</sub>	884	318	428	852	907	324	39138	3,8
W <sub>1</sub>	486	115	172	493	582	119	21675	0,8
W <sub>2</sub>	622	168	204	554	791	123	23621	1,1

При насиченні бором в КНС №1 на поверхні сталі 45 і У8 формуються дифузійні шари, що мають у своєму складі фази: (Fe,Cr,Al)<sub>2</sub>B з вкрапленнями FeB, Fe<sub>3</sub>Al і тв. розчину бору, хрому, алюмінію в α-залізі. На сталі 20 і технічному залізі формуються дифузійні шари, що мають фази: (Fe,Cr,Al)<sub>2</sub>B, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, FeAl і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в α-залізі. При насиченні в КНС

№2 дифузійний шар на сталі 45 і У8 має фази:  $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{B}$ ,  $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в  $\alpha$ -залізі. На сталі 20 і технічному залізі формуються дифузійні шари, що мають фази:  $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{B}$  з вкрапленням  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{FeAl}$  і тв. розчин бору, хрому, алюмінію в  $\alpha$ -залізі. При насиченні вольфрамом в КНС №1 дифузійний шар на сталях 45 і У8 має фази:  $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$  з вкрапленням  $\text{Fe}_7\text{W}_6\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . На сталі 20 і технічному залізі  $\alpha$ -тв. розчин вольфраму, хрому, алюмінію в  $\alpha$ -залізі. При насиченні в КНС №2 дифузійний шар на сталях 45 і У8 має фази:  $\text{Fe}_7\text{W}_6\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . На поверхні немає суцільного шару карбідів. На сталі 20 і технічному залізі  $\alpha$ -тв. розчин вольфраму, хрому, алюмінію в  $\alpha$ -залізі.

Первинна вірогідність (DS) при 3D моделюванні по пороговим значенням приведених вокселізаційних кольорів для карбідних і інтерметалідних фаз становить 0,9...0,98. Експериментальні та обчислювальні результати досліджень мікроструктур дозволили по новому провести їх аналіз. Викладена методологія складається з характеристик окремих зрізів даних послідовного перерізу з використанням 2D-аналізу. Комплексна тривимірна реконструкція мікроструктури матеріалу шляхом підсумовування двовірних даних 2D зображення мікроструктури, вокселізація 3D при оцінці: пористості, фазового складу, карбідних фаз, характеру розподілу насичуючих елементів дозволяє прогнозувати експлуатаційні властивості конструкційних матеріалів із захисними покриттями.

У **сьомому розділі** «*Експлуатаційні характеристики зміцнених конструкційних матеріалів та їх промислова апробація*» отримано нові експериментальні результати та встановлено закономірності впливу складу КНС на експлуатаційні властивості деталей. Найбільша мікротвердість є на поверхні покриттів, яка плавно знижується. Такий розподіл мікротвердості призводить до мінімізації продавлювання поверхні в умовах експлуатації. Так мікротвердість при ванадіюванні при насиченні в КНС №1 на технічному залізі становить  $H_{100} = 8500$  МПа, на сталі 20  $H_{100} = 9000$  МПа (тв. розчин ванадію, алюмінію і хрому в  $\alpha$ -залізі). На сталі 45:  $H_{100} = 24000$  МПа, на сталі У8:  $H_{100} = 24000$  МПа (карбіди ванадію  $\text{V}_2\text{C}$ ,  $\text{VC}$ , що легуються алюмінієм, хромом. На поверхні знаходиться  $\text{V}_2\text{C}$ ). При насиченні в КНС №2 мікротвердість становить на технічному залізі  $H_{100} = 8000$  МПа, на сталі 20  $H_{100} = 8000$  МПа (карбідів немає і практично увесь дифузійний шар це зона тв. розчину ванадію, алюмінію і хрому в  $\alpha$ -залізі), на сталі 45  $H_{100} = 23500$  МПа і У8  $H_{100} = 22000$  МПа (складаються з фази  $\text{V}_2\text{C}$ . За ним йде зона, що має фазу  $\text{VC}$  і  $(\text{Fe,Cr,V,Al})_{23}\text{C}_6$ . Далі фази  $(\text{Fe,Cr,V,Al})_{23}\text{C}_6$ , карбід хрому  $(\text{Fe,Cr,V,Al})_7\text{C}_3$ ). Після карбідної зони йде зона тв. розчину ванадію, алюмінію і хрому в  $\alpha$ -залізі. Мікротвердість при насиченні в КНС № 1 дещо вища, що можна пояснити більшою концентрацією хрому в дифузійному шарі. Так на поверхні вона досягає 72,3% мас. вольфраму, 11,3% мас. алюмінію, 5,6% мас. хрому проти 61,7% мас. вольфраму, 7,4% мас. алюмінію, 15,4% хрому, при насиченні в КНС № 2. Вперше встановлено та експериментально підтверджено, що залежності мікротвердості по товщині отриманих покриттів від складу композиційного насичуючого середовища

описуються поліномом п'ятого порядку. Так при ванадіюванні насичення в КНС № 1:

$$y = -1E-05x^5 + 0,0029x^4 - 0,1928x^3 - 0,7891x^2 + 31,249x + 23967 \quad (У8)$$

$$y = 3E-07x^5 + 0,0005x^4 - 0,1102x^3 + 5,7337x^2 - 96,705x + 8436,1 \quad (\text{техн. Fe})$$

$$y = -5E-05x^5 + 0,0124x^4 - 1,116x^3 + 35,322x^2 - 417,61x + 23635 \quad (\text{сталь 45})$$

$$y = -1E-06x^5 + 0,0002x^4 + 0,0043x^3 - 2,2038x^2 + 18,859x + 9181,7 \quad (\text{сталь 20})$$

При насиченні в КНС № 2:

$$y = -8E-06x^5 + 0,0011x^4 + 0,0584x^3 - 13,507x^2 + 211,2x + 21941 \quad (У8)$$

$$y = 2E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0759x^3 + 4,6246x^2 - 98,96x + 7836,4 \quad (\text{техн. Fe})$$

$$y = -3E-05x^5 + 0,0084x^4 - 0,7163x^3 + 18,83x^2 - 188,26x + 24022 \quad (\text{сталь 45})$$

$$y = 4E-06x^5 - 0,001x^4 + 0,1025x^3 - 4,4571x^2 + 11,329x + 7973,4 \quad (\text{сталь 20})$$

Встановлено, що на поверхні сталі 45 виникають стискаючі напруження (рис. 12), які досягають при: алітуванні 240–280 МПа, ванадіюванні 310–360 МПа, титануванні 340–350 МПа, молібденуванні 190–200 МПа, боруванні 240–340 МПа, вольфрамуюванні 110 – 120 МПа.

