

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Сумський державний університет
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій
Кафедра прикладного матеріалознавства і ТКМ

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ Оксана ГАПОНОВА

« ___ » _____ 2024 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
на здобуття освітнього ступеня магістр

зі спеціальності _____ 132 Матеріалознавство _____

освітньо-професійної програми _____ «Прикладне матеріалознавство» _____

на тему: «Дослідження структури та властивостей захисних покриттів на інструментальних сталях.»

Здобувача групи _____ МТ.м-31 _____ Резніка Богдана Олександровича

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

_____ Богдан РСЗНІК

Керівник _____
доцент кафедри ПМ і ТКМ,
к.т.н., доц. Надія ХАРЧЕНКО _____

Нормоконтроль _____
доцент кафедри ПМ і ТКМ
к.т.н., доц. Андрій ДЕГУЛА _____

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Сумський державний університет
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій
Кафедра прикладного матеріалознавства і ТКМ

Завідувач кафедри
_____ Оксана ГАПОНОВА

« ___ » _____ 2024 р.

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА

_____ Резніка Богдана Олександровича _____

(прізвище, ім'я, по батькові)

Тема роботи: «Дослідження структури та властивостей захисних покриттів на інструментальних сталях»

Затверджена наказом по університету від «22» жовтня 2024 р. №1085-VI _____

1. Термін здачі студентом роботи 10.12.2024 р. _____
2. Вихідні дані проекту (роботи): аналіз літературних джерел.
3. Зміст розрахунково – пояснювальної записки: огляд літературних джерел; методика дослідження; проведення експериментальних досліджень; економічна частина; охорони праці; навколишнього середовища та техніка безпеки; висновки; список використаної літератури.
4. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): креслення у роботі немає так, як робота дослідницького характеру.

5. Консультанти по роботі, із зазначенням розділів проекту, що стосуються їх:

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці	Говорун Т.П.	22.10.2024 р.	
Економічна частина	Берладір Х.В.	22.10.2024 р.	

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№№ п/п	Назва етапів дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Розділ 1. Аналіз літературних джерел та вибір основних напрямків дослідження	05.11.2024 р.	виконано
2	Розділ 2. Загальна методика та основні методи дослідження	12.11.2024 р.	виконано
3	Розділ 3. Експериментальні дослідження та загальні результати	03.12.2024 р.	виконано
4	Розділ 4. Економічна частина	10.12.2024 р.	виконано
5	Розділ 5. Охорона праці, довкілля та техніки безпеки	10.12.2024 р.	виконано

6. Дата видачі завдання 22.10.2024 р

Студент: _____ Резнік Б. О.
(підпис)

Керівник: _____ Харченко Н. А.
(підпис)

АНОТАЦІЯ

Резнік Богдан Олександрович. Дослідження структури та властивостей захисних покриттів на інструментальних сталях – Рукопис.

Кваліфікаційна робота на здобуття кваліфікації магістра зі спеціальності 132 – Матеріалознавство. – Сумський державний університет, Суми, 2024.

Дослідження спрямоване на визначення раціональних умов хіміко-термічної обробки інструментальних сталей У8А та 9ХС.

Дослідження спрямоване на визначення раціональних умов хіміко-термічної обробки інструментальних сталей У8А та 9ХС. В роботі запропоновано нова інноваційна технологія захисту поверхонь інструментальних матеріалів, яка включає в себе два етапи: булатування та титанування порошковим контактним методом. Операції проводили послідовно. Теоретично визначено раціональний склад булатотитанування: порошок титану, оксид алюмінію і хлорид амонію. Оптимальні параметри процесу: температура – 1050⁰ С час насичення становить 4 години. Комплексне насичення проводили на сучасному обладнанні за стандартними технологіями. Сформовані в наслідок булатотитанування хімічний і фазовий склад, структура поверхні сталей У8А та 9ХС призводять до підвищення поверхневої твердості, зносостійкості, жаростійкості і стійкості до корозії. Даний тип покриття можна рекомендувати до впровадження в виробництво, як перспективну і не складну технологію.

Ключові слова: СТАЛЬ, НІТРИД, КАРБІД, ТИТАН, МІКРОТВЕРДІСТЬ

ABSTRACT

Rieznik Bohdan. Study of the structure and properties of protective coatings on tool steels. – Manuscript.

Qualification work for master's qualification in specialty 132 - Materials science.
– Sumy State University, Sumy, 2024.

The research aims to determine the rational conditions of chemical and thermal treatment of tool steel DIN C80W1 and 9CrSi.

The work proposes a new innovative technology for protecting the surfaces of tool materials, which includes two stages: bulatonizing and titanizing by the powder contact method. Operations are carried out sequentially. The rational composition of bulatotitanizing are theoretically determined: titanium powder, aluminium oxide and ammonium chloride. Optimal process parameters: temperature – 1050⁰ C, saturation time is 4 hours. Complex saturation is carried out on modern equipment using standard technologies. The chemical and phase composition and surface structure of steels DIN C80W1 and 9CrSi steels after diffusion bulatotitanizing increases surface hardness, wear resistance, heat resistance and corrosion resistance. This type of coating can be recommended for introduction into production as a promising and not complicated technology.

Keywords: STEEL, NITRIDE, CARBIDE, TITANIUM, MICROHARDNESS

РЕФЕРАТ

Магістерська кваліфікаційна робота на тему: «Дослідження структури та властивостей захисних покриттів на інструментальних сталях». Робота виконана на 69 сторінках друкованого тексту, містить 14 рисунків, 7 таблиць, 0 додатків.

Актуальність теми: дослідження структури та властивостей захисних покриттів на інструментальних сталях є актуальним через зростаючу потребу у підвищенні зносостійкості та терміну експлуатації інструментів у сучасних виробничих умовах. Дослідження в галузі нанесення захисних покриттів тісно пов'язані з цілями сталого розвитку (ціль 8, 9, 12-15), визначеними ООН, тим самим не лише вирішуються нагальні технічні питання, а й робиться значний внесок у досягнення глобальних цілей.

Мета роботи – дослідження впливу дифузійної металізації на структуру та властивості інструментальних сталей У8А та 9ХС.

Задачі досліджень – провести критичний аналіз існуючих методів хіміко-термічної обробки (ХТО) інструментальних сталей; запропонувати інноваційну технологію захисту матеріалів від зносу; теоретично та практично обґрунтувати доцільність застосування даної технології: визначити оптимальний склад, параметри; проаналізувати мікроструктуру, визначити мікротвердість, товщину покриттів, зробити висновки і надати рекомендації щодо використання.

Об'єкт дослідження – захисні покриття на основі нітриду та карбїду титану на інструментальних сталях У8А та 9ХС.

Предмет дослідження – фазовий та хімічний склад, мікроструктура, мікротвердість, товщина покриттів на основі нітриду та карбїду титану.

Методи дослідження – фізико-хімічні умови процесу нанесення покриттів, рентгеноспектральний, рентгеноструктурний, металографічний, дюрOMETричний аналізи.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше показана можливість одержання на інструментальних сталях У8А та 9ХС комплексних захисних покриттів типу карбїд - нітрид титану, комбінацією

двох послідовних процесів: конденсацією іонним бомбардуванням та дифузійною металізацією в закритому реакційному просторі в середовищі хлору.

2. Вперше визначено, що в результаті булатотитанування утворюється оксид Ti_4Fe_2O карбід титану TiC та нітрид титану TiN . Нітридний шар примикає до основи, карбідний розташовується над ним, зона сполук- зовні покриття.

3. Встановлено, що нітридний шар виступає в ролі бар'єра для дифузії заліза основи в карбідну зону та зону сполук покриття. Таким чином карбідний шар після комплексної обробки містить значно меншу кількість заліза в порівнянні з відповідним шаром після виключно дифузійного насичення.

4. Встановлено, що двоетапна технологія булатотитанування призводить до плавного зменшення мікротвердості із зовні покриття до основи.

Практичне значення отриманих результатів – результати магістерської роботи можуть бути рекомендованими як навчальний матеріал під час викладання лекцій та проведення лабораторних робіт з дисциплін: «Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство»; «Металознавство та основи термічної обробки», «Технологія нанесення та властивості покриттів», «Леговані сталі і сплави».

Ключові слова: **СТАЛЬ, НІТРИД, КАРБІД, ТИТАН, МІКРОТВЕРДІСТЬ, ЗНОСОСТІЙКІСТЬ**

ЗМІСТ

ВСТУП	10
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ЗА ТЕМОЮ РОБОТИ І ВИБІР НАПРЯМІВ ДОСЛІДЖЕНЬ	12
1.1 Класифікація існуючих методів зміцнення матеріалів	12
1.2 Хіміко-термічна обробка і її основні положення	14
1.3 Комплексні технології хіміко-термічної обробки	18
Висновки	22
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	23
2.1 Матеріал дослідження	23
2.2 Метод нанесення покриттів	24
2.3 Термодинамічне визначення рівноважного складу закритої системи	29
2.4 Рентгеноструктурний аналіз покриттів	30
2.5 Мікрорентгеноспектральний аналіз покриттів	30
2.6 Мікроструктурний аналіз покриттів	31
2.7 Визначення мікротвердості покриттів	33
Висновки	35
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	36
3.1 Термодинамічні розрахунки	36
3.2 Результати рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального аналізів покриттів після комплексного насичення	42
3.3 Металографічний та дюрOMETричний аналізи покриттів після комплексного насичення	47
3.4 Кінетика процесу комплексного насичення	49
Висновки	51
РОЗДІЛ 4 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА	52

РОЗДІЛ 5 ОХОРОНА ПРАЦІ, ДОВКІЛЛЯ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ	55
5.1 Охорона праці і техніка безпеки при хіміко-термічній обробці	55
5.2 Охорона навколишнього середовища	60
Висновки	62
ВИСНОВКИ.....	63
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	65

ВСТУП

Мета роботи – дослідження впливу дифузійної металізації на структуру та властивості інструментальних сталей У8А та 9ХС.

Задачі досліджень – провести критичний аналіз існуючих методів хіміко-термічної обробки (ХТО) інструментальних сталей У8А та 9ХС; запропонувати нову сучасну технологію захисту матеріалів; теоретичні та практично обґрунтувати доцільність застосування даної технології: визначити оптимальний склад, параметри; проаналізувати мікроструктуру, визначити мікротвердість, товщину покриттів, провести випробування на зносостійкість; зробити висновки і надати рекомендації.

Об’єкт дослідження – захисні покриття на основі нітриду та карбіду титану на інструментальних сталях У8А та 9ХС.

Предмет дослідження – фазовий та хімічний склад, мікроструктура, мікротвердість, товщина та зносостійкість покриттів на основі нітриду та карбіду титану.

Методи дослідження – фізико-хімічні умови процесу нанесення покриттів, рентгеноспектральний, рентгеноструктурний, металографічний, дюрOMETричний аналізи.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше показана можливість одержання на інструментальних сталях У8А та 9ХС комплексних захисних покриттів типу карбід - нітрид титану, комбінацією двох послідовних процесів: конденсацією іонним бомбардуванням та дифузійною металізацією в закритому реакційному просторі в середовищі хлору.

2. Вперше визначено, що в результаті булатотитанування утворюється оксид Ti_4Fe_2O карбід титану TiC та нітрид титану TiN . Нітридний шар примикає до основи, карбідний розташовується над ним, зона сполук- зовні покриття.

3. Встановлено, що нітридний шар виступає в ролі бар’єра для дифузії заліза основи в карбідну зону та зону сполук покриття. Таким чином карбідний шар після

комплексної обробки містить значно меншу кількість заліза в порівнянні з відповідним шаром після виключно дифузійного насичення.

4. Встановлено, що двоетапна технологія булатотитанування призводить до плавного зменшення мікротвердості із зовні покриття до основи.

Практичне значення отриманих результатів – результати магістерської роботи можуть бути рекомендованими як навчальний матеріал під час викладання лекцій та проведення лабораторних робіт з дисциплін: «Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство»; «Металознавство та основи термічної обробки», «Технологія нанесення та властивості покриттів», «Леговані сталі і сплави».

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ЗА ТЕМОЮ РОБОТИ І ВИБІР НАПРЯМІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Тема даного дослідження крім того, що є актуальною безпосередньо для українського виробництва, але в той самий час і відповідає цілям сталого розвитку – промисловість, інновації та інфраструктура. Вивчення та впровадження захисних покриттів сприяє розробці інноваційних матеріалів і технологій, що дозволяє підвищити ефективність і довговічність обладнання в промисловості.

Захисні покриття відіграють ключову роль у забезпеченні стійкості від агресивної дії зовнішнього середовища. Серед властивостей, які покращуються в наслідок хіміко-термічної обробки (ХТО) є корозійна-, жаро- та зносостійкість. Технологічні процеси ХТО дозволяють оптимізувати структуру поверхневих шарів сталей, що сприяє вдосконаленню механічних властивостей матеріалів. У контексті екологічних викликів дослідження ефективних та безпечних покриттів є важливим для мінімізації впливу на навколишнє середовище. Застосування сучасних технологій та методів аналізу дозволяє краще розуміти взаємозв'язок між структурою покриття та його експлуатаційними властивостями, що відкриває перспективи для створення нових інноваційних матеріалів.

1.1 Класифікація існуючих методів зміцнення матеріалів

Способи створення на основній поверхні матеріалу захисних покриттів можна розділити на чотири основні групи:

– матеріал деталі бере участь в утворенні покриття (поверхнєве термічне гартування, різні види хіміко-термічної обробки, обробка лазером, методи іонної імплантації, детонаційне легування);

– матеріал поверхні деталі практично не бере участь в утворенні зміцненого шару (гальванічні покриття, електродугове та плазмово-порошкове наплавлення, газотермічне і електродугове напилення, детонаційні покриття);

– метал деталі частково бере участь в утворенні покриття (анодне і хімічне оксидування);

– зміцнений шар формується за рахунок поверхневої пластичної деформації (дробоструминне оброблення, обкатка роликками, розкочування тощо).

Сучасна і загальна класифікація існуючих методів зміцнення металевих матеріалів наведена в табл. 1.1

Таблиця 1.1

Сучасні методи поверхневого зміцнення металевих матеріалів [1]

Клас зміцнювальної обробки	Методи обробки	Технологічні процеси
1. Зміцнення зміною структури всього об'єму виробу	1.1. Термічна обробка 1.2. Кріогенна обробка	Гартування Гартування з обробкою холодом
2. Зміцнення зміною шорсткості поверхні	2.1. Обробка різанням зі зменшенням шорсткості 2.2. Електрохімічна поліровка	Шліфування, хонінгування, полірування, Суперфінішування, Обробка в електролізних ваннах, обробка в проточному електроліті
3. Зміцнення зміною хімічного складу поверхневого шару металу	3.1. Дифузійне насичення неметалами 3.2. Дифузійна металізація 3.3. Дифузійне насичення комплексом елементів	Азотування, цементація, нітроцементація, ціанування та сульфоціанування, борування, силіціювання, оксидування та нітрооксидування. Хромування, алітування, нікелювання, титанування. Карбохромування, хромоазотування, хромотитанування, хромосиліціювання, борохромування, цирконосиліціювання, бороцирконікелювання.
4. Зміцнення зміною структури поверхневого шару	4.1. Термічна обробка поверхні 4.2. Механічна обробка пластичним деформуванням (наклеп) 4.3. Електрофізична обробка	Гартування струмами високої частоти (СВЧ), Лазерне гартування, плазменове гартування Накатування, розкатування, дробеструйна обробка, чеканка, вібраційна обробка, обробка вибухом, термомеханічна обробка. Електроімпульсна обробка, електроконтактна обробка, електроерозійна обробка, ультразвукова обробка

Клас зміцнювальної обробки	Методи обробки	Технологічні процеси
5. Зміцнення нанесенням покриття на поверхню	5.1. Наплавка легуючим металом 5.2. Напилення та металізація 5.3. Хімічне осадження 5.4. Електрохімічне осадження 5.5. Електрофізичні методи 5.6. Осадження твердих покриттів з газопарової фази	Електродугове наплавлення, газопламеневе наплавлення, плазмове наплавлення, наплавлення лазерним пучком, наплавлення пучком іонів газотермічне напилення (порошком), плазмове напилення порошковими матеріалами, детонаційне напилення, лазерне напилення. Оксидування, фосфатування, нікелювання, осадження покриттів з полімерів та мінералів Електролітичне хромування, електроосадження заліза та його сплавів, електроосадження нікеля та його сплавів, цинкування, міднення, кадміювання, електроосадження дорогоцінних металів Електроіскрове легування, електроакустичне нанесення покриттів, лазерне легування, іонне нанесення покриттів. Термічне випаровування тугоплавких з'єднань, катодно-іонне бомбардування, електронно-пучкове випаровування, електрохімічне випаровування
6. Зміцнення зміною енергетичного запасу поверхневого шару	6.1. Обробка в магнітному полі	Електромагнітна обробка, обробка магнітним імпульсом

Особливе місце займають комбіновані методи зміцнення, які використовують для створення багатшарових або багатокомпонентних покриттів.