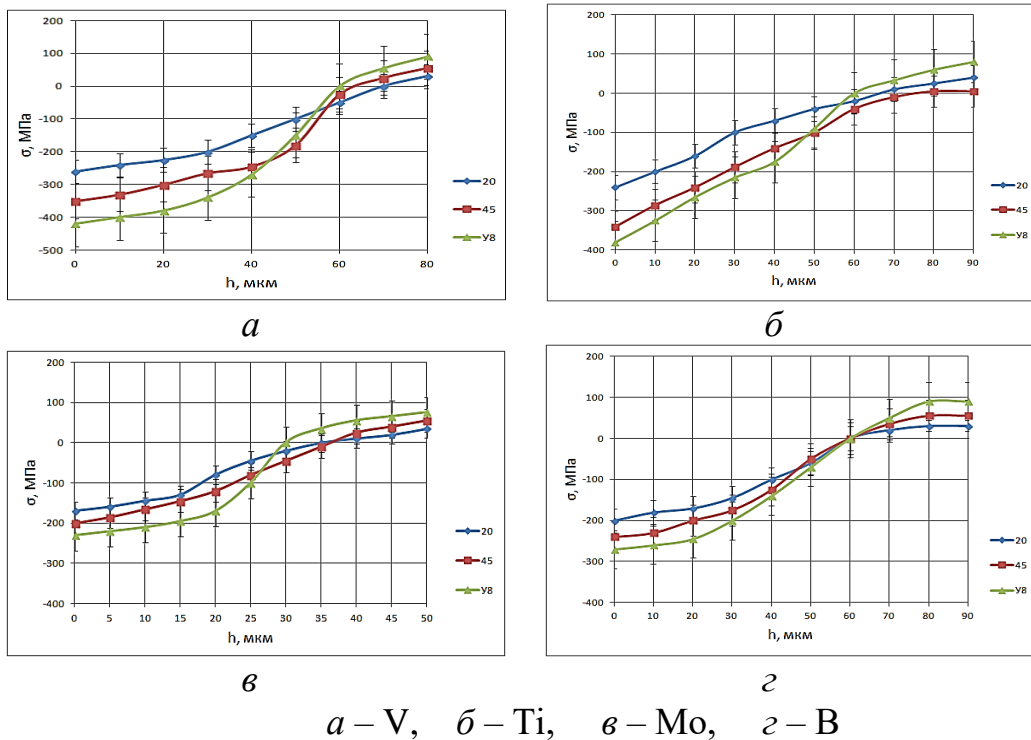


Рисунок 12 – Розподіл залишкових напружень по товщині покриттів в КНС № 2: 1– сталь 20, 2 – сталь 45, 3 – сталь У8

Вперше встановлено та експериментально підтверджено, що залежності розподілу залишкових напружень по товщині покриттів описується поліномом четвертого порядку. Так при алітуванні:

Сталь 20  $y = -9E-07x^4 - 0,0003x^3 + 0,0617x^2 - 0,0221x - 190,17$

Сталь 45  $y = -1E-05x^4 + 0,0012x^3 - 0,0044x^2 + 1,327x - 237,13$

Сталь У8  $y = -2E-05x^4 + 0,0024x^3 - 0,0448x^2 + 1,3788x - 256,01$



При ванадіюванні:

$$\text{Сталь 20} \quad y = -2\text{E-}05x^4 + 0,0031x^3 - 0,0666x^2 + 1,6221x - 259,04$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = -8\text{E-}05x^4 + 0,0117x^3 - 0,4466x^2 + 6,0943x - 314,35$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = -8\text{E-}05x^4 + 0,011x^3 - 0,341x^2 + 5,0197x - 399,18$$

При титануванні:

$$\text{Сталь 20} \quad y = 4\text{E-}06x^4 - 0,0015x^3 + 0,1218x^2 + 0,8621x - 259,23$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = -2\text{E-}06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0553x^2 + 2,2093x - 312,36$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = 2\text{E-}05x^4 - 0,0044x^3 + 0,3159x^2 - 0,6999x - 374,46$$

При молібденуванні:

$$\text{Сталь 20} \quad y = 0,0002x^4 - 0,0181x^3 + 0,6022x^2 - 1,218x - 158,81$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = 0,0001x^4 - 0,019x^3 + 0,7308x^2 - 2,6525x - 186,12$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = -0,0002x^4 + 0,0115x^3 + 0,0805x^2 - 1,4959x - 203,53$$

При боруванні:

$$\text{Сталь 20} \quad y = -2\text{E-}06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0837x^2 + 0,7141x - 220,07$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = 1\text{E-}05x^4 - 0,0037x^3 + 0,3013x^2 - 2,3126x - 312,53$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = -1\text{E-}05x^4 + 0,0005x^3 + 0,0817x^2 + 1,2008x - 350,93$$

При вольфраміванні:

$$\text{Сталь 20} \quad y = 0,0004x^4 - 0,0141x^3 + 0,319x^2 + 3,2986x - 110,42$$

$$\text{Сталь 45} \quad y = 0,0033x^4 - 0,1345x^3 + 1,7187x^2 - 0,8234x - 90,238$$

$$\text{Сталь У8} \quad y = 0,0012x^4 - 0,1132x^3 + 2,4588x^2 - 5,5721x - 128,35$$

Стискаючі залишкові напруження впливають на корозійну поведінку металів, внаслідок отримання конструкційним матеріалом додаткової енергії через те, що рівень залишкових напружень у покриттях, отриманих з використанням КНС вищий. В результаті чого зменшується ймовірність мікророзтріскування пасивних оксидних плівок, що призводить до підвищення корозійної стійкості. При легуванні хромом корозійна стійкість досягається також за рахунок підвищення електрохімічного потенціалу. Результати досліджень адгезійної міцності показали найбільш високу міцність зчеплення у алітованих і молібденових покриттів. Адгезія на сталі 45 зростає від 5,8...6,1 МПа (алітування) до 6,5...6,6 МПа (молібденування) у порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах, міцність зчеплення зростає в 1,15...1,20 рази. Отримані результати корелюють з показником сумарного балу крихкого руйнування, який у ізотермічних покриттів більше на 20 ... 30%.

Дослідження роботи деталей в умовах коксохімічного виробництва, дозволило встановити значний знос обладнання, особливо перед грануляцією пека. В ході дослідження відібрані проби осадів, які проаналізовані на груповий склад. Вміст нерозчинних в хіноліні та толуолі речовин в пробі осаду фільтру перед грануляцією (35,4 і 50%) свідчить про наявність високопіролізованих часток розміром 27...48 мкм, що утворились, можливо, при проходженні смоли через трубчасту піч, або при окисленні в кубі-реакторі. Відмічена висока зольність осаду на фільтрі перед грануляцією (2,59%), що викликано адгезією зольних часток на осадах при фільтрації. Виявлені зольні частки, що мають правильну загострену форму, розміром 5...30 мкм, які викликають абразивний

знос. Порівняльна діаграма зносостійкості дифузійних покриттів при випробуванні на машині тертя МТ-5 (рис. 13, б) свідчить, що зносостійкість збільшується в ряду: W–V–Ti–B–Al–Mo. Це корелює з показником мікрокрихкості в умовах ударно-динамічних випробувань. Більшу мікрокрихкість мають вольфрамові дифузійні шари, леговані хромом і алюмінієм  $Z_{100} = 47...48$ ; ванадієві, леговані хромом і алюмінієм  $Z_{100} = 40...44$  у порівнянні з молібденовими  $Z_{100} = 20...23$ , алітованими  $Z_{100} = 28...30$ , борованими  $Z_{100} = 30...32$ , титановими  $Z_{100} = 30 \dots 34$ . Таким чином, вони мають більшу зону пластичної деформації, яка передуює появі тріщини. Порівняльна характеристика зносостійкості дифузійних покриттів (рис. 13, а) при випробуванні на машині тертя СМТ–1 показує, що зносостійкість збільшується в ряду: W–Mo–Al–B–Ti–V. Це корелює з показником мікротвердості.

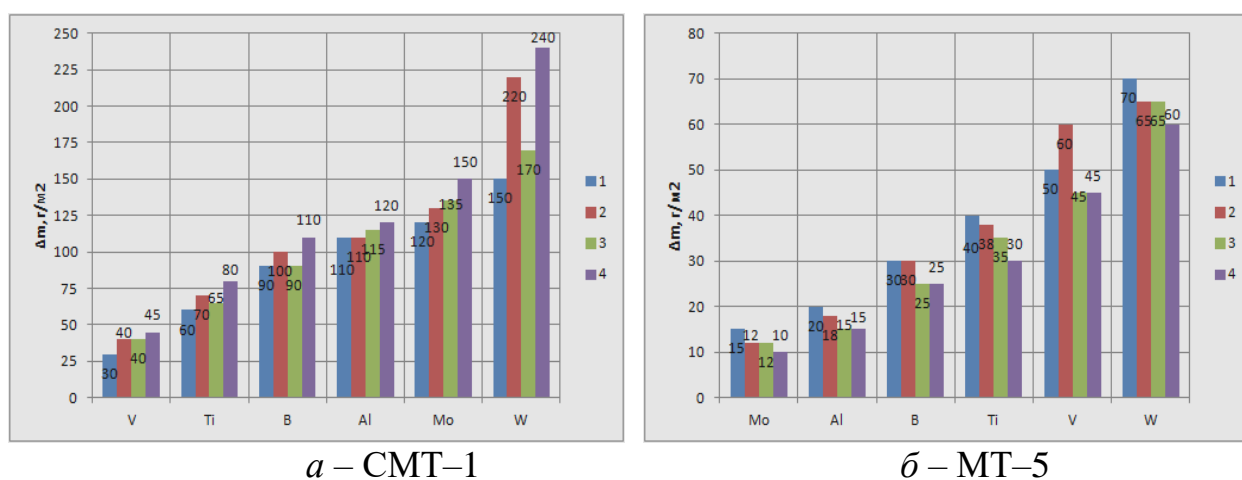
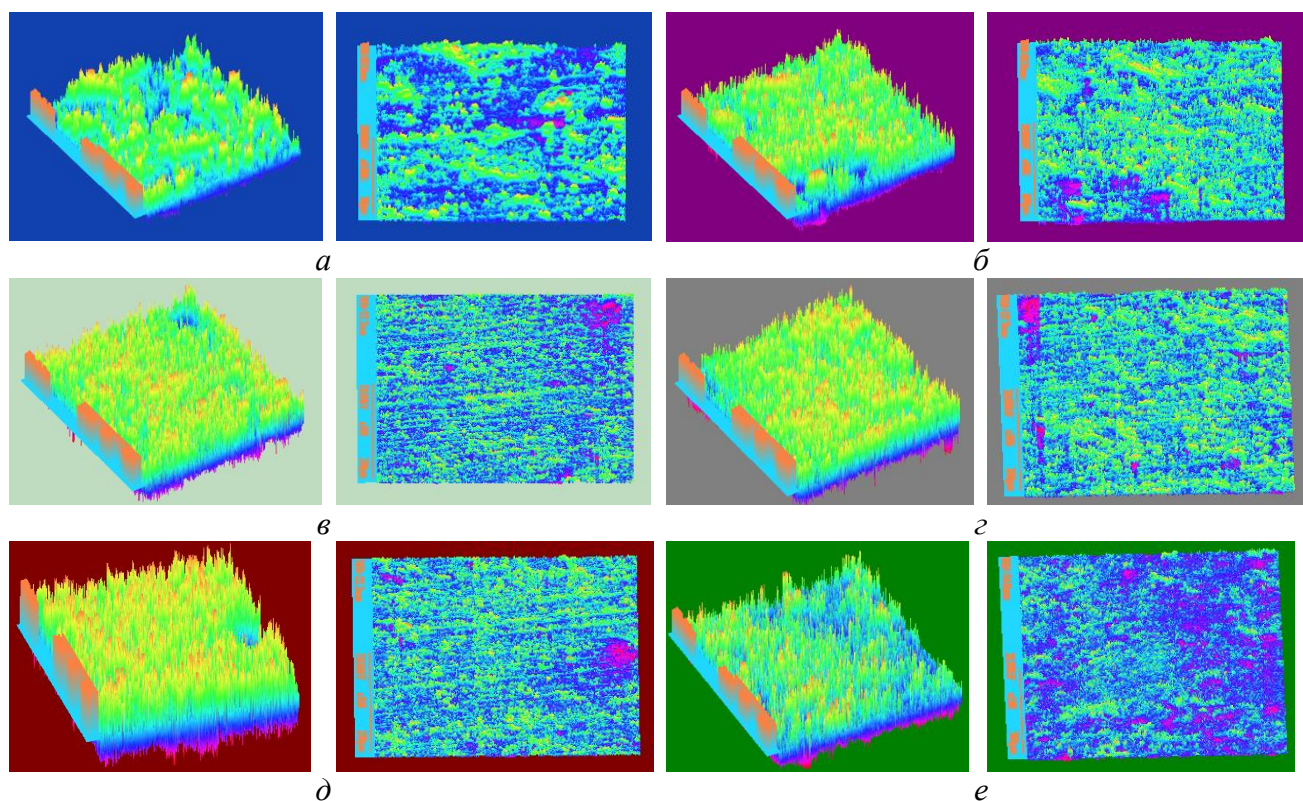


Рисунок 13 – Порівняльна характеристика зносостійкості дифузійних покриттів при випробуванні на машині тертя (сталь У8: 1– КНС № 1, 2 – КНС № 2; сталь 45: 3 – КНС № 1, 4 – КНС № 2,  $t_{\text{H}} = 1000\text{--}1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{B}} = 2 \text{ год.}$ )