1.2 Хіміко-термічна обробка і її основні положення.

Хіміко-термічна обробка матеріалів є однією із найдоступніших, прогнозованих і досліджених способів зміцнення матеріалів.

Хіміко-термічна обробка – це вид термічної обробки, що полягає в

поєднанні термічного та хімічного впливу з метою зміни властивостей поверхневого шару металу, насичення поверхні виробу різними елементами. Така обробка металу змінює не тільки його структуру, а й хімічний склад його поверхні.

Мета хіміко-термічної обробки — отримати потрібні нам властивості і характеристики поверхні матеріалів. ХТО змінюю властивості в широкому діапазоні, надає поверхневому шару металевої деталі підвищеної твердості, зносостійкості, жаростійкості, корозійної стійкості. Для цього нагріті деталі поміщають у середовище, з якого в процесі дифузії у поверхневий шар переходять деякі елементи (вуглець, азот, алюміній, хром, кремній, бор та ін.).

Методи хіміко-термічної обробки (ХТО) ґрунтуються на дифузії атомів легуючих елементів із газоподібного, рідкого чи порошкоподібного середовища в поверхневий шар деталі. У результаті формуються тверді розчини та хімічні сполуки основного металу (наприклад, заліза) з легуючими елементами. Карбіди, нітриди, карбонітриди та інтерметаліди визначаються високими міцнісними властивостями порівняно з основним матеріалом. Їх концентрація зменшується зі збільшенням відстані від поверхні деталі, формуючи градієнт твердості матеріалу. Щоб прискорити процеси дифузії, використовують підвищені температури, хоча це може значно подовжувати час обробки (від кількох до десятків годин).

Покращення властивостей поверхневого шару після ХТО включає збільшення твердості та появу стискаючих залишкових напружень, що сприяє зносостійкості й підвищенню опору втомі. Водночас підвищені температури обробки можуть спричинити зростання зерен у поверхневих шарах або негативні ефекти, як-от науглецювання чи внутрішнє окислення, що знижує міцність матеріалу. Наприклад, газове азотування може погіршити статичну міцність через процеси наводнювання.

Процес хіміко-термічної обробки є багатоступеневим, і включає в себе три послідовні стадії [1]:

1. Утворення активних атомів в середовищі насичення біля поверхні або

безпосередньо на поверхні металу. Потужність дифузійного потоку, тобто кількість активних атомів які виникають за одиницю часу, залежить від: складу і агрегатного стану середовища насичення, яка може бути твердим, рідким чи газоподібним; взаємодії окремих складових між собою; тиску; температури; хімічного складу металу, що підлягає обробці [1].

2. Адсорбція поверхнею насичення активних атомів, що утворилися. Адсорбція є складним процесом, перебіг якого носить нестационарний характер. Розрізняють фізичну (оборотну) адсорбцію і хімічну адсорбцію (хемосорбцію) [1].

При хіміко-термічній обробці ці типи адсорбції накладаються одна на одну. Фізична адсорбція призводить до зчеплення адсорбованих атомів елементу насичення (адсорбату) з оброблюваною поверхнею (адсорбентом) завдяки притягальній дії сил Ван дер Ваальса, і для неї характерна легка оборотність процесу адсорбції – десорбція. При хемосорбції відбувається взаємодія між атомами адсорбату і адсорбенту, яка за своїм характером і силою близька до хімічної.

3. Дифузія – переміщення адсорбованих атомів в решітці оброблюваного металу. Процес дифузії можливий тільки при наявності розчинності дифундуючого елементу в оброблюваному матеріалі і досить високій температурі, що забезпечує енергію необхідну для перебігу процесу. Товщина дифузійного шару, а отже і товщина зміцненого шару поверхні виробу, є найважливішою характеристикою хіміко-термічної обробки [1].

Товщину покриття визначає: температура насичення; тривалість процесу насичення; склад металу, тобто вміст у ній тих чи інших легуючих елементів; градієнт концентрацій насичує елемента між поверхнею виробу і в глибині шару насичення.

Серед всіх існуючих можна зазначити, що найбільш розповсюдженими видами ХТО є: цементация, азотування, ціанування, дифузійна металізація.

Дифузійна металізація передбачає нанесення покриттів із карбідів і нітридів перехідних металів, зокрема WC, TiC, TaC і ZrC. Ці покриття широко використовуються завдяки їхній високій твердості (20-35 ГПа) та жаростійкості, зберігаючи ці властивості при температурах понад 1000 °C. Основними факторами високої твердості карбідів є сильні міжатомні зв'язки та особливості їхньої кристалічної структури. Однак через низьку пластичність ці матеріали залишаються крихкими [2].

Карбіди застосовуються для створення зносо- та корозійностійких покриттів, наприклад, у хімічній промисловості (TiC) або суднобудуванні (WC). Нітриди, такі як TiN і ZrN, використовуються для аналогічних завдань, але їхня твердість трохи поступається карбідам. Ці речовини отримують синтезом з азотом чи аміаком, а також осадженням із газової фази [2].

Нітриди мають важливе значення у високотехнологічних галузях: від нанесення захисних покриттів на інструмент до використання в ракетній техніці. Наприклад, TiN і ZrN служать для захисту різального інструменту та підвищення надійності електродів свічок запалювання двигунів внутрішнього згорання [2].

Дифузійна металізація – насичення поверхні виробів різними металами. Процес відбувається в розплавах металів, якщо метал має невисоку температуру плавлення (цинк, алюміній), або в газовому середовищі хлоридів металів (CrCl_3 , AlCl_3 і т.д.). Між хлоридом та залізом протікає реакція обміну, в результаті, якої утворюється активний атомарний елемент, який дифундує в поверхневий шар.

Дифузійна металізація проводиться для підвищення твердості, корозійної стійкості, жаростійкості, блиску і естетичного вигляду. Хімічний склад поверхневих шарів сталі змінюється за рахунок проникнення в них різних елементів. Зміна хімічного складу викликає зміну структури і властивостей поверхневого шару. ХТО здійснюється розміщенням оброблювального матеріалу в середовище, в якому відбувається насичення її поверхневого шару.

Найпоширеніші види дифузійного насичення [1-2]:

- алітування (насичення алюмінієм), використовується для деталей, що працюють при високих температурах;
- хромування (насичення хромом), супроводжується утворенням дифузійного шару з твердого розчину хрому в α -залізі та включень карбідів хрому з твердістю 1200...1300 НВ та глибиною 0,15...0,2 мм. Використовують для деталей, що працюють на зношування в агресивних середовищах;
- борування (насичення бором), який забезпечує високу твердість (1800...2000 НВ), зносостійкість та стійкість проти корозії в різних середовищах;
- силіціювання (насичення кремнієм), що сприяє високій корозійній стійкості в морській воді, а також деяких кислотах.

Основною проблемою ХТО є нестабільність досягнутих результатів через чутливість процесу до незначних змін у параметрах. Це обмежує довіру до таких методів, зокрема при розробці нових технічних виробів, і часто потребує поєднання ХТО з іншими способами зміцнення для досягнення стабільних результатів.

1.3 Комплексні технології хіміко-термічної обробки

Нові технології дозволяють створювати покриття, що складаються з великої кількості дуже тонких (до 1 мкм) шарів, що забезпечує плавну зміну фізико-механічних характеристик покриття від поверхні до основи. Такі покриття практично ніколи не відшаровуються навіть при роботі в екстремальних умовах контактної циклічної взаємодії пар тертя. Кожен шар в багатошаровому покритті може мати постійний хімічний склад або змінний. Багатошарові покриття з постійним хімічним складом кожного шару часто наносяться методами багатостадійної ХТО. Так в роботі [3] зазначається, що двошарове покриття TiN - TiC з зовнішнім шаром TiN істотно підвищує стійкість твердосплавного різального інструменту в порівнянні з одношаровим TiC - покриттям. При точінні низьколегованої сталі одношарове покриття підвищує стійкість різця в 1,5 рази, а

двошарове покриття – в 2,5 рази. Якщо між зазначеними шарами нанести шар карбонітрида титану, то стійкість такого покриття буде ще вище.

Цікавим для науковців і виробників представляється комбінований метод насичення, одним із етапів в якому використовується вакуумно-дугове нанесення покриттів (катодно-дугове осадження) – це фізичний метод нанесення покриттів у вакуумі, шляхом конденсації на підкладку (виріб, деталь) матеріалу з плазмових потоків, що генеруються на катоді-мішені в катодній плямі вакуумної дуги потужнострумовевого низьковольтного розряду, що розвивається виключно в парах матеріалу електрода [4]. Метод використовується для нанесення металевих, керамічних та композитних плівок на різні вироби. Також цей метод відомий під такими назвами: фізичне вакуумне осадження (PVD), катодно-іонне бомбардування (КІБ).

Характерною особливістю покриттів, одержуваних вакуумно-плазмовими методами, є відсутність перехідної зони між покриттям і інструментальним матеріалом. Це обумовлено вельми слабкою взаємодією між осаджуваним матеріалом і субструктурою інструментального матеріалу в умовах відносно низьких температур останнього. Ця обставина є дуже важливою, так як створюється можливість отримання комплексу властивостей на робочих поверхнях інструменту практично без погіршення його об'ємних властивостей - міцності і в'язкості.

Однак цей самий факт в роботі [5] відносять до суттєвого недоліку. В результаті КІБ формуються покриття з слабким зчепленням з основою, наслідком чого може бути відшаровування покриття в процесі роботи.

«Plansee» виготовляє пластини з комбінованим карбонітридним покриттям товщиною 10 мкм, де чергуються тонкі шари TiC і TiN у строго заданій послідовності. Це комбіноване покриття поєднує переваги обох матеріалів, ефективно компенсуючи їхні недоліки. Завдяки цьому пластини з карбонітридним покриттям Gm35 демонструють у процесі точіння сталі стійкість, що перевищує аналогічний показник пластин із покриттям лише TiC у 5 разів [5].

Шведський виробник різального інструменту "Sandvic Coromant" пропонує пластини з керамічним покриттям Al_2O_3 . Це покриття забезпечує високу теплостійкість, зносостійкість, стійкість до деформації та низький коефіцієнт тертя. Завдяки цим властивостям пластини демонструють відсутність наросту, незначне збільшення сили різання під час роботи та нечутливість до забруднень. Компанія заявляє про підвищення продуктивності в 15 разів при точінні вуглецевих сталей. Пластини з покриттям нітридом бору відрізняються значною товщиною покриття (0,5 мм) і високою твердістю, що дозволяє використовувати їх при обробці загартованих сталей з великими швидкостями різання, чавуну та інших важкооброблюваних матеріалів. Недоліком є підвищена чутливість до вібрацій [5].

Автори роботи [6] зазначають перспективність комбінованих методів обробки. Не зважаючи на те, що високі показники зміцнення, твердості і зносостійкості мають вироби після газового азотуванням стверджується, що комплексна технологія (лазерна обробка і азотування) є більш ефективною. Крім того, запропонована [6] обробка дозволяє уникнути недоліків «класичного» азотування, зміцнити матеріал під азотованим шаром і збільшити товщину дифузійного шару.

Дещо інший підхід пропонують в [7]. Так автори проаналізували досвід українських та закордонних науковців і стверджують, що відновлення та зміцнення деталей найефективніше шляхом нанесення на робочі поверхні захисних покриттів інтегрованими технологіями.

Відомо, що отримати потрібний нам результат можна модифікуванням поверхні, яке реалізується не тільки за рахунок зміни хімічного складу покриттів але і за рахунок зміни структури поверхні.

Як і розглянуті напередодні нами роботи автори роботи [7] прийшли до висновку про перспективність модифікування різними способами нанесення покриттів, в тому числі різними методами ХТО або їх комбінаціями. В [7] зазначається, що зносостійкість та міцність збільшують електродугових і газополумєневих покриттів лазерною, ультразвуковою та іншими методами обробки (рис. 1.1) [7].

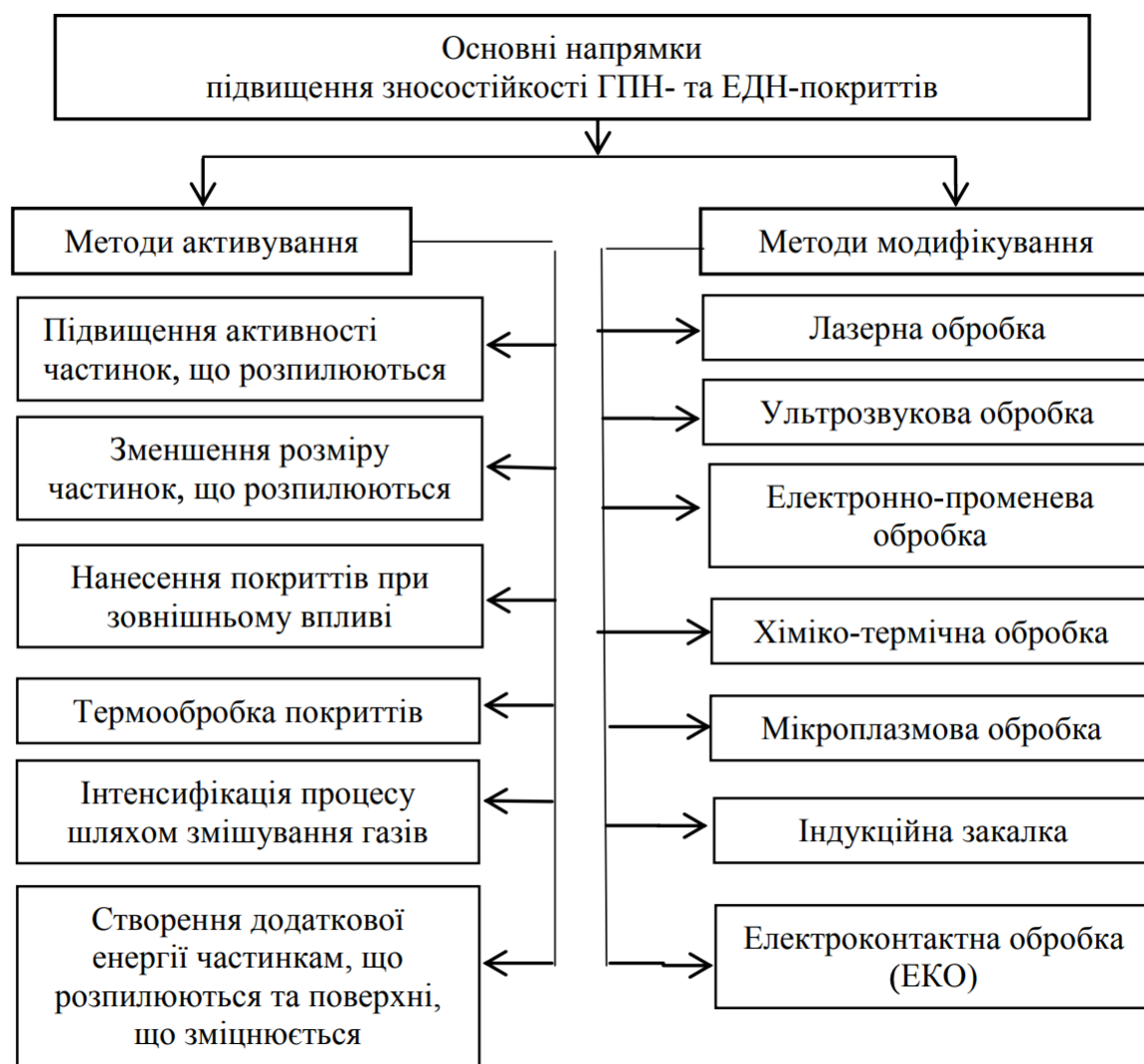


Рисунок 1.1 – Основні напрямки підвищення зносостійкості газополумених і електродугових покриттів [7]

Крім того, авторами [7] був розроблений спосіб конструювання сталевих покриттів, які включають газотермічне нанесення металевого підшару для забезпечення адгезії, нанесення сталевого зносостійкого покриття методом газополуменового та (або) електродугового напилення з наступною електроконтактною обробкою.

Теоретичне та практичне удосконалення технологій отримання покриттів спрямоване на розробку матеріалів з кращими властивостями. Сучасні покриття все частіше створюють на основі сполук різних металів (карбідів, нітридів, карбонітридів та оксидів, таких як TiC, TaC, Nb₄C₃, CrC, TiN, ZrC, Mo₂C, Cr₂O₃,

TiCN, Al₂O₃, BN, алмаз, Mo₂N, що дозволяє підвищити їхню зносостійкість і технологічність.