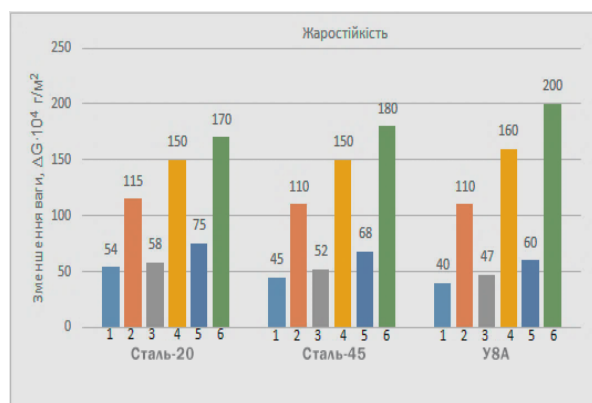
Дослідження морфології поверхні (рис. 14) зразків після випробувань на зносостійкість з використанням 2D, 3D зображень показало, що вона має розвинутий характер з ділянками пружної деформації поверхні. Встановлено механізм зношування, який базується на адгезійно–деформаційній теорії з мікрорізанням. Під час зношування конструкційних матеріалів в умовах тертяковзання головним є механізм пластичної та пружної деформації поверхневого шару, а також втомне руйнування. В умовах ударно-динамічного навантаження – механізм сколювання та зріз окремих частинок металу поверхонь і частково пластична деформація. Оскільки жаростійкість не залежить від структури, а визначається хімічним складом, то використання КНС дозволяє отримувати більш високий вміст титану, хрому, алюмінію в порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах



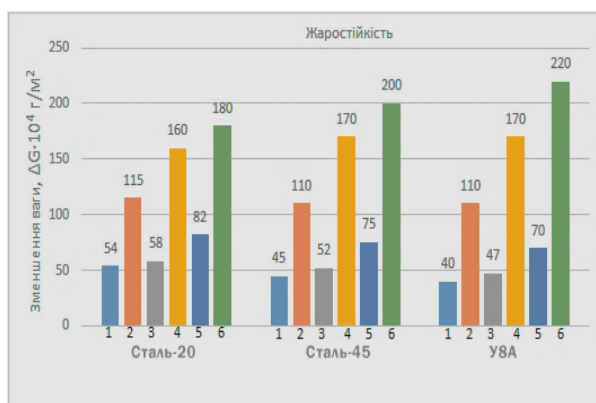
*a* – Al, *б* – V, *в* – Ti, *г* – Mo, *д* – B, *е* – W

Рисунок 14 – Морфологія поверхні зразків (3D і 2D зображень) після випробувань на машині тертя СМТ-1 (КНС № 1:  $t_{\text{п}} = 1000\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{в}} = 2\text{ год.}$ , сталь 45

Порівняльна характеристика жаростійкості захисних шарів (рис. 15) дозволяє стверджувати, що найкращу стійкість проти високотемпературного окислення мають дифузійні покриття на основі алюмінію, титану та бору, легованих хромом. Вуглець-вуглецеві композиційні матеріали (ВВКМ) знайшли широке застосування в виробі ракетно-космічної техніки. Однак при всіх численних перевагах ВВКМ мають низьку термостійкість в окислювальному середовищі.



*a* – КНС №1



*б* – КНС №2

Рисунок 15 – Порівняльна характеристика жаростійкості: 1 – Al, 2 – V, 3 – Ti, 4 – Mo, 5 – B, 6 – W,  $t_{\text{п}} = 1000\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{п}} = 2\text{ год.}$  ( $t_{\text{в}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{вир}} = 25\text{ г.}$ )

Тому для ВВКМ потрібно спеціальні термостійкі покриття. Втрата маси зразків, виготовлених з ВВКМ (рис. 16) із захисними покриттями, отриманими з використанням КНС при температурі випробувань 900–1000 °С, складає при алітуванні  $40...62 \cdot 10^{-4}$  г/м<sup>2</sup>, при ванадіюванні  $45...65 \cdot 10^{-4}$  г/м<sup>2</sup>, при титануванні  $50...87 \cdot 10^{-4}$  г/м<sup>2</sup>, при молібденуванні  $54...79 \cdot 10^{-4}$  г/м<sup>2</sup>, при боруванні  $65...93 \cdot 10^{-4}$  г/м<sup>2</sup>, при вольфрамуванні  $94...142 \cdot 10^{-4}$  г/м<sup>2</sup>. Моделювання технологічних умов протікання корозійних процесів в умовах агресивного середовища коксохімічного виробництва здійснювалось на установці в хімічному відділі державного підприємства «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» (Харків).

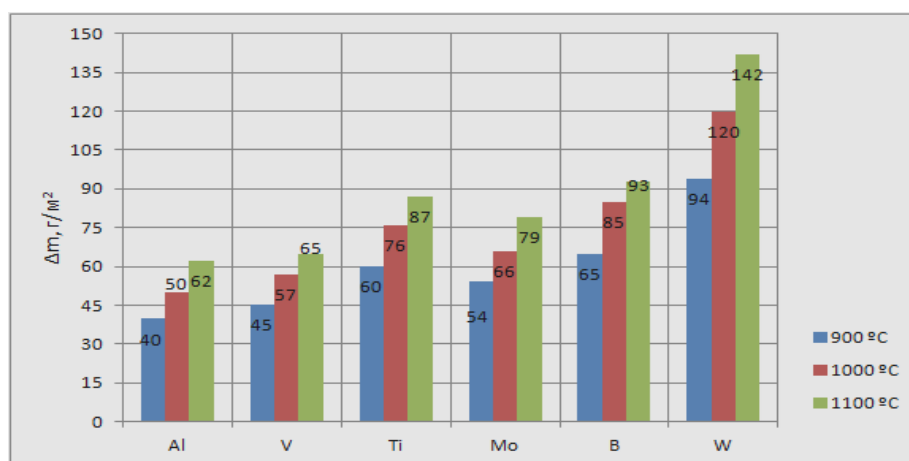


Рисунок 16 – Порівняльна характеристика жаростійкості ВВКМ:  $t_{п} = 1000 - 1100$  °С,  $\tau_{в} = 2$  год. ( $t_{в} = 900 - 1100$  °С  $\tau_{випр.} = 25$  год.)

Циклічні вольтамперограми сталей з дифузійними шарами в технологічних маткових розчинах ПрАТ «Запоріжжкокс» свідчать, що захисні покриття гальмують, як анодний, так і катодний процес корозії. Вперше встановлено та експериментально підтверджено, що залежності швидкості корозії сталі 45 з дифузійними покриттями в 20% водних розчинах кислот  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  описуються поліномом другого та третього порядку:

**Al**  $y = 0,0024x^2 - 0,0414x + 0,3007$   
 $y = -0,0002x^3 + 0,0029x^2 - 0,0205x + 0,2357$   
 $y = -0,001x^3 + 0,0154x^2 - 0,0794x + 0,2075$

**V**  $y = -0,001x^3 + 0,0166x^2 - 0,0903x + 0,3334$   
 $y = -0,0007x^3 + 0,0123x^2 - 0,0767x + 0,3093$   
 $y = 0,0004x^3 - 0,0039x^2 - 0,0016x + 0,168$

**Ti**  $y = 0,0005x^3 - 0,0069x^2 + 0,019x + 0,1771$   
 $y = -0,0005x^3 + 0,0073x^2 - 0,0402x + 0,2036$   
 $y = -0,0015x^3 + 0,0221x^2 - 0,1026x + 0,2079$

**Mo**  $y = -0,0058x^3 + 0,0873x^2 - 0,4188x + 3,0357$   
 $y = -0,0019x^3 + 0,0467x^2 - 0,3324x + 2,2929$   
 $y = 4E-16x^4 + 0,0015x^3 + 0,0045x^2 + 0,1922x + 1,1786$

**B**  $y = 0,0003x^3 + 0,0231x^2 - 0,2734x + 3,245$   
 $y = 0,0034x^3 - 0,0225x^2 - 0,0462x + 2,2607$   
 $y = -0,0021x^3 + 0,0346x^2 - 0,2132x + 2,6679$

**W**  $y = 0,001x^3 + 0,009x^2 - 0,242x + 3,5714$   
 $y = -0,0179x^3 + 0,2188x^2 - 0,8466x + 2,4214$   
 $y = -0,0051x^3 + 0,1111x^2 - 0,799x + 2,9257$

При потенціалі +0,1 вольта спостерігається максимум анодного струму розчинення, який зменшується до потенціалу + 0,8 В і струму  $0,8$  мА/см<sup>2</sup>.

Швидкість корозії у токових одиницях розрахована із вольтамперограм становить  $55 \cdot 10^{-5} \dots 22 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ .

Спосіб отримання захисних дифузійних шарів з використанням КНС був апробований у промислових умовах ПрАТ «Южжокс» (рис. 17) для підвищення корозійної стійкості ковпачків бензольної та сірководневої колони, форсунок колектору вежі гасіння, форсунки бензольного скрубера та форсунки скрубера уловлювання сірководню цеху уловлювання, у відділеннях конденсації, сульфатного та бензольного відділення, ректифікації сирого бензолу.



*а* – форсунка центрифуги з титановим покриттям (КНС №1);  
*б* – центрифуга; *в* – ковпачки тарілки ректифікаційної колони; *г* – ковпачок тарілки (обробка в КНС №1); *д* – форсунки колектору вежі гасіння (обробка в КНС №2); *е* – гасильний вагон після використання, *ж* – плита коксогасильного вагону без покриття, *з* – плита з алітованим покриттям (обробка в КНС №1) після застосування

Рисунок 17 – Апробація результатів досліджень в умовах ПрАТ «Южжокс» і ПрАТ «Запоріжжокс»

Здійснено промислову апробацію технології отримання захисних шарів з використанням КНС на ПрАТ «Южжокс», «Полтавському ГЗК», ТОВ «Придніпровський механічний завод» і ТОВ «Верхньодніпровський авторемонтний завод» з очікуваним річним економічним ефектом від впровадження нових технологій 2 060 000 грн. Нові композиційні насичуючі середовища для зміцнення поверхні конструкційних матеріалів захищені 4 патентами України. Окремі результати роботи використовуються на кафедрі автомобілі та автомобільне господарство Дніпровського державного

технічного університету в розділах навчальних дисциплін: «Матеріалознавство»; «Поверхнєве зміцнення деталей автомобільного транспорту», «Основи виробництва та ремонту автомобілів», «Технологічне обладнання для обслуговування та ремонту автомобілів».

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлені нові науково-технологічні засади отримання захисних дифузійних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ, які узагальнюють і забезпечують вирішення актуальної науково-технічної проблеми – встановлення закономірностей формування структури і властивостей матеріалів, що дозволяють забезпечувати високий рівень зносо-корозійностійких характеристик деталей, які працюють в складних умовах коксохімічного виробництва. Результати досліджень дозволили сформулювати основні теоретичні та науково-практичні висновки:

1. Літературний аналіз дозволив визначити проблеми і напрями розвитку технологій формування дифузійних шарів, з використанням композиційних насичуючих середовищ. Проблему підвищення фізико-механічних властивостей конструкційних матеріалів можна вирішити шляхом створення комплексних багатокомпонентних захисних покриттів. Сформовані алітовані, ванадієві, титанові, молібденові, боровані та вольфрамові покриття найбільш перспективні для роботи при високих температурах (1000 ... 1200 °С) в умовах дії зносу поверхні, в агресивних середовищах коксохімічного виробництва. У зв'язку з цим, важливим є розробка технологій зміцнення, які дозволяють отримати захисні покриття при малому часі (1 ... 2 год.) їх формування та з незначними витратами енергії.

2. Розроблена методологія проведення досліджень базується на аналізі та узагальненні основних факторів, що впливають на збільшення експлуатаційних властивостей виробів, які працюють в умовах комплексного впливу агресивних речовин. Методологічний підхід включає теоретичні, експериментальні та практичні дослідження, спрямовані на підвищення довговічності матеріалів за рахунок їх зміцнення. Для отримання достовірної оцінки сформованої структури та властивостей застосували комплексний підхід в дослідженнях на базі сучасних методів і обладнання. Для аналізу мікроструктури використовували 2D і 3D моделювання, що дозволило з мінімальними витратами коригувати технологічні процеси насичення.

3. Термодинамічне моделювання проводили з використанням комплексного підходу аналізу газового середовища та розрахунків адіабатичних температур, що відображені в трикутній площині оксидних насичуючих середовищ. Встановлені хімічні реакції, які можуть протікати в температурному інтервалі 900...1200 °С при насиченні. В результаті термодинамічного розрахунку рівноважного складу продуктів, з використанням композиційних насичуючих середовищ, визначено кінетичні схеми хімічних перетворень в досліджуваних системах: екзотермічна реакція (ECD); реакції

розпаду газотранспортного носія; хімічні транспортні реакції; реакції обміну з конструкційним матеріалом. Проведені розрахунки та їх аналіз дозволили спрогнозувати механізм отримання захисних дифузійних покриттів і склад композиційних насичуючих середовищ.