Висновки

Розглянута сучасна класифікація існуючих методів зміцнення матеріалів, основні принципи, умови та аспекти реалізації хіміко-термічної обробки.

Визначено, що одним із основних методів, які дозволяють змінити властивості і характеристики виробів є дифузійна металізація. Визначено, що усунути основну проблему ХТО можливо при поєднанні дифузійної металізації з іншими способами зміцнення.

На основі критичного аналізу літературних джерел інформації визначено, що підхід в поєднанні ХТО та вакуумно-дугового нанесення дозволяє поєднувати переваги обох методів, забезпечуючи високу якість і надійність покриття. Перспективи розвитку: Комбіновані методи є перспективними і відкривають нові можливості для створення покриттів з унікальними властивостями.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріал дослідження

Основне завдання даної магістерської роботи вирішується під час проведення хіміко-термічної обробки на зразках інструментальних сталей вуглецевого класу У8А та легованої сталі 9ХС. Хімічний склад даних сталей наведений в таблицях 2.1. і 2.2

Таблиця 2.1

Хімічний склад сталі У8А [8]

Вміст елементів, % (мас.)						
С	Si	Mn	S	P	Cr	Cu
0.75 - 0.84	0.17 - 0.33	0.17 - 0.28	до 0,018	до 0,025	до 0,2	до 0,25

Таблиця 2.2

Хімічний склад сталі 9ХС [8]

Вміст елементів, % (мас.)											
С	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	W	V	Ti	Cu
0,85-	1,2-	03.-	до	до	до	0,95-	до	до	до	до	до
0,95	1,6	0,6	0,4	0,03	0,03	1,25	0,2	0,2	0,15	0,03	0,3

Зразки для проведення експерименту з наступним дослідженням фазового та хімічного складу, товщини та мікротвердості виготовляли шляхом механічної обробки на токарних, фрезерних та шліфувальних верстатах. Перед проведенням ХТО зразки піддавали ручному шліфуванню і поліруванню, а також знежиренню в одному з органічних розчинників: 4 % - ним розчином азотної кислоти, ацетоні або етиловому спирті. Кінцева чистота поверхні зразків перед нанесенням покриттів складала $R_a = 0,4 - 0,8$ мкм.

Запропонована в даній роботі технологія підвищення поверхневої твердості інструментальних сталей У8А та 9ХС містить два послідовно етапи. Кожний із етапів представляє собою індивідуальну технологію і може проводитись окремо.

На першому етапі проводимо нанесення покриття нітриду титану конденсацією іонним бомбардуванням (КІБ). Процес реалізується в середовищі азоту.

На другому етапі проводимо титанування – насичення поверхні титаном. Сам процес реалізовували дифузійним контактним твердофазним методом. Титанування відбувалось в суміші порошків Ti (45 % мас); Al₂O₃(50 % мас); NH₄Cl (5 % мас) в контейнерах з плавким затвором при температурі 1050 °С впродовж 4 годин. Порошок титану є основним компонентом карбюризатора, саме порошок титану містить компонент, який в результаті насичення приймає участь в формуванні захисного покриття. Оксид алюмінію виступає в ролі нейтральної добавки, яка виконує функцію запобігання спікання порошку титану. Остання складова карбюризатора – хлорид амонію виступає в ролі активатора процесу насичення. Подальший аналіз термодинамічних умов процесу насичення покаже важливість присутності активатора в складі карбюризатора.

2.2 Метод нанесення покриттів

Наукова новизна даної роботи була отримана за рахунок розробки сучасного процесу насичення інструментальних сталей. Метод поєднує дві окремі технології насичення. Двоетапна послідовна реалізована технологія отримала назву булатотитанування і поєднує в собі: нанесення покриття нітриду титану конденсацією у вакуумі речовини з плазмової фази з іонним бомбардуванням – (метод КІБ) і потім реалізація контактного дифузійного титанування.

Метод вакуумної плазмової технології високих енергій забезпечує отримання легованих дифузійних та конденсованих покриттів при високих і керованих енергіях осаджувальних часток, що гарантує високу якість цих покриттів: високу щільність шарів, субдрібнозернистість структури і високу адгезія з основою [9].

Метод дозволяє наносити високоміцні і зносостійкі покриття в тому числі і на поверхні інструментальних сталей 9ХС і У8А.

Серед покриттів, що наносяться методом КІБ на інструмент широкого поширення набули покриття моношарового типу з нітридів, карбідів і карбонітридів тугоплавких металів IV-VI груп Періодичної системи елементів [10]. Для нанесення вакуумноплазмових покриттів КІБ у промисловості використовуються вакуумноплазмові установки "Пуск", "Булат", ІЕТ-8І, ННВ-6.6-11 [10]. Спосіб КІБ розроблений у Фізико-технічному інституті АН УРСР (м. Харків). Головними вимогами при утворенні твердих та надтвердих покриттів на основі нітридів титану є забезпечення хорошої адгезії, високі значення мікротвердості, зносостійкості, в'язкості руйнування та опору окислення [5, 9].

Установка «Булат-3Т» (рис. 2.1) складається з вакуумної камери, привода поворотного столу з підложками, пульта управління, блоків електропостачання і обладнання для вакуумування [4, 5].

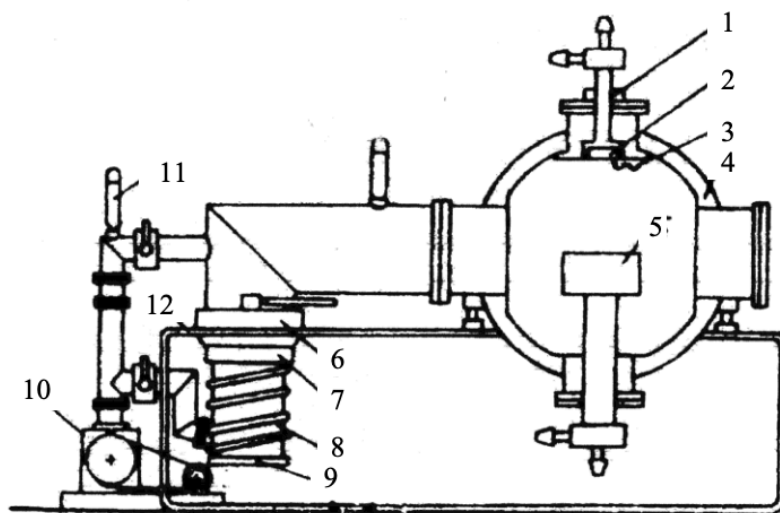


Рисунок 2.1 – Загальна схема установки «Булат-3Т»: 1 - котушка фокусуюча, 2- катод; 3- підпалюючий електрод; 4- камера-анод; 5- підкладка; 6- азотний пастка; 7- водяна пастка; 8- високовакуумний агрегат; 9- нагрівник; 10- форвакуумний насос; 11- монOMETрична лампа; 12- система водяного охолодження установки [4].

Процес утворення дифузійного покриття включає чотири основні стадії:

1. Реакції в насичуючому середовищі (утворення активних атомів в насичуючому середовищі та їх дифузія до поверхні оброблюваного металу).
2. Транспортування активних атомів до насичуючої поверхні.
3. Реакція взаємодії активних атомів з поверхнею, що протікає в дві стадії: а) адсорбція та б) хемосорбція.

Адсорбція – поглинання речовин з розчинів або газів поверхневим шаром твердого тіла або рідини [3].

4. Дифузія – переміщення адсорбованих атомів всередині металу. Процес можливий тільки при розчинності дифундуючого елементу в оброблюваному металі і достатньо високій температурі, що забезпечує необхідну енергію атомам. При цьому приток активних атомів до поверхні насичення повинен перевищувати число атомів, що відводяться від поверхні до глибу в результаті дифузії.

Головна позначка попередньої обробки зразків - це видалення забруднень. Наявність таких забруднень на зразках чи виробках при вакуумуванні приводить до забруднення робочої камери, порушенню нормального ходу технологічного процесу й одержанню покриття потрібної якості і дуже поганої адгезії.

Більш ефективною є віброабразивна обробка. Очищення поверхні виробів чи зразків у цьому випадку проходить шляхом видалення часток матеріалу абразивними зернами за рахунок вібрації ємності, що містить вироби й абразив.

Найважливішим елементом технології нанесення покриттів є підготовка робочих поверхонь виробу. Якість підготовки багато в чому визначає якість самого покриття, міцність його зчеплення з матрицею. Недостатньо ретельна підготовка виробу перед нанесенням покриття може привести до його браку. Найбільше що часто зустрічається з браком внаслідок поганої підготовки виробу є відшаровування покриття і, як наслідок, низька його ефективність.

Велику увагу варто приділяти очищенню поверхні виробу, для того, щоб його робочі частини були хімічно і механічно чистими. При цьому виключається утворення корозійних і окисних плівок, сторонніх включень у виді

мастил й інших забруднень, а також дефектів поверхонь виробу у виді раковин, тріщин, задирок і т.д.

Спосіб конденсації речовини з плазмової фази в умовах іонного бомбардування (КІБ) полягає в тому, що за допомогою електродугового випарника (струм дуги 80-100 А) наноситься на поверхню інструментів матеріал (в нашому випадку це титан). У вакуумній камері перетворюється в газоподібний стан (вакуум $1,33 \cdot 10^{-7}$ - $1,33 \cdot 10^{-9}$ Па) (рис. 2.2).

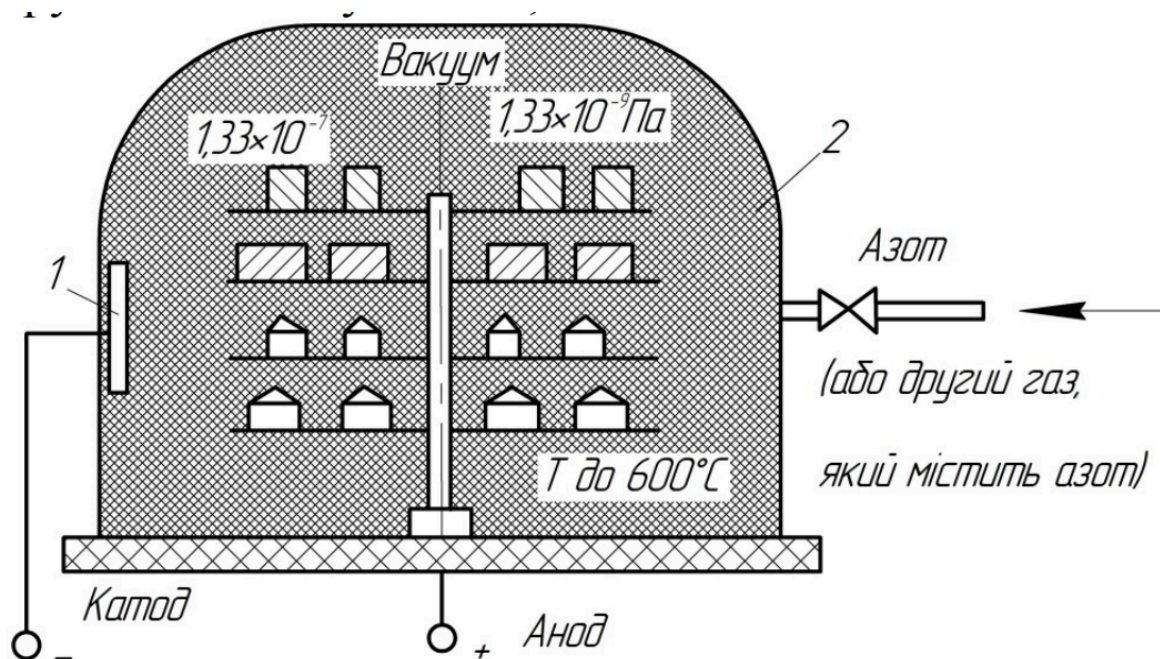


Рисунок 2.2 – Схема установки для нанесення зносостійких покриттів шляхом конденсації речовини з плазмової фази в умовах іонного бомбардування (метод КІБ): 1 – електрод з титану; 2 – камера випаровування металу [5]

Покриття методом КІБ проводиться в два етапи:

1-й етап – іонне бомбардування (очищення, нагрівання, активація поверхні зразків) електродуговим розрядом, в результаті чого випаровується метал, що входить в покриття (струм дуги 80 – 100 А). Пароплазмовий потік металу (з нейтральних атомів) прискорюється в напрямку інструменту негативною напругою на ньому 1–2 кВ;

2-й етап – введення в камеру газу-реагенту, що містить неметалевий компонент покриття. Йде безпосереднє утворення речовини покриття і його осадження на поверхні зразків.

При наявності прискорює напруги на катоді 210-300 В (анодом служить оброблюваний виріб; катодом – метал-випарник) і подачі в камеру азоту або іншого газу, що містить азот, іони випаровувального металу, взаємодіючи з іонами азоту, утворюють нітриди випаровувального металу (TiN) і осідають на поверхню інструментів, створюючи тонку плівку (0,004-0,008 мм). Для рівномірного нанесення плівки на різальні поверхні інструментів останні на спеціальній підставці обертаються щодо катода. Іонно-плазмове осадження у вакуумі (методом РЕП, АДІ – активоване реактивне напилення, КІБ і ін.) Має технологічність і хорошою керованістю процесом осадження; можливістю нанесення покриттів складного хімічного складу, в тому числі на основі тугоплавких сполук; гарну адгезію покриттів з основою; відтворюваність технології. Можливість наносити зносостійкі покриття на сталей за відносно невисоких температур (температура процесу не перевищує 600° С). Товщина отриманих покриттів зазвичай становить 4-6 мкм. Пористість вакуумних покриттів, що наносяться методом КІБ лежить в інтервалі від 6 до 35% [5].

За основні параметри нанесення захисного шару нітриду титану було прийнято: $P = 0,35 \dots 0,40$ Па, $I_d = 80 \dots 120$ А, $U_p = 200$ В, $T_k = 775 \dots 825$ К. Осадження проводилось в середовищі азоту.

Як вже зазначалось раніше, що на другому етапі запропонованої в даній роботі технології ми реалізуємо дифузійне контактне титанування. Сам процес насичення проводиться в печі шахтного типу. Зразки після булатування знежирюються і завантажуються в контейнер із завчасно підготовленим карбюратором. На дно контейнера завантажуються активатор. Після цього пошарово викладається суміш порошків основного насичуючого компонента і інертної добавки і зразки. Процес насичення проводиться при температурі 1050° С. Час ізотермічної витримки складає 4 години.

2.3. Термодинамічне визначення рівноважного складу закритої системи

При дослідженні фізико-хімічних умов проведення процесів дифузійної металізації використовували термодинамічний підхід для теоретичного визначення рівноважного складу замкнутої ізольованої системи. Методика аналізу рівноваги базувалася на принципах, що випливають із другого закону термодинаміки [11, 12].

Рівноважний стан системи вивчали в температурному діапазоні 500–1500 К для систем, які містили насичуючі метали, хлор, вуглець як вихідні компоненти, а також кисень і азот (як складові повітря) і метали сплавів (залізо тощо). Протягом процесу насичення підтримувався постійний тиск, а його значення у розрахунках встановлювали в межах 10^2 – 10^5 Па, що відповідало можливостям застосованого методу.

Для визначення термодинамічної імовірності протікання певних хімічних реакцій проводились розрахунки зміни їх термодинамічного потенціалу ΔG_T^0 за методикою [13, 14], який обчислювався за формулою 2.1:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad 2.1$$

де ΔH_T^0 – зміна ентальпії вихідних та кінцевих продуктів реакції в стандартному стані; T — температура, К; ΔS_T^0 —зміна ентропії вихідних та кінцевих продуктів реакції в стандартному стані.

Вибраний тиск системи та інтервал температур дослідження відповідають реальним умовам температур насичення. Розрахунки проводили для систем, що містять насичуючі елементи (азот, титан), компоненти, що входять до складу сплаву (залізо, вуглець), елементи середовища - азот, а також компоненти активатору – хлор. Теоретичний склад поверхневої зони покриття оцінювали по фазовому складу конденсованих речовин при температурі насичення.