4. На основі математичного моделювання вирішена сполучена нелінійна двомірна задача теорії ECD, яка включає рівняння теплопереносу, кінетики реакції і задачу теорії дифузії в нестационарному тепловому полі, що дозволило розрахувати температурні поля в насичуючих середовищах: зону прогрівання та зону теплового самозаймання. Площини температурного поля збільшуються в залежності від температур самозаймання ( $650 \dots 770$  °C) та максимальних температур ( $940 \dots 1300$  °C) в контейнері. Ряд зростання температурного поля в залежності від насичуючого елемента наступний: титанування – ванадіювання – алітування – вольфрамівання – борування – молібденування. На загальну картину найбільший вплив мають максимальна температура (Ti –  $1130$  °C, V –  $1150$  °C, Al –  $1170$  °C, W –  $1190$  °C, B –  $1200$  °C, Mo –  $1220$  °C) і швидкість розповсюдження хвилі самозаймання.

5. Встановлено термокінетичні закономірності композиційних насичуючих середовищ, що дозволило провести моделювання та аналіз температурних характеристик процесу насичення. Виродження теплової хвилі, характерно для кількості ECD в інтервалі  $3 \dots 13\%$  мас. Зменшення температури самозаймання спостерігається при використанні насичуючих елементів, як інертних розріджувачів на стадії самозаймання. В результаті обробки експериментальних даних отриманні рівняння термокінетичних залежностей, що описуються поліномом другого порядку. Використання оксидів насичуючих елементів приводить до вторинного збільшення температури. Розраховано тепловий ефект утворення та відновлення оксидів в КНС, який становить  $227 \dots 605$  кДж/моль  $O_2$ , а адіабатичні температури знаходяться в інтервалі  $1053 \dots 1673$  К. Вперше отримано фізико-хімічні моделі формування захисних дифузійних шарів. В результаті математичного планування експериментів розроблено раціональні КНС-шихти зносо-корозійностійких покриттів.

6. Для розробки раціональних шихт визначена кількість газотранспортного агенту, яка становить  $5 \dots 6\%$  мас. Кінетичні залежності впливу часу формування на товщину захисного покриття в КНС близькі до параболічних, а температурні до експоненціальних, що свідчить про дифузійний механізм отримання захисного шару. Вперше проведено дослідження металографічних структур, яке засновано на первинній вірогідності (DS) при 3D моделюванні по пороговим значенням за рахунок підсилення різниці фазового складу дифузійного шару і структурної оцінки карбідних фаз, з використанням генерованих потоків зображення. Вірогідність формування карбідних фаз при заданій цільовій функції становить  $0,9 \dots 0,98$ .

7. На основі розроблених комплексних підходів прогнозування структуроутворення та властивостей встановлено фазовий склад захисних покриттів. Експериментальні та розрахункові результати досліджень вокселізації мікроструктур дозволили по новому провести їх аналіз. Викладена

методологія складається з характеристик окремих зрізів 2D площин. Комплексна тримірна реконструкція мікроструктур дифузійних шарів проводилась шляхом підсумовування двомірних даних 2D зображення мікроструктур, вокселізації 3D при оцінці пористості, фазового складу, карбідних фаз і характеру розподілу насичуючих елементів, що дозволило провести розрахунки абсолютного значення приведених вокселізаційних кольорів і в подальшому спрогнозувати експлуатаційні властивості конструкційних матеріалів із захисними покриттями.

8. Запропоновано новий комплексний підхід дослідження мікротвердості з використанням геометричної інтерпретації у вигляді трикутника з ізолініями постійного значення досліджуваного параметру. Встановлено характерні поля, що враховують співвідношенням основних насичуючих компонентів, ECD і ГТА. Дослідження розподілу залишкових напружень по товщині захисного покриття на конструкційних матеріалах, виявили, що на їх поверхні виникають стискаючі напруження, які описуються поліномом четвертого порядку. Так при алітуванні на поверхні сталей 20, 45 і У8 вони складають – 190, 240, 260 МПа, при ванадіюванні – 250, 310, 400 МПа, при титануванні – 220, 340, 380 МПа, при молібденуванні – 170, 190, 210 МПа, при борованні – 200, 240, 280 МПа, при вольфрамуюванні – 80, 110, 130 МПа.

9. Встановлені чинники та залежності зносостійкості при випробуваннях в умовах тертя-ковзання та ударно-динамічного навантаження, які описуються поліномом п'ятого порядку. Найкращі показники мають ванадієві, титанові, боровані та алітовані покриття, показник зносу яких ( $\Delta I$ ) відповідно становить:  $30 \cdot 10^{-4}$ ,  $40 \cdot 10^{-4}$ ,  $60 \cdot 10^{-4}$ ,  $70 \cdot 10^{-4}$ ,  $90 \cdot 10^{-4}$ ,  $95 \cdot 10^{-4}$ ,  $110 \cdot 10^{-4}$  г/м<sup>2</sup> і  $115 \cdot 10^{-4}$  г/м<sup>2</sup>. Їх зносостійкість у 1,15...1,4 рази вища, ніж у покриттів, отриманих при ізотермічних умовах у відновлених шихтах. Побудовано порівняльні діаграми зносостійкості дифузійних покриттів на сталі У8 і сталі 45, отриманих в КНС. При випробуванні на машині тертя МТ–5 зносостійкість збільшується в ряду: W–V–Ti–B–Al–Mo. При випробуванні на машині тертя СМТ–1 зносостійкість збільшується в ряду: W–Mo–Al–B–Ti–V. Дані значення корелюють з показниками мікротвердості та мікрокрихкості. За результатами теоретичних і експериментальних досліджень були побудовані трикутні діаграми, що характеризують відносну зносостійкість  $I_v$ . На основі досліджень морфології поверхні зразків встановлено, що вона має розвинутий характер з ділянками пружної деформації поверхні. Аналіз мікроструктур з використанням 2D і 3D зображень дозволив встановити механізм зношування, що базується на адгезійно–деформаційній теорії. Механічний вплив має характер пружної або пластичної взаємодії, а також мікрорізання.

10. На підставі теоретичних і експериментальних досліджень встановлено залежності корозійної стійкості захисних покриттів, отриманих в КНС на сталі 45 у 20% водних розчинах HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і HNO<sub>3</sub>, які описуються поліномом четвертого порядку. Вперше отримано вольтамперограми та встановлено залежності корозійної стійкості покриттів при дослідженні у 20% водних розчинах кислот. Доказано, що захисні покриття гальмують, як анодний, так і



катодний процес корозії. При потенціалі +0,1 вольта спостерігається максимум анодного струму розчинення, який зменшується до потенціалу + 0,8 В і струму 0,8 мА/см<sup>2</sup> (титанові покриття у 20%-водному розчині сульфатної кислоти). Швидкість корозії у токових одиницях розрахована із вольтамперограм становить  $3,7 \dots 13,6 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ . Утворення на поверхні легованих фаз приводить до пасивації поверхні в агресивних середовищах. Дослідження в агресивних умовах коксохімічного виробництва (технологічних середовищ миш'яково-содового сіркоочищення, кам'яновугільної смоли, смолоперегінної дистиляційної колони, у випарнику другого ступеня, в грануляторі пеку Легран, маткового розчину сульфатного відділення) дозволило встановити, що можлива заміна легованих сталей на сталь 20 з алітованими, ванадієвими, титановими та молібденовими покриттями.