Для теоретичних розрахунків фізико-хімічних параметрів процесу нанесення було використано програмний пакет «АСТРА» [15]. Основою роботи цього програмного забезпечення є визначення рівноважних параметрів у

багатокомпонентних гетерогенних системах. Програма містить термодинамічні дані різних сполук. До основних характеристик рівноважного стану системи належать тиск, температура, об'єм, ентропія, ентальпія та внутрішня енергія, що залежать від складу фаз, компонентів і реакцій, які відбуваються в системі. Програми дозволяють здійснювати пошук рівноважного складу замкненої системи з максимумом ентропії

2.4 Рентгеноструктурний аналіз покриттів

Встановлення фазового складу досліджуваних в роботі покриттів проводили на дифрактометрі Rigaku Ultima IV в $\text{Cu K}\alpha$ - випроміненні ($\lambda = 0,1541841$ нм). Використовували схему фокусування по Бреггу-Брентано, яка дозволяє реєструвати лінії з кутами відбиття від від 20 до 90° з кроком $\Delta 2\theta = 0.04$ deg. Прискорююча напруга в трубці становила 40 кеВ, сила струму – 40 мА, час експозиції складав 2 сек. Розшифровку рентгенограм, визначення періодів кристалічних ґраток отриманих фаз проводили за допомогою пакету прикладних програм PowderCell 2.4 за методом Рітвельда (повнопрофільний аналіз). Виконували порівняння отриманих дифрактограм з еталонними, які були приведені в базі даних дифрактограм ICDD PDF-2.

2.5 Мікрорентгеноспектральний аналіз покриттів

Спектральний аналіз – це метод дослідження складу речовин, який базується на вивченні їх спектрів випромінювання, поглинання, відбиття та люмінесценції [16]. Його основною метою є якісне та кількісне визначення складу матеріалів. На сьогоднішній день існує понад 50 різних спектральних методів, які дозволяють детально аналізувати навіть найдрібніші зміни у досліджуваних об'єктах. Основні типи спектрального аналізу включають атомний і молекулярний аналіз, спрямовані відповідно на визначення елементного та молекулярного складу речовин.

До найбільш поширених методів належать [16]:

- атомно-емісійний спектральний аналіз, який досліджує спектри випромінювання атомів і іонів у газовій фазі.

- абсорбційна спектроскопія, яка визначає інтенсивність поглинання електромагнітного випромінювання.
- інфрачервона (ІЧ) спектроскопія та ультрафіолетова (УФ) спектроскопія, що використовуються для вивчення молекулярної структури.
- фур'є-спектроскопія, рентгенівський аналіз, люмінесцентний аналіз тощо.

Ці методи використовують взаємодію речовини з електромагнітним випромінюванням, що проявляється у вигляді абсорбції, емісії чи люмінесценції.

Основні процеси включають:

- поглинання випромінювання досліджуваною речовиною.
- випускання квантів енергії у процесі люмінесценції.
- розсіювання падаючого випромінювання.

Залежно від цілей дослідження та характеристик зразків, вибирають різні методи та підходи, які забезпечують точність і деталізацію результатів [16].

В даній роботі спектральний аналіз зразків з захисними покриттями проводили по товщині дифузійних шарів на скануючому електронному мікроскопі TOKYO VOEKI LTD Jeol марки JSM-6490LV. Робочі параметри установки: розрядження 5 Па, прискорююча різниця потенціалів 10-20 кВ і сила струму 10-15 мА, діаметр зонда 1-2 мкм, глибина проникнення електронного пучка за таких умов 0,7-1,0 мкм, час експозиції встановлювався експериментально.

2.6 Мікроструктурний аналіз покриттів

Мікроструктурний аналіз (мікроаналіз) сталей У8А та 9ХС після ХТО полягає в аналізі мікроструктури покриттів за допомогою оптичного мікроскопа при збільшенні від 50 до 1500 разів. Для реалізації мікроструктурного аналізу необхідно мати спеціально підготовлені зразки, які називаються мікрошліфами. Дані зразки можна отримати в результаті пробопідготовки.

Пробопідготовка – це процес виконання операцій над зразком, спрямованих на його переведення у стан, оптимальний для подальшого аналізу [17]. Основна мета пробопідготовки полягає у створенні умов для ефективного проведення дослідження, зокрема шляхом підготовки матеріалів, речовин чи компонентів

відповідно до специфіки методу аналізу.

Правильна пробопідготовка дозволяє підвищити точність отриманих даних, зменшити похибки, прискорити процес аналізу, зробити дослідження безпечнішим та розширити діапазон можливих вимірювань. Методи підготовки зразків розробляються для забезпечення максимальної точності та відтворюваності результатів, що досягається завдяки високій якості витратних матеріалів і строгій технології виконання процедур [17].

Підготовка зразка для виготовлення мікрошліфа включає два основні послідовні етапи. Ці етапи забезпечують якісну пробопідготовку для подальшого аналізу зразка:

- створення дзеркальної поверхні шляхом поступового шліфування, починаючи з використання грубозернистого паперу і завершуючи поліруванням на велюровій тканині із застосуванням полірувальної суспензії з частинками розміром 0,5 мкм.
- виявлення мікроструктури за допомогою хімічного або електролітичного травлення.

Травлення реалізують спеціально підготовленими реактивами. В нашому випадку, для виявлення структури захисних покриттів ми використовували реактив реактив Муракамі (10 г $K_3(FeCN)_6$, 10 г NaOH, 100 мл H_2O). Реактив дозволяє диференціювати фази, які не виявляються звичайними методами травлення.

Мікроструктурне дослідження мікрошліфів проводилося шляхом візуального вивчення і фотографування на мікроскопі Axiovert 40 MAT (рис. 2.3) в інтервалі збільшення 200 – 1000 крат в світлому полі.

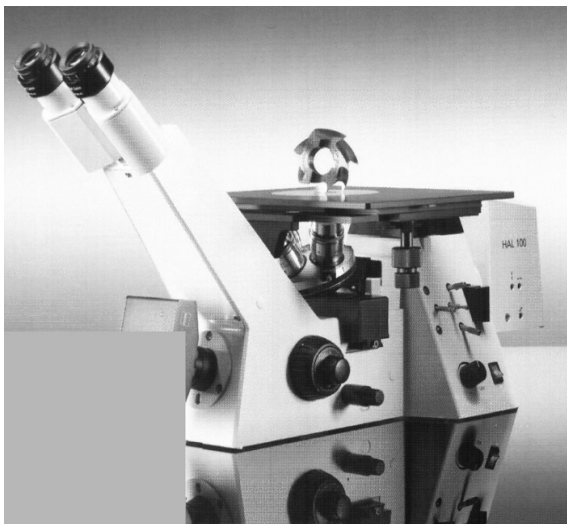


Рисунок 2.3 – Металографічний мікроскоп Axiovert 40 MAT, Carl Zeiss [18]

Мікроаналіз дозволяє визначити форму і розміри окремих зерен і фаз, а також їх вміст, відносне розташування, виявити наявність у металі включень, мікродефектів. Сформовані під час ХТО структура і склад отриманих покриттів зумовлює зміни властивостей і характеристик сталей.

2.7 Визначення мікротвердості покриттів

Під твердістю розуміють властивість поверхневого шару матеріалу чинити опір пружній і пластичній деформації або руйнуванню при місцевих контактних діях з боку іншого, твердішого і не набуваючого залишкової деформації тіла (індентора) певної форми і розміру [19].

Існуючі методи вимірювання твердості значно відрізняються один від одного за формою застосовуваного індентора, умовами прикладення навантаження і способом розрахунку чисел твердості. Вибір методу визначення твердості залежить від різних факторів: твердості матеріалу зразка, його розмірів, товщини захисного покриття, твердість якого потрібно визначити.

Способи визначення твердості ділять на статичні й динамічні – залежно від швидкості прикладення навантаження, а за способом їх прикладення – на методи вдавлювання і дряпання. Найбільш поширені методи визначення твердості, в яких використовується статичне вдавлювання індентора на поверхні зразка.

В даній роботі мікротвердість і товщину захисних покриттів вимірювали на приладі LHVS-1000Z (Touch Screen) (рис.2.4) щонайменше в 20 полях зору.

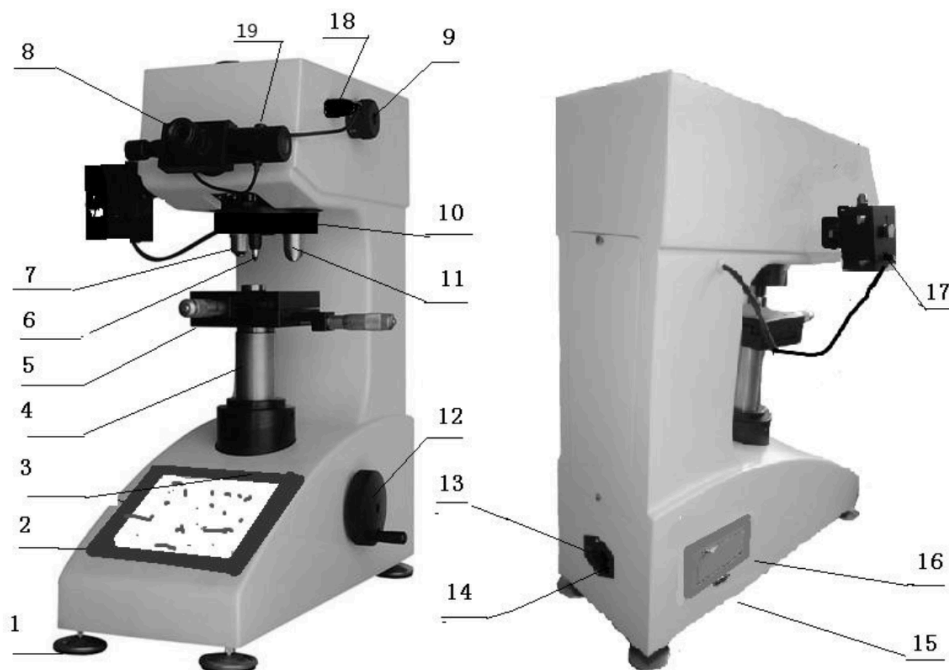


Рисунок 2.4 – Мікротвердомір LHVS-1000Z (Touch Screen): 1. Ніжка для вирівнювання; 2- екран дисплея; 3- USB; 4- гвинтовий шпindelь; 5- XY-крок; 6- індентор; 7- об'єктив 10×; 8- окуляр, 9- перемикач зусилля випробувань; 10- турель; 11- об'єктив 40×; 12- маховик; 13- перемикач живлення; 14-розетка; 15- RS232; 16- принтер; 17- місце для лампи; 18- інтерфейс кодера; 19- ключ підтвердження [20]

Мікротвердомір по Віккерсу LHVS-1000Z (Touch Screen) – це сучасний твердомір, який поєднує в собі складний прецизійний механізм і фотоелектричну комп'ютерну програмну систему. Значення твердості по Віккерсу можна розрахувати і отримати, додавши виміряну довжину діагоналі у вбудований калькулятор. Навантаження на індентор становило $N_{\mu} = 0,25 \text{ Н}$.

За товщину карбідного шару приймали товщину білого шару, що не травиться. Товщину перехідної зони оцінювали як товщину шару, мікротвердість якого відрізняється від мікротвердості основної структури сплаву, що насичується.

На підставі отриманих даних визначали середнє значення мікротвердості. Відповідно роботам [19, 21]:

$$H_{\mu}^i = \frac{1,854 \cdot P}{d^2} \quad (\text{кГс/мм}^2) \quad (2.1)$$

де P - навантаження в грамах;

d - діагональ відбитку в мікрометрах.

Тоді:

$$H_{\mu}^i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} H_{\mu}^i \quad (\text{кГс/мм}^2) \quad (2.2)$$

Середньоквадратична похибка вимірювання мікротвердості знаходилась по формулі [19, 21]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{i=n} H_{\mu}^{Cp} - H_{\mu}^i} \quad (2.3)$$

де n - кількість вимірювань;

H_{μ}^i - результати окремих вимірювань;

H_{μ}^{Cp} - середнє значення всіх вимірювань, яке визначалось по формулі

Висновки

Запропонована сучасний метод підвищення поверхневої твердості та зносостійкості інструментальних сталей У8А і 9ХС – булатотитанування. Запропоновано оптимальний склад карбюризатора для реалізації технології хіміко-термічної обробки інструментальних сталей У8А і 9ХС: титан 45 %, оксид алюмінію 50 %, хлористий амоній 5 %.

Аналіз отриманих результатів надано як комплексне дослідження складу, характеристик та властивостей.

Теоретичні розрахунку термодинамічної вірогідності протікання хімічних реакцій дозволить спрогнозувати фазовий склад покриття, визначити оптимальні параметри процесу насичення. Практичні експерименти складались з рентгеноструктурного, рентгеноспектрального, металографічного та дюрOMETричного аналізів. Дослідження проводили на сучасному обладнанні за стандартними технологіями.

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Термодинамічні розрахунки

У роботі були проведені експерименти по визначенню можливості нанесення на поверхню сталей дифузійних покриттів за участю азоту, вуглецю та титану по запропонованій технології.

Дослідження рівноважних складів газових і конденсованих фаз у системах з металами, якими реалізується насичення поверхні, надає можливість: оцінити можливість транспортування хлоридів цих металів до оброблюваної поверхні, враховуючи величину їх парціального тиску; визначити оптимальні температури хлорування вихідних порошкових сумішей, що забезпечують максимальну концентрацію хлоридів у газовій фазі; передбачити фазовий склад дифузійних шарів і покриттів на початкових етапах процесу насичення, а також простежити зміну фазового складу поверхні протягом усього процесу, моделюючи взаємодії новоутворених компонентів; оптимізувати склад початкових сумішей для формування необхідних дифузійних шарів і покриттів із заданими фазовими і хімічними характеристиками; встановити температурні режими насичення, які знижують ризик утворення небажаних конденсатів (таких як хлориди металів чи оксиди), що можуть погіршувати властивості отриманих карбідів і нітридів.

Не зважаючи на велику кількість робіт по багатоконпонентному насиченню, докладний аналіз яких наведений в роботах [22-28], дослідження по отриманню покриттів при одночасній дифузії титану, вуглецю і азоту в сталі знаходяться на початковій стадії [29].

Як відомо [13], склад активної газової фази, яка утворюється в реакційному просторі при використанні в якості вихідних реагентів порошоків металів, чотирехлористого вуглецю і вуглецевмісних речовин, багато в чому визначає фазовий і структурний склад покриттів, а, отже, і їх властивості. Саме тому для обґрунтованого вибору технологічних параметрів комплексного насичення інструментальних сталей У8А та 9ХС азотом, вуглецем і титаном, нами на основі

термодинамічних розрахунків за методикою [13] був вивчений рівноважний склад реакційного середовища, яке утворюється в реакційному просторі при прийнятих умовах ведення процесу.

Нами були проведені необхідні розрахунки із визначення рівноважного складу реакційного середовища при різному співвідношенні компонентів. Склад деяких систем за участю титану, вуглецю і азоту, а також склад газової і конденсованої фази в інтервалі температур насичення наведені в таблиці 3.1. Рівновагу оцінювали при постійному тиску 10^2 Па та в інтервалі температур 500-1500 К. Вибраний тиск системи та інтервал температур дослідження відповідають реальним умовам температур насичення.

Таблиця 3.1

Рівноважний склад реакційних середовищ при температурах 500-1500 К і тиску в системі $P=10^2$ Па

№ п/п	Кількість вихідних елементів системи, моль	Речовини реакційного простору	
		Газова фаза	Конденсована фаза
1	Cl-N-C-Fe-Ti= 2-5-2-0,4-7	Cl, N ₂ , FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ .	C, FeCl ₂ , Fe ₃ C, TiCl ₃ , TiN, TiC.
2	Cl-N-C-Fe-Ti= 2-7-2-0,4-7	Cl, N ₂ , FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ .	C, FeCl ₂ , Fe ₃ C, TiCl ₃ , TiN.
3	Cl -N-C-Ti=2-3-1-6	TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ .	Ti, TiCl ₂ , TiN, TiC.
4	Cl -N-C-Ti=2-4-1-6	Ti, TiCl, TiCl ₂ , TiCl ₃ .	TiCl ₂ , TiN, TiC.
5	Cl -N-C-Fe-Ti= 2-3-8-0,5-10	Cl, N ₂ , FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ .	C, FeCl ₂ , Fe ₃ C, TiCl ₃ , TiN, TiC.
6	O-Cl-N-C-Fe-Ti= 1-2-5-4-0,6-7	Cl, N ₂ , CO, CO ₂ , FeCl, FeCl ₂ , FeCl ₃ , TiCl ₂ , TiCl ₃ , TiCl ₄ , TiOCl ₂	C, FeCl ₂ , Fe ₃ C, Ti ₄ O ₇ , TiCl ₃ , TiN, TiC.

*Головні компоненти враховували при парціальному тиску не менше $1 \cdot 10^{-6}$ МПа.

Аналіз отриманих даних (таблиця 3.1) показав, що основними фазами конденсованими стану рівноважного складу реакційного простору виступають складові покриття після булатотитанування (TiN , TiC) та значна кількість C , Fe , FeCl_2 , Fe_3C . При збільшенні вмісту заліза від 0,3 до 0,6 протікає реакція утворення конденсованого FeCl_2 . При збільшенні складу азоту від 5 до 7 моль спостерігається підвищення кількості TiN зі зменшенням TiC . При кількості азоту 7 моль карбід титану зникає (системи 1, 2). Підвищення вуглецю до 3-5 моль на зміст TiN , TiC не впливає, а призводить до підвищення кількості вуглецю конденсованого стану. При збільшенні складу вуглецю до 7 моль переважаючою фазою становиться C , при чому нітрид титану TiN існує лише до температури 1300 К. Введення в систему кисню на характер впливу вуглецю на зміст конденсованих фаз не має. В системах з киснем утворюється невелика кількість оксиду титану Ti_4O_7 .

Аналіз систем (таблиця 3.1) можна відмітити, що основними газовими фазами є хлориди титану – TiCl_2 , TiCl_3 , TiCl_4 та хлориди заліза – FeCl , FeCl_2 , FeCl_3 . Також в газовому стані присутні азот (N_2) та хлор (Cl). З точки зору розробки технологічного процесу порошок титану необхідно розміщувати при температурах, за яких парціальні тиски хлоридів (бажано декількох хлоридів) будуть максимальними. Найвищій парціальний тиск має хлорид титану TiCl_4 при температурі 900-1200 К.

Аналіз діаграм дозволяє об'єднати їх в дві групи. В першій групі діаграм переважає вміст нітрид титану TiN . В другій переважає вміст карбід титану TiC . Характер змін ліній діаграм основних конденсованих фаз є загальним всередині груп.

Лінії діаграм першої групи мають два характера змін: починаючи з температури 1300 К спостерігається деяке зменшення вмісту TiN та збільшення TiC . При подальшому підвищенні температури суттєвих змін не спостерігається. В інтервалі температур 500-1300 К в системі відмічається максимальне значення вмісту TiN , та мінімальне TiC .

Відзначається і інший характер змін поведінки кривих всередині першої групи: починаючи з температури 1100 К спостерігається деяке зменшення вмісту

TiN, та збільшення вмісту TiC. При температурі 1300 К вміст фаз зрівнюється та при подальшому підвищенні температури домінуючою стає фаза TiC (рис. 3.1).

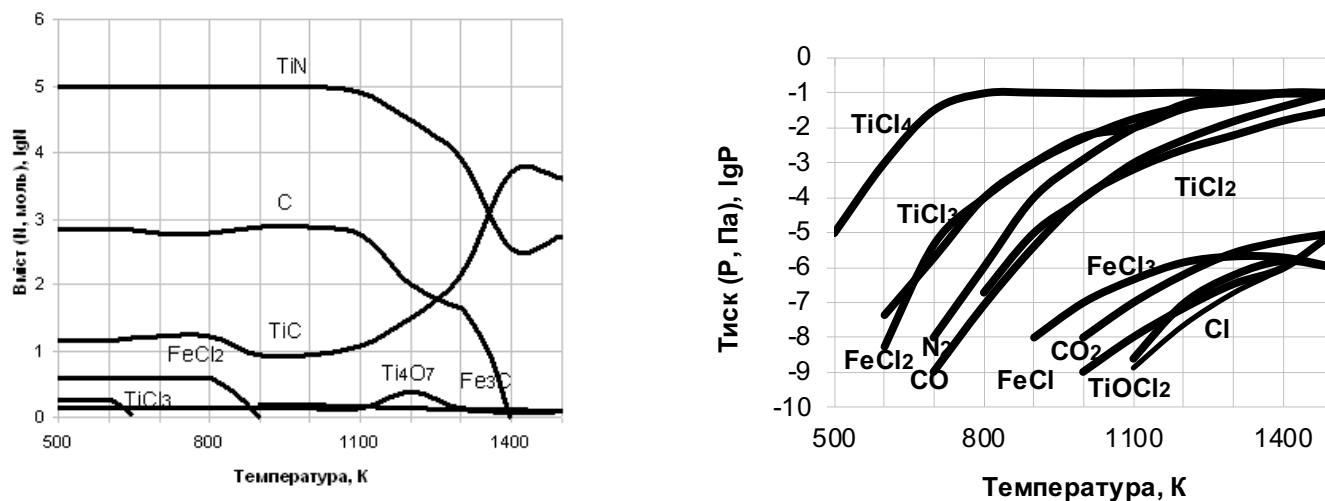


Рисунок 3.1 – Рівноважний склад системи O-Cl-N-C-Fe-Ti = 1-2-5-4-0.6-7 (моль) (таблиця 3.1, система 6)

До другої групи діаграм відносяться діаграми, в яких найбільший вміст належить фазі TiC (системи 1, 2, 3, 6). Загальним для діаграм цієї групи є те, що в інтервалі температур 1000-1300 К вміст основних складових покриття починає змінюватися: карбід титану зростає, нітрид зменшується. З подальшим підвищенням температури ця тенденція зберігається. (рис. 3.2).

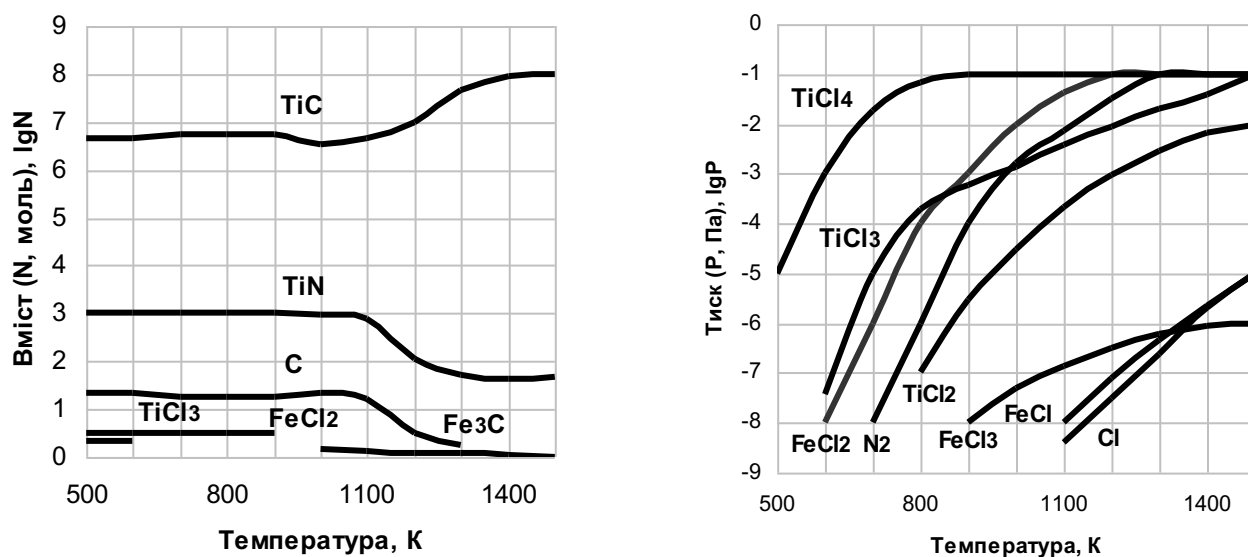


Рисунок 3.2 – Рівноважний склад систем: Cl-N-C-Fe-Ti = 2-3-8-0.5-10 (таблиця 3.1, система 5)

Підвищення складу титану в реакційному середовищі суттєво впливає на кількісний склад титанових фаз покриття, якісний вплив не відмічається.

Таким чином наведені результати термодинамічних розрахунків показали присутність серед конденсованих фаз карбіду титану – TiC та нітриду титану – TiN. Отримані результати дозволять коректно підійти до розробки нового способу булатотитанування сталей, фазового та хімічного складу отриманих покриттів.

Негативний вплив азоту повітря на процес нанесення покриттів перехідних металів на практиці виявляється при насиченні порошковим контактним методом. Плавкий затвор, що при використанні даного технологічного прийому хіміко-термічної обробки необхідний для ізолювання реакційного об'єму від повітря, не є ефективним захистом. Слід зазначити, що процеси насичення перехідними металами протікають при зниженому тиску, що при порошковому контактному методі створюється за рахунок протікання різних реакцій на поверхні вихідних металів і оброблюваних сплавів. Таким чином, при порушенні суцільності плавкого затвора тиск у контейнері зростає до атмосферного (10 Па), азот і кисень повітря потрапляють у реакційний простір. У результаті цього створюються фізико-хімічні умови нанесення карбідних покриттів, при яких імовірність утворення карбідної фази виявляється незначною. Потім суцільність плавкого затвора відновлюється, тиск у реакційному просторі знову знижується, що уможливорює подальше зростання шару.

Вельми цікавим представляється аналіз розподілу хімічних елементів в фазах, що утворюються в різних системах в інтервалі температур (рис. 3.3:).

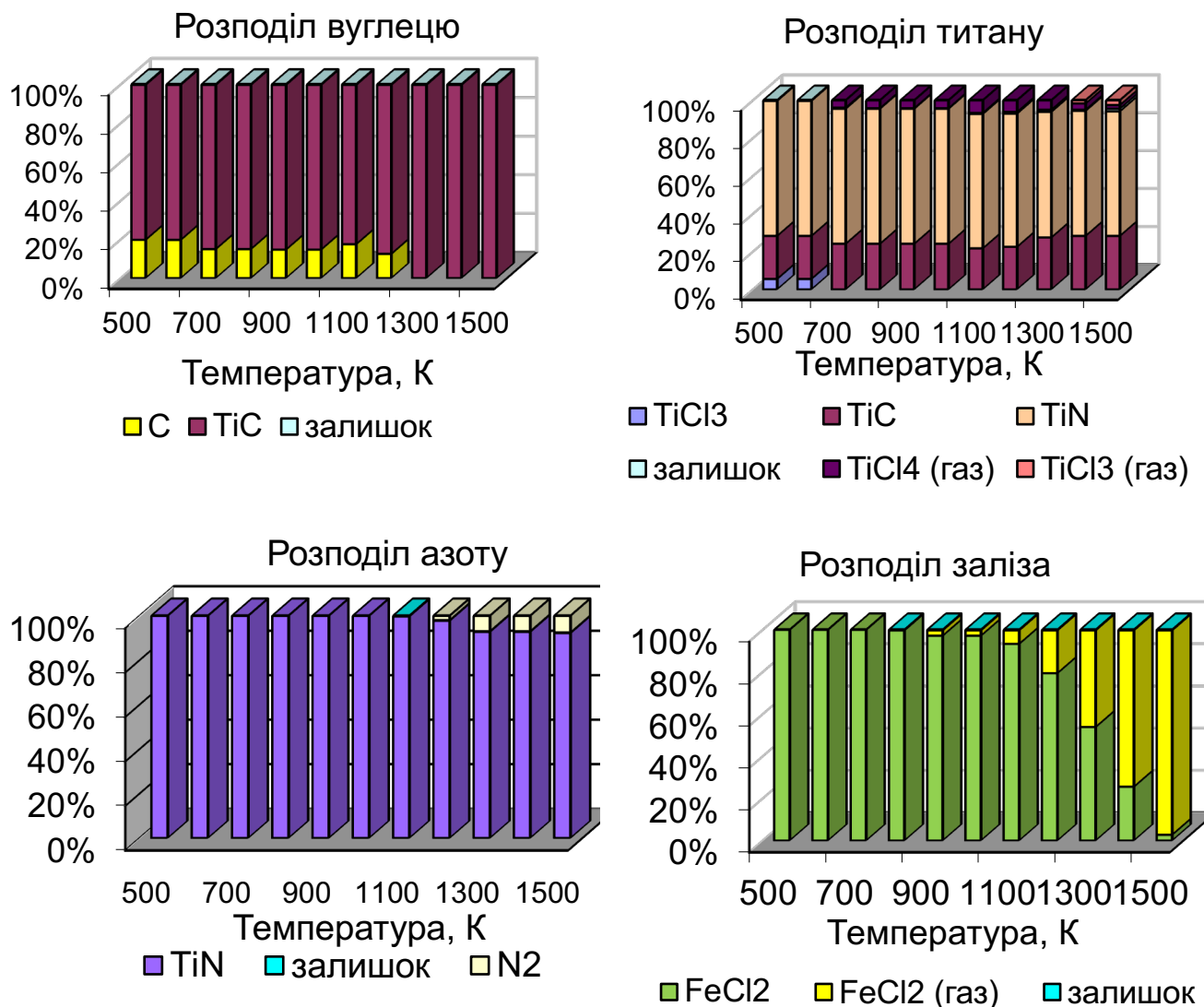


Рисунок 3.3 – Розподіл хімічних елементів серед фаз системи в залежності від температури, $C1-N-C-Fe-Ti = 2-3-8-0,5-10$ (таблиця 3.1, система 5)

Теоретичні дослідження фізико-хімічних умов нанесення на поверхню сталей багатокомпонентних покриттів за участю вуглецю, азоту та титану в замкнутому реакційному просторі при зниженому тиску дозволили встановити вплив технологічних параметрів насичення - складу вихідної суміші металів, вуглецю, хлору, матеріалу сплаву, що насичує, кисню, азоту повітря, тиску в системі, температури й часу насичення, на рівноважний склад газового і конденсованого середовищ. Проведена класифікація досліджених систем по видах діаграми, що відображають залежність парціального тиску хлоридів металів, що насичують, і вмісту карбідів у конденсованому стані від складу вихідної суміші („склад вихідної суміші металів - рівноважний склад”).

3.2 Результати рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального аналізів покриттів після комплексного насичення

Результати рентгеноструктурного аналізу поверхні сталей У8А та 9ХС після комплексної обробки (рис. 3.4, таблиця 3.2) співпадають з існуючими літературними даними [30]. Експериментально встановлено, що на поверхні сталей після булатотитанування формується нітрид та карбід титану. Відомо [30], що в системі Ti-C, існує одна хімічна сполука - карбід титану TiC. Карбід титану TiC має широку область гомогенності. Вміст вуглецю в карбіді збільшується з підвищенням температури і відповідає при 1950 °C складу $TiC_{0,95}$, при 2750 °C - $TiC_{0,96}$, при температурі евтектичного перетворення $P = \delta + C$, що дорівнює 2782 °C, - $TiC_{0,988}$. Параметр решітки TiC в області гомогенності фази змінюється від $a = 0,4285$ нм ($TiC_{0,86}$ гартування від 650 °C) до максимального значення $a = 0,43305$ нм ($TiC_{0,86}$) і потім зменшується до $a = 0,43280$ нм для карбиду $TiC_{1,0}$ [30].

У відповідності до діаграми стану Ti-N нітрид титану TiN_x (фаза δ) має широку область гомогенності, яка при температурі 2350 °C змінюється від 28 до 50 % (ат.) N [30]. Азот відноситься до групи елементів, що значно розчиняються в (α -Ti) та різко підвищує температуру алотропінного перетворення титану [30]. При вмісті ~ 33 % (ат.) N при температурі 1050-1100 °C утворюється нітрид титану Ti_2N (фаза ϵ). Вважають, що фаза ϵ утворюється по перитектичній реакції при 1065 ± 10 °C. При 800 °C по перетектоїдній реакції утворюється ще один нітрид, про який детальніше нічого не повідомляється. При 1495 °C зафіксована область гомогенності ϵ -фази в інтервалі 26-34 % (ат.) N. Остання обставина вказує на те, що нітрид Ti_2N утворюється при набагато вищих температурах, ніж вважали раніше. Межа області твердого розчину N в (α -Ti) змінюється від 23,1 % (ат.) N при 1150 °C до 14,5 % (α -Ti)N при 400 °C. У відповідності до [30] кристалічна структура фази TiN відноситься до типу NaCl, $a = 0,428$ нм параметр ґратки фази змінюється від 0,42073 нм для $TiN_{0,4}$ до 0,42398 нм для TiN. Фаза ϵ має тетрагональний тип ґратки з параметрами $a = 0,494448$ нм, $c = 0,30355$ нм [30].