11. На основі теоретичних і експериментальних досліджень формування захисних покриттів розроблено моделі та встановлено зв'язок структуроутворення з експлуатаційними властивостями. Здійснено промислову апробацію технології отримання захисних шарів з використанням КНС на ПрАТ «Южжокс», «Полтавському ГЗК», ТОВ «Придніпровський механічний завод» і ТОВ «Верхньодніпровський авторемонтний завод» з очікуваним річним економічним ефектом від впровадження нових технологій 2 060 000 грн. Нові композиційні насичуючі середовища, що використовуються для зміцнення поверхні конструкційних матеріалів захищені 4 патентами України.

## ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

12. Серeda Б. П., Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Падалка В. П., Онищенко А. Н., Серeda Д. Б. Диффузионное титанирование как метод повышения износостойкости латуни и бронзы в агрессивных средах. *Металургія: зб. наук. праць*. 2012. Вип. 1 (26). С. 76–80.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

28. Серета Б. П., Кругляк И. В., Гайдаенко А. С., Нестеренко С. В., Банніков Л. П., Серета Д. Б. Дослідження корозійної стійкості конструкційних матеріалів, працюючих в умовах сульфатних розчинів коксохімічного

виробництва. *Зб. наук. праць ДДТУ*. 2019. Вип.1(34). С. 54–59. <https://doi.org/10.31319/2519-2884.34.2019.11>

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

30. Кругляк И. В. Моделирование процесса отримання покриттів в композиційних насичуючих середовищах. *Математичне моделювання*. 2019. № 1(40). С.186–194. DOI: [https://doi.org/10.31319/2519-8106.1\(40\)2019.166203](https://doi.org/10.31319/2519-8106.1(40)2019.166203)

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

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

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

34. Kruglyak I. V. Formation of diffusion allitaded layers using composite saturating environments working in conditions of complex influence of aggressive environments of cox-chemical production. *Вісник НТУ «ХПІ»: зб. наук. праць. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії*. 2020. № 2 (1351). С. 34–38.

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

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

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

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

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

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

41. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov A., Sheyko S., Belokon Y. The Processes Research of Structurization of Titan Aluminides Received by SHS. *Material Science & Technology* 2009. Pittsburgh, Pa., USA, 2009, pp. 2069–2073.
42. Sereda B., Kruglyak I., Kruglyak D., Sereda D., Sheyko S. The protective coverings obtaining on copper alloys in condition of SHS. *Materials Science and Technology* 2010. Houston, Tx., USA, 2010, pp. 2115–2119- *SCOPUS*.
43. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov, A., Belokon' Y., Belokon, K., Sereda D. The retrieving of heat-resistant alloys on intermetallic base for details of gas turbine engine hot track in SHS conditions. *Materials Science and Technology* 2010. Houston, Tx., USA, 2010, pp. 2097–2102- *SCOPUS*.
44. Sereda B., Kruglyak I., Kruglyak D., Sereda D., Sheyko S. The Researching of Deformational Parameters at Copper Alloys Rolling with Protective Coatings. *Material Science & Technology* 2011, Columbus, Oh., 2011, pp. 1710–1714- *SCOPUS*.
45. Sereda B., Sereda D., Kruglyak I. Production of highly effective SHS coatings operating in oxidizing and corrosive environments. *Materials Science & Technology* 2017, Pittsburgh, Pa., USA, 2017, pp. 424–429. [https://DOI 10.7449/2017/MST\\_2017\\_424\\_429- SCOPUS](https://DOI 10.7449/2017/MST_2017_424_429- SCOPUS).
46. Sereda B., Sereda D., Kovalenko A., Kryglyak I. Simulations and modeling of metallurgical phenomena produced on pressing in SHS-conditions *Materials Science and Technology* 2017, Pittsburgh, Pa., USA, 2017, pp. 727–732. [https://DOI 10.7449/2017/MST\\_2017\\_727\\_732 - SCOPUS](https://DOI 10.7449/2017/MST_2017_727_732 - SCOPUS).
47. Sereda B., Sereda D., Kryglyak I. Selection of materials for use in corrosive environments using SHS technology for automobile parts. *Materials Science and Technology* 2018, Columbus, Oh., pp. 1414–1418. [https://DOI 10.7449/2018/MST\\_1414\\_1418 - SCOPUS](https://DOI 10.7449/2018/MST_1414_1418 - SCOPUS).
48. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Krugljak I., Sereda D., Korobochka A. The formation of intermetallic catalysts porous structures. *Materials Science and Technology*. 2019 Portland, Ore., USA, 2019. pp. 1324–1328. [https://DOI 10.7449/2019/MST\\_2019\\_1324\\_1328 - SCOPUS](https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_1324_1328 - SCOPUS).
49. Sereda B., Belokon Y., Sereda D., Kruglyak I. Modeling of processes for the production of based TiAl and NiAl in the conditions of SHS for aerospace applications. *Materials Science and Technology* 2019, Portland, Ore., USA, 2019. pp. 137–142. [https://DOI 10.7449/2019/MST\\_2019\\_137\\_142 - SCOPUS](https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_137_142 - SCOPUS).
50. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Kruglyak I., Sereda D. Modeling of the processes of obtaining porous materials under SHS conditions. *Materials Science and Technology* 2019, Portland, Ore., USA, 2019. pp. 1331–1335. [https://DOI 10.7449/2019/MST\\_2019\\_1331\\_1335 - SCOPUS](https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_1331_1335 - SCOPUS).
51. Sereda B., Belokon Y., Belokon K., Kruglyak D., Kruglyak I., Sereda D. Thermodynamics analysis of flowing for SHS-reactions in system Ni-Al alloys. *Materials Science and Technology* 2019 Portland, Ore., USA, 2019. pp. 1395–1400. [https://DOI 10.7449/2019/MST\\_2019\\_1395\\_1400 - SCOPUS](https://DOI 10.7449/2019/MST_2019_1395_1400 - SCOPUS).

52. Sereda B., Korobochka A., Sereda D., Krugljak I. Obtaining zinc coatings on a sheet steel in SHS conditions. *Materials Science and Technology 2019 Portland, Ore., USA, 2019*. pp. 563–567. [https://DOI.10.7449/2019/MST\\_563\\_567-SCOPUS](https://DOI.10.7449/2019/MST_563_567-SCOPUS).

53. Sereda B., Sereda D., Gaydaenko A., Kruglyak I. Obtaining surface coatings providing protection against extreme conditions of coke production. *Materials Science and Technology 2019 Portland, Ore., USA, 2019*. pp. [https://DOI.10.7449/2019/MST\\_2019\\_1318\\_1323-SCOPUS](https://DOI.10.7449/2019/MST_2019_1318_1323-SCOPUS).