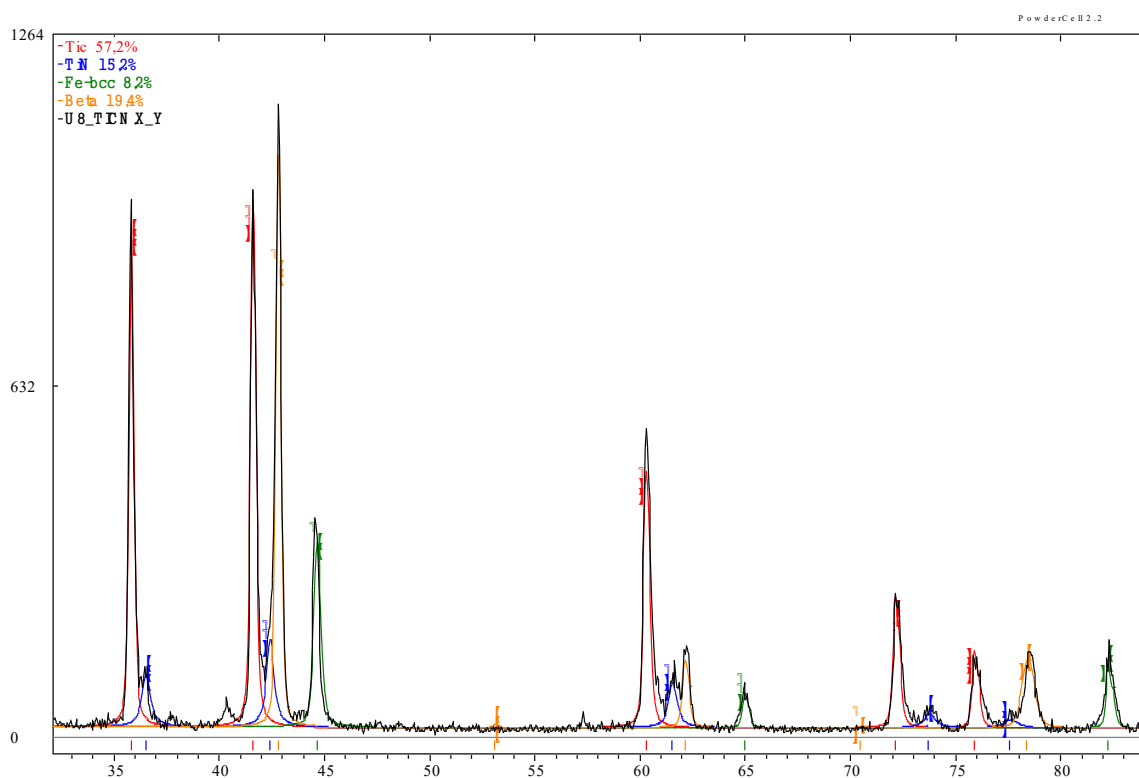


Рисунок 3.4 – Дифрактограма поверхні сталі У8А після булатотитанування: титанування $T=1050^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ год. Випромінювання $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0,1541841$ нм

Таблиця 3.2

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток інструментальних сталей після булатотитанування

Матеріал основи, сталь	Фазовий склад	Параметри кристалічної ґратки, нм
У8А	$\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$	$a = 1,1372$
	TiC	$a = 0,4304$
	TiN	$a = 0,4242$
9ХС	$\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$	$a = 1,1372$
	TiC	$a = 0,4321$
	TiN	$a = 0,4259$

Наступним етапом комплексного дослідження проводили визначення присутності і аналіз розподілу хімічних елементів в поверхневих шарах покриттів.

В структурі сталі 9ХС після булатотитанування ($T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=4\text{ год.}$) зафіксовані піки елементів основи вуглецю С, заліза Fe, марганцю Mn, хрому Cr, кремнію Si. Крім елементів основи присутні Ti, N та O. За результатами рентгеноструктурного аналізу сталей після булатотитанування на поверхні формується покриття, що складається з TiC та TiN. Шару TiC відповідають спектри №1-2 (рис. 3.5, табл. 3.3). Спектри №3-5 характеризують розподіл елементів в шарі TiN. Перехідну зону основи матеріалу характеризує спектр №6.

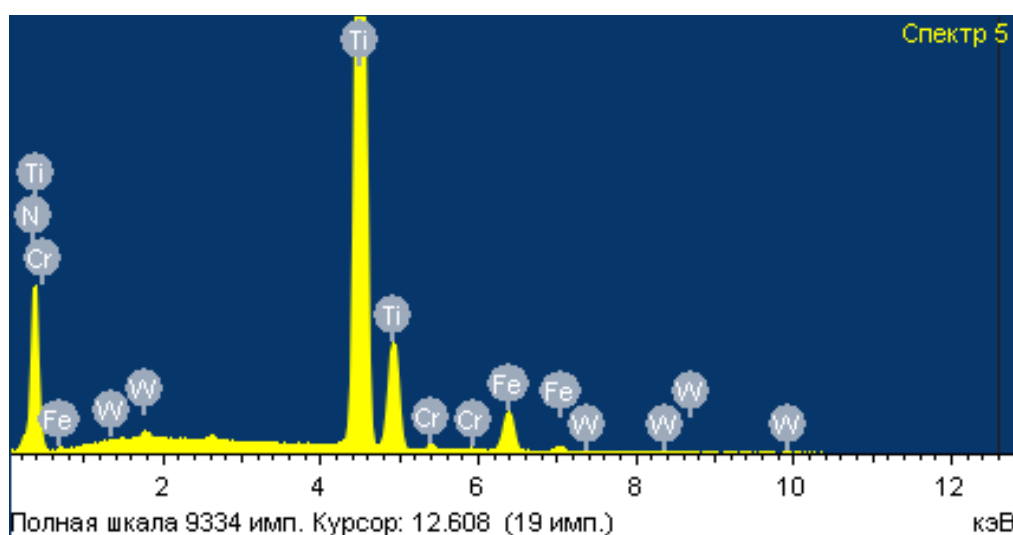


Рисунок 3.5 – Спектральні криві сталі 9ХС після булатотитанування

Таблиця 3.3

Розподіл хімічних елементів в покритті на сталі 9ХС після булатотанування.

№ спектру	Відстань від	Вміст елементу, % (мас.)									
		C	N	Ti	Fe	O	Mn	Cr	Si	W	Al
1	8,0	17,7	-	81,1	0,2	-	-	-	-	-	-
2	14,0	18,9	-	80,6	0,5	-	-	-	-	-	-
3	20,0	19,0	-	80,1	0,7	-	-	-	-	0,2	-
4	35,0	1,2	21,2	74,9	2,3	-	-	0,2	-	0,2	-
5	50,0	-	22,2	73,9	3,5	-	-	0,3	-	0,1	-
6	60,0	1,0	-	0,4	96,8	0,4	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3

Кількість титану в карбідному шарі сталі 9ХС після булатотитанування дещо більша ніж в нітридному. Вуглець основи при булатотитанування дифундує до зовні.

Певний інтерес представляє собою поведінка заліза. За даними роботи [13] встановлено, що залізо основи сталей проникає в усі типи карбідних покриттів. В нашому випадку в нітридному шарі його кількість невелика, в карбідному ще менша (табл. 3.3, рис. 3.6, 3.7).

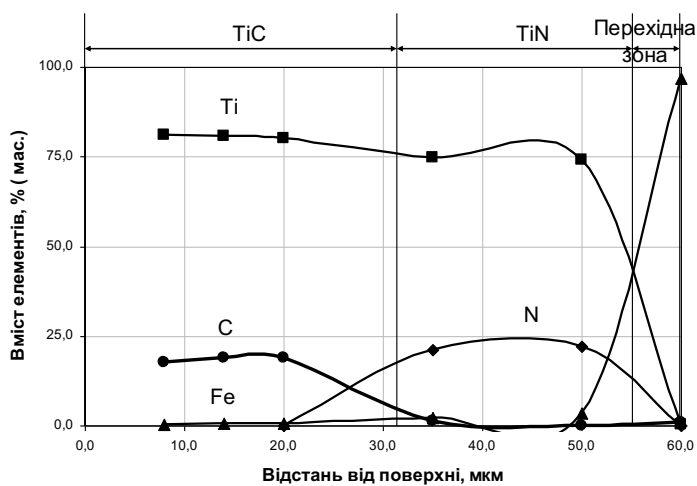


Рисунок 3.6 – Розподіл елементів в структурі (косий шліф) сталі 9ХС після булатотитанування: булатування, титанування $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ год.

На відміну даних роботи [13], де розглядаються одношарові дифузійні покриття, кількість заліза в яких становить 4,3-5,5 % (мас.) в карбідному шарі двошарового покриття після булатотитанування кількість заліза майже в 10 разів менша. можна зробити висновок, що нітридний шар веде себе як бар'єр для проникнення заліза до зовнішньої сторони покриття, що має позитивні наслідки з точки зору корозійної стійкості матеріалу.

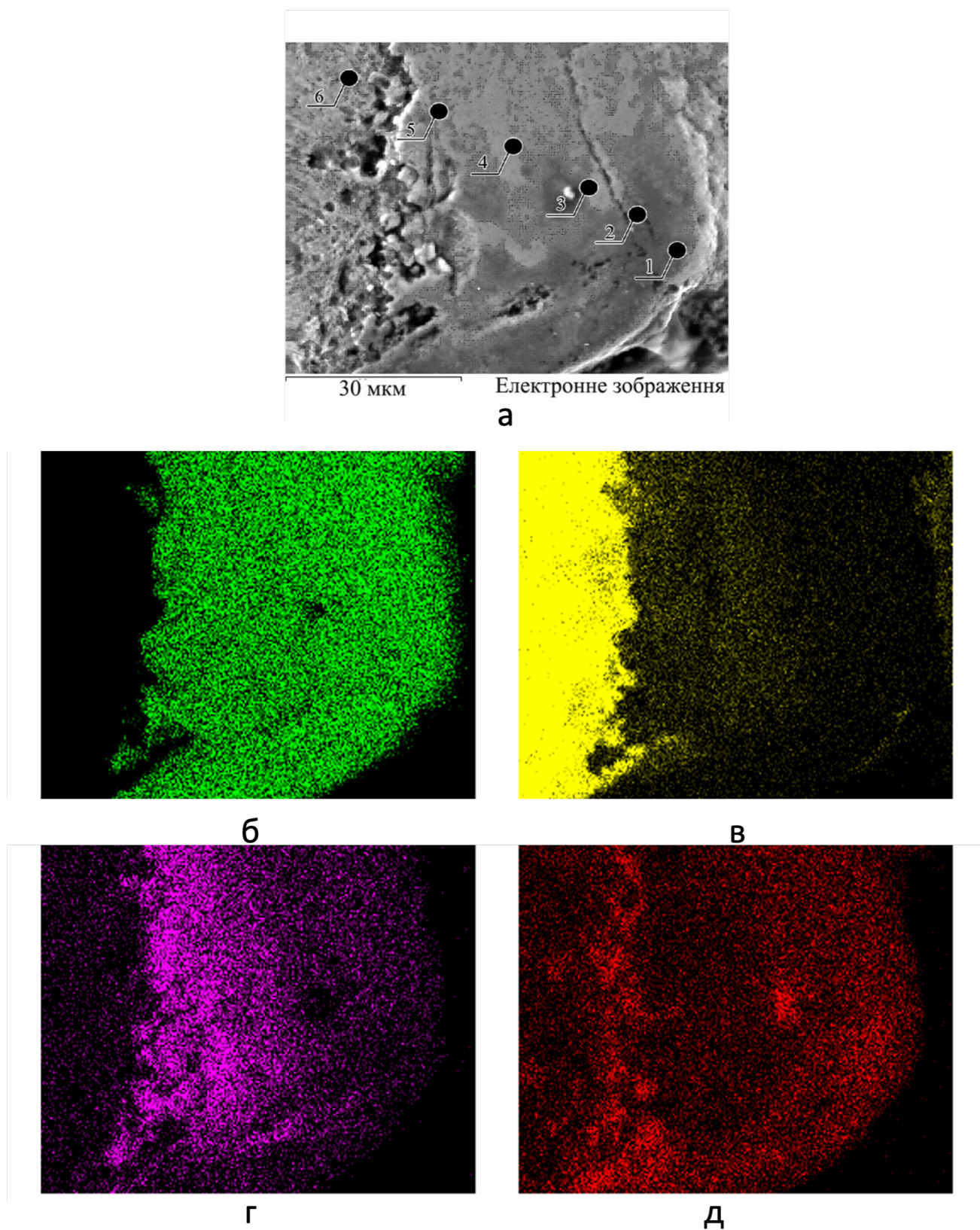


Рисунок 3.7 – Мікроструктура (косий шліф) у відбитих електронах (а) та розподіл елементів по площині шліфа сталі 9ХС після булатотитанування у характеричному рентгенівському випромінюванні: б- титану, в-заліза, г-азоту, д-вуглецю. Булатотитанування: булатування, титанування $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ год.

Невелика кількість хрому основи сплаву 9ХС підтягуються до нітридного шару і входить до його складу. Рентгеноструктурним методом аналізу фази з хромом та кремнію в покритті не були виявлені. Такі елементи основи, як кремній, кисень, алюміній, марганець не приймають участь у формуванні покриття.

3.3 Металографічний та дюрOMETричний аналізи покриттів після комплексного насичення

Металографічним аналізом інструментальних сталей 9ХС та У8А після першого етапу запропонованої технології нанесення покриттів (булатування) встановлено формування суцільного одношарового покриття. Дане покриття має жовто-золотавий колір, що відповідає сполуці TiN за хімічним складом близьким до стехіометричного.

В свою чергу наступний етап насичення (титанування) приводить до формування двошарового покриття. Композиція TiN, TiC виявлено в покриттях після булатотитанування (рис. 3.8).

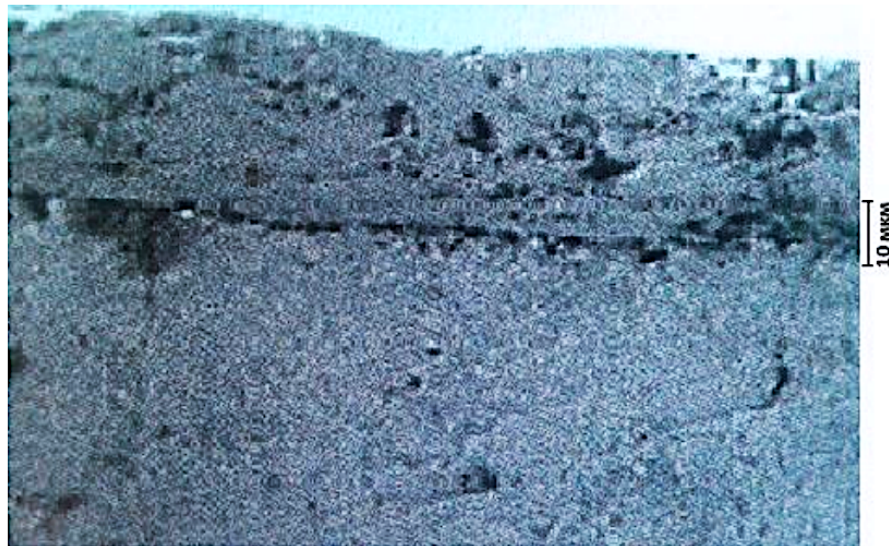


Рисунок 3.8 – Мікроструктура сталі 9ХС після булатотитанування

$$T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}, \tau=4\text{ год.}$$

Очевидно, що джерелом вуглецю для утворення шару TiC буде вуглець основи сталей У8А та 9ХС. Порівняння товщини карбідних шарів після

булатотитанування та відповідних шарів після титанування [9] не на користь перших. Відносно незначну товщину карбідних покриттів після комплексного булатотитанування (8,5- 11,0 мкм (табл. 3.4) можна пояснити бар'єрною дією нітридного шару нітриду. Можливість формування шару карбіду титану TiC визначається кількістю вуглецю в основі матеріалу, а також стабільністю фази, яка містить вуглець. При температурі 1050 °С вуглець сталей входить, вірогідно, до твердого розчину аустеніту, а також до сполуки Cr(NC), яка слабо розчиняється в аустеніті.

Таблиця 3.4.

Характеристики та властивості покриттів на інструментальних сталях після булатотитанування: T=1050 °С, τ=4 год.

Сталь	Фазовий склад	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа
У8А	Fe ₂ Ti ₄ O	2,0	5,0
	TiC	11,0	36,4
	TiN	5,5	29,0
9ХС	Fe ₂ Ti ₄ O	2,0	6,8
	TiC	8,5	35,0
	TiN	4,5	26,5

При булатотитануванні формуються багат шарові покриття, мікротвердість яких змінюється в діапазоні від 5,0 до 36,4 ГПа. Цілком зрозуміло, що сама висока мікротвердість характерна для шарів на основі фаз проникнення. Для шару на основі TiN мікротвердість становить 26,5-29,0 ГПа, на основі TiC– 35,0 - 36,4 ГПа, зони сполук Ti₄Fe₂O досягає 5,0 - 6,8 ГПа. Значна мікротвердість шарів фаз TiN, TiC відповідає вмісту азоту або вуглецю близьких до стехіометричного, але не відповідає отриманим в роботі періодам кристалічної ґратки цих сполук. Менші в порівнянні з періодами ґратки стехіометричних сполук періоди ґратки шарів TiC,

TiN зумовлені присутніми в покриттях хрому, заліза, з атомними розмірами меншими за атомні розміри титану. В шарі TiC після булатотитанування, розташованому над шаром TiN, має місце розчинення невеликої кількості заліза і хрому. Присутність бар'єрного шару TiN після булатотитанування гальмує дифузійних рух елементів основи до поверхні і насичуючих елементів в основу, впливаючи таким чином на хімічний склад покриттів.

Металографічним аналізом визначено, що в результаті титанування попередньо пробулатованих інструментальних сталей У8А та 9ХС формується двошарове захисне покриття: нітридний внутрішній шар виявляється у вигляді смуги жовтуватого кольору із чіткою границею розділу, а карбідний зовнішній шар покриття виявляється у вигляді світлої зони із чіткою границею розділу «карбідний шар – нітридний шар» (рис.3,7; 3.8). Спостерігається чітка границя розділу «покриття – основа». На деяких мікроструктурах безпосередньо під покриттям видна темнотравляча перехідна зона.

3.4 Кінетика процесу комплексного насичення

З метою поглибленого вивчення кінетики утворення покриттів при дифузійній металізації за запропонованою технологією нами був проведений процес титанування попередньо пробулатованих зразків сталі У8А та 9ХС при температурі 1050 °С впродовж різного часу, а саме: 0,5; 2 та 4 години.

Комплексна обробка булатотитанування сталі У8А впродовж 0,5 годин не призводить до формування карбідного покриття. Структура сталі на цьому етапі насичення (рис.3.9) представляється як одношарове нітридне покриття TiN, що було отримане напередодні, під час булатування. З поверхні структура характеризується суцільним шаром рудого кольору – нітрид титану TiN. Треба підкреслити, що карбід титану не утворився.

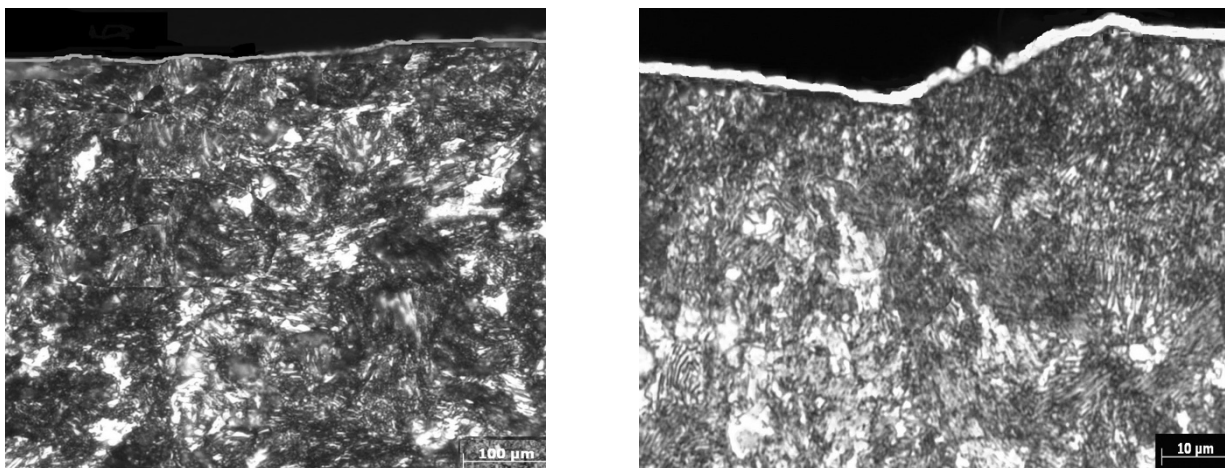


Рисунок 3.9 – Структура сталі У8А після булатотитанування: $T=1050^{\circ}\text{C}$, $\tau=0,5$ г год.

Збільшення часу ізотермічної витримки з 0,5 до 2 годин приводить до утворення двошарового покриття нітрид- карбід титану. При чому товщина нітридного шару при подальшому збільшенні ізотермічної витримки не змінюється і становить 4,5-5,5 мкм. Раніше висунуте нами припущення, що в процесі формування карбідного шару приймає участь вуглець основи підтверджується структурами сталі – під нітридним шаром можна чітко відрізнити навуглецьовану зону. Під зоною з підвищеним складом вуглецю розташовується біла, знеуглецьована зона.

Треба підкреслити, що такий показник процесу як час витримки якісного впливу на утворення покриття не має. Так при збільшенні часу насичення з 2 до 4 годин порядок розташування шарів зберігся. Час витримки при титануванні носить кількісний характер впливу на покриття: зі збільшенням часу товщина карбідного покриття збільшується. Так товщина карбідного шару на сталі 9ХС при часі ізотермічної витримки 2 години становить 5 мкм, при 4 години- 11,5 мкм.

Використаний в роботі мікроструктурний аналіз сталей з покриттями, отриманими під час різних ізотермічних витримках, засвідчує попередньо отриманий результат: на зовнішній стороні покриття розташовується карбідний шар, під ним, примикаючи до основи, сформований нітридний шар.

Висновки

Досліджено фізико-хімічні параметри процесу систем за участю титану, вуглецю та азоту. В системі за участю титану та азоту в просторі утворюються як карбіди так і нітриди титану. При цьому нітрид титану утворюється в області низьких температур (600-900 °C), а карбід- при більш високих температурах (900-1500 °C).

Рентгеноструктурний аналіз інструментальних сталей У8А та 9ХС після комплексної ХТО виявив наявність на поверхні сполук TiN, TiC. Відсутність хімічних елементів основи назовні покриття говорить про бар'єрну функцію нітридного шару.

Металографічним аналізом виявлено формування двошарового покриття карбід-нітрид титану. Виявлений шар TiC – суцільний, однорідний за структурою, розташований на зовнішній стороні покриття, товщиною 9-11 мкм. Шар TiN – тонкий жовтуватого кольору, розташований під шаром TiC, товщиною 4-5 мкм.

Встановлено, що процес булатотитанування має позитивний вплив на механічні властивості сталей. Мікротвердість шару TiN складає 29,0 ГПа, шару TiC-32,0 ГПа.

РОЗДІЛ 4

ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

Хіміко-термічна обробка (ХТО) інструментальних сталей є важливим процесом, який підвищує їх експлуатаційні характеристики: твердість, зносостійкість, корозійну стійкість та міцність. Цей процес забезпечує довговічність інструментів, які використовуються у виробництві, водночас знижуючи витрати на їх обслуговування та заміну. Економічне обґрунтування проведення ХТО базується на оцінці співвідношення вартості впровадження технології та досягнутих результатів у вигляді підвищення продуктивності виробництва.

В нашій роботі хіміко-термічну обробку інструментальних сталей У8А та 9ХС проводили за технологією, яка складається з двох послідовних етапів: нанесення покриття нітриду титану методом КІБ та дифузійною металізацією в замкнутому реакційному просторі (в контейнері з плавким затвором) в порошковій суміші в шахтній печі.

Одним із аспектів успішного впровадження нових технологій в будь-якій галузі нашого життя є його економічне обґрунтування. Так і у випадку з ХТО інструментальний матеріалів є потреба в визначенні економічної доречності впровадження цієї технології в виробництво.

До основних аспектів економічного обґрунтування можна віднести [31, 32]:

1. Зниження витрат на обслуговування та ремонт

Інструментальні сталі, оброблені методом ХТО, мають значно більший термін служби. Наприклад, цементація чи азотування дозволяють отримати поверхневий шар з високою твердістю та зносостійкістю, що мінімізує витрати на ремонт або заміну деталей. Зниження частоти виходу інструментів з ладу прямо впливає на зменшення простоїв виробництва та підвищення його економічної ефективності [31, 32].

2. Вартість обробки

Витрати на хіміко-термічну обробку можуть варіювати залежно від методу (цементация, азотування, карбонітрація тощо) і використовуваних ресурсів. Сучасні автоматизовані технології, такі як плазмове азотування, дозволяють значно знизити енергоспоживання та обсяг хімічних реагентів, забезпечуючи економію коштів у довгостроковій перспективі. Наприклад, згідно з дослідженнями, вартість плазмової обробки може бути на 20-30% нижчою порівняно з традиційними методами, враховуючи зменшення енергозатрат і впливу на довкілля [31, 32].

3. Підвищення продуктивності

Завдяки використанню сталей, які пройшли ХТО, підвищується якість продукції та зменшується брак, що також скорочує витрати на виробництво. Наприклад, штампи та різальні інструменти з підвищеною твердістю можуть обробляти більшу кількість деталей за той самий час, збільшуючи продуктивність.

4. Зменшення впливу на довкілля

Використання екологічно чистих методів ХТО (наприклад, вакуумної цементации) знижує обсяги шкідливих викидів. Це дозволяє підприємствам уникати штрафів за порушення екологічних стандартів та покращувати свій імідж серед споживачів, що може мати позитивний економічний ефект.

Існує декілька методів економічного аналізу. Для обґрунтування ефективності ХТО використовуються такі методи як [33, 34]:

- оцінка загальних витрат: аналіз витрат на впровадження технології у порівнянні з витратами на традиційні методи.
- розрахунок економічного ефекту: визначення економії від зменшення частоти заміни інструментів та скорочення простоїв виробництва.
- період окупності: визначення часу, за який інвестиції в ХТО окупляться.

Практичні дослідження підтверджують, що впровадження ХТО в обробку інструментальних сталей може знизити експлуатаційні витрати на 25-40% залежно

від галузі застосування. Наприклад, у металообробній промисловості економія досягається завдяки збільшенню терміну служби штамів і ріжучих інструментів [33, 34].

Висновки

Хіміко-термічна обробка інструментальних сталей є технологічним процесом, що має важливе економічне значення завдяки своїй здатності підвищувати експлуатаційні характеристики матеріалів. Застосування сучасних методів ХТО, зокрема тих, що були запропоновані в даній роботі, дає змогу зменшити знос та продовжити термін служби деталей. Це не лише знижує витрати на їх заміну та ремонт, але й підвищує продуктивність обладнання, що використовується у виробництві. Тож, ХТО виступає ефективним засобом оптимізації виробничих процесів у галузях, які потребують високоякісних і довговічних інструментів.

Окрім цього, впровадження екологічно безпечних методів обробки відповідає сучасним вимогам сталого розвитку. Зокрема, використання таких технологій, як вакуумна цементація чи плазмова обробка, зменшує вплив на довкілля завдяки скороченню викидів шкідливих речовин. Це сприяє зниженню екологічних ризиків, зменшенню штрафів і покращенню корпоративної репутації підприємств. У результаті впровадження ХТО стає не лише технічно, але й екологічно вигідним рішенням.

Загалом, економічне обґрунтування хіміко-термічної обробки інструментальних сталей демонструє її високу рентабельність. Зменшення витрат на обслуговування, підвищення продуктивності виробничого процесу, покращення якості продукції та дотримання екологічних стандартів — усе це формує комплексний ефект, що робить ХТО невід'ємною частиною сучасного виробництва. Таким чином, інвестиції у впровадження ХТО окупаються в короткі терміни та забезпечують стабільний розвиток підприємств.

РОЗДІЛ 5

ОХОРОНА ПРАЦІ, ДОВКІЛЛЯ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Охорона праці – це система законодавчих актів, соціально-економічних, організаційних, технічних, гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів і засобів, які забезпечують безпеку, збереження здоров'я і дієздатності людини в процесі праці.

Метою даного розділу є проведення критичного аналізу шкідливих і небезпечних факторів. Даний аналіз підвищить ймовірність виключення професійного травматизму і запобігання виникнення професійних захворювань з одночасним забезпеченням комфорту при максимальній ефективності праці.

Взагалі, питання захисту поверхонь виробів нанесенням покриттів узгоджується з цілями сталого розвитку, які ухвалені на Самміті ООН зі сталого розвитку. Серед цих цілей: ціль 12: Відповідальне споживання і виробництво. Використання захисних покриттів дозволяє зменшити споживання ресурсів за рахунок продовження терміну служби інструментів і зменшення їх зношування, що є важливим для сталого виробництва. Ціль 13: Боротьба зі зміною клімату. Довговічність покриттів знижує потребу у виробництві нових інструментів, що зменшує викиди парникових газів і загальний екологічний вплив. Ціль 14 і 15: Збереження екосистем морів і суші. Зменшення утворення відходів та шкідливих викидів при виробництві та використанні інструментальних сталей сприяє охороні природних екосистем.

5.1 Охорона праці і техніка безпеки при хіміко-термічній обробці

Вплив робочого середовища на людину під час реалізації нею процесів хіміко-термічної обробки повинен бути контрольованим і регульованим. Основні питання з цього приводу регламентуються українським сучасним законодавством за рахунок таких нормативно-правових актів як: ДСТУ EN ISO 45001:2019 – Система управління охороною здоров'я та безпекою праці. Вимоги та настанови щодо застосування [35]. Цей стандарт є аналогом міжнародного ISO 45001 і

встановлює вимоги до системи управління охороною праці з акцентом на ідентифікацію виробничих ризиків. Крім того, кодекс законів про працю України (КЗпП) [36] – визначає основи забезпечення безпечних умов праці. Закон України «Про охорону праці» – регламентує створення безпечних умов праці та включає класифікацію факторів, які впливають на здоров'я працівників. ДСТУ 2293-99 – Охорона праці. Терміни та визначення [37] містить класифікацію виробничих факторів відповідно до міжнародних підходів. Також у сфері охорони праці широко використовується Наказ Міністерства охорони здоров'я України № 248 (1996 р.) «Про затвердження Переліку шкідливих і небезпечних виробничих факторів» [38].

У відповідності до запропонованої в [37, 38] класифікації небезпечні та шкідливі чинники за природою дії поділяються на такі групи: фізичні, хімічні, біологічні та психофізіологічні.

До фізичних небезпечних та шкідливих виробничих чинників належать:

1. рухомі машини та механізми;
2. пересувні частини виробничого устаткування;
3. підвищена чи понижена температура поверхонь устаткування чи повітря робочої зони;
4. підвищена запиленість та загазованість повітря; підвищений рівень шуму, вібрацій, ультразвуку;
5. небезпечне значення напруги в електричному колі;
6. відсутність чи нестача природного світла; недостатня освітленість робочої зони та ін.

До хімічних небезпечних та шкідливих виробничих чинників належать хімічні речовини.

До біологічних небезпечних та шкідливих виробничих чинників належать патогенні мікроорганізми (бактерії, віруси, грибки та ін.) та продукти їх життєдіяльності.

До психофізіологічних небезпечних та шкідливих виробничих чинників належать фізичні і нервово-психічні перевантаження.

Також необхідно звернути увагу на мікроклімат робочої зони, вимоги до приміщення, освітлення дільниці напилання, пожежну безпеку, електробезпеку, кваліфікацію та освіту працюючих на дільниці, а також на запиленість та загазованість повітря робочої зони [39].

5.1.1 Мікроклімат робочої зони

Мікроклімат у виробничих приміщеннях відіграє важливу роль у впливі на стан здоров'я працівників та їхню працездатність. Під мікрокліматом розуміють сукупність характеристик внутрішнього середовища приміщень, які впливають на тепловий обмін між організмом працюючих і навколишнім середовищем. Ці характеристики визначаються поєднанням температури, відносної вологості та швидкості руху повітря. Параметри мікроклімату робочої зони нормуються ДСН 3.3.6-042-99 «Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень» [39].

Рухомість повітря визначає рівень тепловіддачі з поверхні шкіри конвекцією і випаровуванням. У жарких виробничих приміщеннях при температурі рухомого повітря до 35 °С рух повітря сприяє збільшенню віддачі тепла організмом. З підвищенням температури рухоме гаряче повітря саме буде віддавати своє тепло тілу людини, викликаючи його нагрівання. Рухоме повітря при низькій температурі викликає переохолодження організму [39].

На дільниці ХТО для регулювання та контролювання параметрів мікроклімату робочої зони встановлені: спиртовий термометр, для вимірювання температури повітря та барометр – для визначення відносної вологості. Оптимальними параметрами мікроклімату є: температура повітря в холодний час 18-20 °С, а в теплий час 21-23 °С; відносна вологість повітря 40-60 %; швидкість руху повітря в літній час 0,3 м/с, а в інший час – 0,2 м/с.

5.1.2 Освітлення ділянки ХТО

Для того, щоб забезпечити формування позитивних умов для роботи, які б виключали швидку втомлюваність, виникнення професійних захворювань, нещасних випадків і сприяли підвищенню продуктивності праці та якості продукції, виробниче освітлення повинно відповідати наступним вимогам: створювати на робочій поверхні освітленість, що відповідає характеру зорової роботи і не є нижчою для встановленої норми; та повинно бути надійним і простим в експлуатації, економічним та естетичним.