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

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

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

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

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

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

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

60. Кругляк И. В., Кругляк Д. О., Серєда Б. П. Формування дифузійних шарів конструкційних матеріалів з використанням композиційних насичуючих середовищ на основі алюмінію. *Машина і пластична деформація металу:*

матеріали IV Міжнар. наук.-техн. конф. (Кам'янське, 17–20 жовтня 2018р.). Кам'янське: ДДТУ. 2018. С. 27.

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

62. Зима І. Е., Кругляк І. В. Корозійна стійкість багатокомпонентних силіційованих покриттів, отриманих в композиційних насичуючих середовищах. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій*: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. присвячена 80-річчю кафедри хімії ХНУМН (Харків, 7–8 листопада 2019р.). Харків: ХНУМГ. 2019. С. 146.

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

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

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

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

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

68. Kryglyak I., Sereda B., Kruglyak D., Sereda D. Formation of bored coatings using composite saturating charges. *Eurasian scientific congress: materials the 11<sup>th</sup> International scientific and practical conference «Eurasian scientific congress»* (Barcelona, 1–3 November 2020) Barcelona. 2020. 613 p. P.199–204.

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

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

*Наукові праці, які додатково видображають наукові результати  
бдисертації:*

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

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

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

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

## АНОТАЦІЯ

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

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

У дисертаційній роботі представлені нові науково-технологічні засади формування захисних дифузійних шарів з використанням композиційних насичуючих середовищ (КНС), які узагальнюють і забезпечують вирішення актуальної науково-технічної проблеми – встановлення закономірностей формування структури і властивостей матеріалів, що дозволяють забезпечувати високий рівень зносо-корозійностійких характеристик деталей, які працюють в умовах комплексного впливу агресивних речовин. Для прогнозування експлуатаційних властивостей матеріалів розроблено новий підхід до моделювання, який базується на комплексній тривимірній реконструкції мікроструктури матеріалу шляхом підсумовування двомірних даних 2D зображень, вокселізації 3D мікроструктури при оцінці пористості, фазового складу, карбідних фаз і розподілу насичуючих елементів.

В роботі приведена теорія і технологія процесів дифузійного насичення з використанням композиційних насичуючих середовищ: термодинаміка,



кінетика, хімічні реакції, закономірності і механізми формування захисних дифузійних шарів з карбідами, борідами і інтерметалідами. Розроблені склади композиційних насичуючих середовищ і технологічні режими процесів, які дозволяють отримувати захисні покриття з заданим комплексом властивостей. Здійснено промислову апробацію технології отримання захисних шарів з використанням КНС на: ПрАТ «Южжокс», «Полтавському ГЗК», ТОВ «Придніпровський механічний завод» і ТОВ «Верхньодіпровський авторемонтний завод» з очікуваним річним економічним ефектом від впровадження нових технологій 2 060 000 грн. Нові композиційні насичуючі середовища, для зміцнення захищені 4 патентами України.

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

## АННОТАЦІЯ

**Кругляк І.В.** Научно-технологические принципы формирования износостойких покрытий с использованием композиционных насыщающих сред. - Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства имени Петра Василенка Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2021.

В диссертационной работе представлены новые научно-технологические основы формирования защитных диффузионных слоев с использованием композиционных насыщающих сред (КНС), которые обобщают и обеспечивают решение актуальной научно-технической проблемы - установление закономерности формирования структуры и свойств материалов, позволяющих обеспечивать высокий уровень износостойких характеристик деталей, работающих в условиях комплексного воздействия агрессивных веществ. Для прогнозирования эксплуатационных свойств разработан новый подход к моделированию, основанный на комплексной трехмерной реконструкции микроструктуры материала путем суммирования двумерных данных 2D изображений, вокселизации 3D микроструктуры при оценке пористости, фазового состава, карбидных фаз и распределения насыщающих элементов. В работе приведена теория и технология процессов диффузионного насыщения с использованием композиционных насыщающих сред: термодинамика, кинетика, химические реакции, закономерности и механизмы формирования защитных диффузионных слоев с карбидами, борідами и інтерметалідами. Разработаны составы композиционных насыщающих сред и технологические режимы процессов, позволяющие получать покрытия с заданным комплексом свойств для конкретных условий эксплуатации. Осуществлено промышленную апробацию технологии получения защитных слоев с использованием КНС на: ЗАО «Южжокс», ЗАО «Полтавском ГОК», ООО «Приднепровский механический завод» и ООО «Верхнеднепровский

авторемонтный завод» с ожидаемым годовым экономическим эффектом от внедрения новых технологий 2 060 000 грн. Новые композиционные насыщающие среды для упрочнения защищены 4 патентами Украины

**Ключевые слова:** покрытия, микроструктура, фаза, микротвердость, кокс, износостойкость, коррозионная стойкость, моделирование, термодинамика, диффузия.

## ANNOTATION

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

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

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

using 2D and 3D images made it possible to establish a wear mechanism based on the adhesion-deformation theory.

The paper presents the theory and technology of diffusion saturation processes using composite saturating media: thermodynamics, kinetics, chemical reactions, patterns and mechanisms of the formation of protective diffusion layers with carbides, borides and intermetallic compounds. Compositions of composite saturating media and technological modes of processes have been developed, which make it possible to obtain coatings with a given set of properties for specific operating conditions. On the basis of theoretical and experimental studies, the relationship between structure formation and the performance properties of structural materials working in the conditions of by-product coke production has been established. Based on theoretical and experimental studies, the dependences of the corrosion resistance of protective coatings obtained in SPS on steel 45 in 20% aqueous solutions of HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub>, which are described by a fourth-order polynomial, have been established. For the first time, voltammograms were obtained and the dependences of the corrosion resistance of coatings were established in the study in 20% aqueous solutions of acids. It has been proven that protective coatings inhibit both anodic and cathodic corrosion processes. Industrial testing of the technology for obtaining protective layers using SPS was carried out at: PJSC „Yuzhkoks”, PJSC “Poltavsky GOK”, LLC “Pridneprovsky Mechanical Plant” and LLC “Verkhnedneprovsky Auto Repair Plant” with the expected annual economic effect from the introduction of new technologies, 2 060 000 UAH. New composite saturating media used for surface hardening of structural materials are protected by 4 patents of Ukraine.

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

Підписано до друку 11.03.2021 Формат 60×84/16  
Папір друк. Друк. – різнограф. автор. арк. 0,8  
Наклад 100 прим. Замовлення № 09/21

Видавець і виготовлювач Дніпровський державний технічний  
університет.  
51918, м. Кам'янське, вул. Дніпробудівська, 2  
Свідоцтво про внесення суб'єкта до видавничої справи до державного  
реєстру видавців: серія ДК № 5399 від 26.07.20017р.