Виробниче освітлення може бути трьох типів:

- природне, що забезпечується сонячним світлом і розсіяним освітленням з небосхилу;
- штучне, створюване за допомогою електричних ламп;
- комбіноване, яке поєднує недостатнє природне освітлення з додатковим штучним.

На ділянці для проведення хімічної-термічної обробки використовується комбіноване освітлення: природне бокове одностороннє освітлення доповнюється штучним загальним. Штучне освітлення забезпечується газорозрядними лампами, які завдяки електричному розряду в середовищі інертних газів і парів металів випромінюють світло в оптичному діапазоні. Передбачено також аварійне освітлення.

Забруднення скла світлових прорізів і ламп знижує рівень освітлення в приміщенні на 1,5–2,0 рази, тому вікна слід мити не менше двох разів на рік. Для світильників із люмінесцентними лампами необхідно стежити за справністю їх схем підключення, зокрема, не допускати мерехтіння ламп і шуму дроселів. Рівень освітленості на контрольних ділянках слід перевіряти за допомогою люксметра не рідше одного разу на рік.

5.1.3 Електробезпека

Електробезпека – це система організаційних та технічних заходів і засобів,

що забезпечують захист людей від шкідливого та небезпечного впливу електричного струму, електричної дуги, електромагнітного поля і статичної електрики [35-39].

Основні причини ураження електричним струмом:

- пошкодження ізоляції, яке призводить до контакту з струмоведучими частинами;
- подача напруги на відключені струмоведучі частини через помилкове вмикання;
- недотримання правил техніки безпеки або необачність під час роботи.

Електричний струм є небезпечним через його здатність спричиняти судоми м'язів, біль у серці, опіки та інші серйозні наслідки. Захист під час роботи з електрообладнанням забезпечується регулярною перевіркою стану ізоляції, захистом струмоведучих частин, блокувальними пристроями та дотриманням методів безпеки.

5.1.4 Пожежна безпека

У лабораторії пожежі можуть виникати через коротке замикання електропроводки або її перевантаження. Особливу небезпеку становлять пожежі, спричинені пічним обладнанням, оскільки температура в технологічних процесах може досягати 1000 °C і більше. Для гасіння пожеж у таких умовах застосовують вуглекислотні вогнегасники типу ОУ-2.

Лабораторія обладнана спеціальними вимикачами, плавкими запобіжниками, автоматичною пожежною сигналізацією, ящиком із піском і планом евакуації. Основні заходи пожежної безпеки включають:

- перевірку працездатності вогнегасників і сигналізації;
- контроль стану електропроводки;
- обережність під час роботи з легкозаймистими речовинами.

Усі роботи мають виконуватися на призначеному для цього робочому місці.

5.1.5 Забруднення повітря робочої зони

Шкідливість для здоров'я робітників становить установка для струменево-абразивної обробки виробів перед напиленням. Корундовий пісок при зіткненні з поверхнею деталі, що обробляється, видаляє з неї пил та небезпечні речовини [40].

Нормування речовин в робочій зоні здійснюється до нормативних актів, які встановлюють гранично допустимі концентрації шкідливих речовин в робочій зоні.

Основне завдання вентиляції – вилучити із приміщення забруднене, вологе або нагріте повітря та подати чисте, свіже повітря. На дільниці ХТО пил та шкідливі речовини виділяються лише установкою для струменево-абразивної обробки, тому найоптимальнішою буде місцева витяжна вентиляція.

5.2 Охорона навколишнього середовища

Охорона навколишнього середовища являє собою систему державних та суспільних заходів, які забезпечують збереження природного середовища, придатного для життєдіяльності людей. Вона здійснюється в виробничих, наукових, оздоровчих, естетичних та виховних цілях. Охорона навколишнього середовища вважається однією із самих гострих та актуальних проблем сучасності.

5.2.1 Заходи щодо зменшення забруднення навколишнього середовища

Основними заходами по зниженню викидів шкідливих речовин в атмосферу є осучаснення технологічних процесів за рахунок виключення або зменшення викидів: створення нового покоління малогабаритних переносних адсорберів для зниження рівня шкідливості викидів, будівництва нових та підвищення ефективності існуючих очисних установ; ліквідація джерела забруднення; комп'ютеризація технологічних процесів. Дозволяючи забезпечити точність технологічних режимів та виключити виконання позавиробничих втрат сировини та енергії; герметизації технологічного обладнання; удосконалення методики визначення кількості викидів шкідливих речовин в атмосферу на одиницю основної продукції; розробка та впровадження нових систем з пиле уловлювання та очищення газу більш глибокого очищення.

5.2.2 Основи охорони навколишнього середовища при ХТО

При технологічному процесі нанесення захисного покриття за допомогою ХТО основним джерелом забруднень навколишнього середовища є пил та газові викиди, які одержуються при струменево-абразивній обробці виробів. В свою чергу джерелом викиди служить місцева система вентиляції.

Під час реалізації хіміко-термічної обробки на поверхні зразків чи виробів потрібно використовувати пиловловлювачі. Універсальних пиловловлювачів, які б підходили для будь-яких типів пилу та для будь-яких початкових концентраціях не існує. Кожне із них підходить для визначеного виду пилу, початкової концентрації та має потрібну ефективність очищення.

5.2.3 Розробка заходів, спрямованих на екологізацію виробничого процесу ХТО

Як вже говорилося раніше, найбільшу шкоду атмосферному повітрю можуть нанести металевий пил, який утворюється при шліфуванні зразків, пари ацетону і плавикової кислоти при знежирювання та обробці зразків під час хімічного травлення.

Зливання в каналізаційну мережу відпрацьованих розчинів хімічних речовин допускається лише після їх нейтралізації та очищення. На ділянках шліфування, полірування та при застосуванні мокрих засобів обробки пилових матеріалів стічні води повинні надходити до системи загальної каналізації через відстійники.

У термічних цехах застосовують індивідуальні засоби захисту: спеціальний одяг, спеціальне взуття, окуляри, респіратори. При роботі з кислотами застосовують захисні засоби для рук: пасту, крем, рукавички. Для захисту очей співробітника від бризків розплавлених солей і енергії випромінювання застосовується металева сітка з осередками, у якій на рівні очей уставлене скло.

Висновки

Розглянуто основні питання щодо охорони праці і техніка безпеки при проведенні хіміко-термічної обробки інструментальних сталей. Крім того проаналізовані основні аспекти екологізації.

Зазначено, що проведення хіміко-термічної обробки вимагає суворого дотримання правил охорони праці та техніки безпеки через наявність потенційних ризиків для здоров'я працівників і навколишнього середовища. Зокрема, контроль мікроклімату робочої зони (температура, вологість, швидкість повітря) забезпечує комфортні умови праці та знижує ризик професійних захворювань. Належна організація освітлення на робочих ділянках сприяє зменшенню втомлюваності працівників і підвищенню точності виконання операцій. Важливо також забезпечити ефективне провітрювання та фільтрацію повітря для мінімізації впливу токсичних газів, що утворюються під час обробки.

Охорона довкілля в процесі хіміко-термічної обробки також відіграє значну роль. Мінімізація забруднення атмосферного повітря, очищення відходів і раціональне використання ресурсів забезпечують зменшення негативного впливу на навколишнє середовище. Упровадження сучасних екологічно безпечних технологій, таких як безгазові процеси або плазмова обробка, є ефективним рішенням для збереження природних ресурсів і відповідності сучасним екологічним стандартам.

ВИСНОВКИ

Основні задачі роботи відповідають цілі сталого розвитку «Промисловість, інновації та інфраструктура»: вивчення та впровадження захисних покриттів сприяє розробці інноваційних матеріалів і технологій, що дозволяє підвищити ефективність і довговічність обладнання в промисловості.

Критичний аналіз сучасної літератури в галузі нанесення захисних покриттів дає можливість зробити висновок, що комплексні технології хіміко-термічної обробки та використання багат шарових покриттів є перспективним напрямком у сучасній матеріалознавстві. Завдяки своїм унікальним властивостям, такі покриття знаходять широке застосування в різних галузях промисловості. Подальші дослідження в цій галузі дозволять створювати матеріали з ще більш високими характеристиками.

Запропонований в науковій роботі метод захисту поверхні інструментальних сталей У8А та 9ХС включає два послідовні етапи: булатування в середовищі азоту, титанування при температурі 1050°C впродовж 4 годин контактним способом в суміші порошків складу: 45 % титан порошковий, 50 % оксид алюмінію, 5 % хлористий амоній.

Термодинамічний аналіз діаграм дав можливість підійти до розробки способу насичення. На основі отриманих даних можна визначити оптимальні параметри процесу, які дозволять отримати карбідні та нітридні покриття прогнозованого фазового складу.

В результаті булатотитанування формується двошарове покриття. Фазовий склад зовнішнього шару відповідає карбиду титану TiC . Товщина цього шару майже вдвічі більша за товщину шару, що примикає до основи і становить 8,5 -11,0 мкм. Під шаром карбиду титану розташовується шар золотавого кольору, шар нітриду титану TiN , мікротвердість цього шару менша за карбідний і становить 26,5-29,0 ГПа.

Хіміко-термічна обробка інструментальних сталей є економічно доцільною інвестицією для багатьох галузей. Застосування сучасних методів ХТО не лише

покращує експлуатаційні характеристики матеріалів, але й дозволяє значно знизити витрати на обслуговування, забезпечуючи високу економічну ефективність. Питання захисту поверхні виробів нанесенням покриттів сприяє сталому економічному зростанню, що є однією із цілей сталого розвитку. Покращення якості матеріалів і технологій допомагає створювати високооплачувані робочі місця та стимулювати розвиток екологічно чистих виробничих процесів.

Проаналізовані питання охорони праці, техніка безпеки та екологізації при проведенні хіміко-термічної обробки інструментальних сталей. Дана проблематика співпадає з цілями сталого розвитку: відповідальне споживання і виробництво, боротьба зі зміною клімату, збереження екосистем морів і суші.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів (модуль 1): методичні вказівки до виконання лабораторних робіт / уклад.: В.О. Шаленко, А.А. Маслюк. – Київ: КНУБА, 2023. – 72 с.
2. Ковальчук І.А. Нові керамічні матеріали і методи їх синтезу [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня магістра за освіт. програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» спец. Хімічні технології та інженерія / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: І.А. Ковальчук – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. – 198 с.
3. Спосіб нанесення дифузійних покриттів на поверхню твердих сплавів. : пат. 45137 Україна : МПК С 23 С 12/00. № 200905449 ; заявл. 29.05.2009 ; опубл. 26.10.2009, Бюл. № 20/2009.
4. Глушкова Д. Б. Дослідження нових режимів осадження плазмових покриттів. Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. 2023. Т. 1, № 103. С. 58–58. URL: <https://doi.org/10.30977/BUL.2219-5548.2023.103.0.58>.
5. Булига Ю. В. Основи інструментального виробництва: навчальний посібник [Електронний ресурс] / Ю. В. Булига, А. В. Слабкий – Вінниця: ВНТУ, 2018. 149 с.
6. Комбіновані методи інженерії контактних поверхонь трибологічних систем / В. Харченко та ін. Problems of Friction and Wear. 2024. № 1(102). С. 23–27. URL: [https://doi.org/10.18372/0370-2197.1\(102\).18414](https://doi.org/10.18372/0370-2197.1(102).18414).
7. Підвищення зносостійкості сталевих газотермічних покриттів електроконтактною обробкою / О. Лопата та ін. Problems of friction and wear. 2020. Т. 3, № 104. С. 4–14. URL: [https://doi.org/10.18372/0370-2197.3\(104\).18973](https://doi.org/10.18372/0370-2197.3(104).18973).

8. Бреславський Д., Бреславська Е. А. Database of steels and alloys (Marochnik). https://www.splav-kharkov.com/about_program.php. URL: https://www.splav-kharkov.com/about_program.php.
9. Demchyshyn A.V. Structure and properties of coatings of Ti, Ti36Al, Ti/Al, produced by the method of vacuum arc evaporation / A. V. Demchyshyn, V. S. Holtvyanytsa, S. K. Holtvyanytsa y dr. // *Sovremen. elektrometallurhyya*. – 2009. – № 2. – S. 42—47.
10. Студенець С. Ф. Підвищення експлуатаційних характеристик різальних протяжок з швидкорізальних сталей для обробки чавунних деталей модифікуванням поверхневого шару безводневим іонним азотуванням. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.03.01– Процеси механічної обробки, верстати та інструменти (13 – Механічна інженерія). – Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ, 2021.
11. Ширикалова А. О. Фізико-хімічні основи термодинаміки : навчально-методичний посібник / А. О. Ширикалова, Я. Ф. Бурдіна, Г. П. Косінська. — Одеса : Астропринт, 2022. — 52 с.
12. 8. Мороз І.О. Основи термодинаміки та статистичної фізики. Навчальний посібник. / І.О. Мороз. – Суми: ТОВ «Друкарський дім «Папірус», 2012. – 574 с.
13. Loskutov V. et al., Carbide Coating on Steel and Hard Alloys. Ternopil, Ukraine: Lileya, 1998 (in Ukrainian) -144 p.
14. Каплаушенко А. Г. Хімічна термодинаміка: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 94 с.
15. Togobitska D., Belkova A. New approach to evaluating the thermodynamic consistency of melts in the ‘metal-slag’ system based on interatomic interaction parameters. *Lithuanian Journal of Physics*. 2024. Vol. 64, no. 1. P. 58–71. URL: <https://doi.org/10.3952/physics.2024.64.1.6>.

16. Гапochenко С. Д. Основи спектрального аналізу : навч.-метод. посібник / С. Д. Гапochenко, Т. М. Шелест, С. С. Кривоніс ; Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Харків : НТУ "ХПІ", 2024. – 68 с.
17. Холявко В. В. Фізичні властивості та методи дослідження матеріалів [текст]: навчальний посібник для студентів галузі знань 13 – Механічна інженерія спеціальності 132 – Матеріалознавство денної та заочної форм навчання / В. В. Холявко, І. А. Владимирський, О. О. Жабинська. – Київ: Центр учбової літератури, 2016. – 156 с.
18. Microscopes, Software & Imaging Solutions ZEISS. Solutions to shape the future | ZEISS. URL: <https://www.zeiss.com/microscopy/en/home.html>.
19. Методичні вказівки щодо виконання лабораторної роботи з теми "Визначення твердості матеріалів" із дисципліни "Механічні властивості та конструкційна міцність матеріалів" [Електронний ресурс] : для студ. спец. 132 "Матеріалознавство" усіх форм навчання / А. І. Дегула, Т. П. Говорун, Н. А. Харченко. — Суми : СумДУ, 2022. — 23 с.
20. Навчально-наукова лабораторія електронної та оптичної мікроскопії. Головна. URL: <https://imz.kpi.ua/uk/nauka/pidsumky-naukovoi-roboty-nn-imz-im-yeo-roatona/32-katehoriia-uk-ua/nauka/595-navchalno-naukova-laboratoriya-elektronnoji-ta-optichnoji-mikroskopiji.html>.
21. Науменко О.Г. Конспект лекцій з дисципліни «Покриття та їх властивості» для бакалаврів спеціальності 132 Матеріалознавство, Дніпро, НТУ «ДП», 2020. - 61 с.
22. Hignjak V.G., Datsiuk O.E., Harchenko N.A., Hovorun T.P., Holubovska H.A., Shumakova N.I. Formation of multi-coatings on nickel: Structure, phase formation, physical and chemical properties. Journal of Nano- and Electronic Physics. 2015. 7. P. 1-7.
23. Kharchenko N.A., Dehula A.I., Hignjak V.G., Hovorun T.P., Smokovych I.Y. Calculation of physicochemical conditions of the formation of protective coatings based

on carbides and nitrides of chromium. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. 12 (3). DOI: 10.21272/jnep.12(3).03038.

24. Harchenko N.A., Hignjak V.G., Hovorun T.P., Degula A.I. Physico-chemical conditions of the surface modification process of steels by vanadium, carbon and nitrogen. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2014. 6 (4).

25. Khyzhniak V.G., Loskutova T.V., Datsyuk O.E., Pohrebova I.S., Kharchenko N.A., Hovorun T.P., Dehula A.I., Smokovich I.Y., Kravchenko Y.A. High-entropy titanium–aluminum diffusion coatings on Nickel alloy. *High Temperature Material Processes*. 2016. 20 (3). С. 267-278. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2017019326.

26. Loskutova T., Scheffler M., Pavlenko I., Zidek K., Pohrebova I., Kharchenko N., Smokovych I., Dudka O., Palyukh V., Ivanov V., Kononenko Y. Corrosion Resistance of Coatings Based on Chromium and Aluminum of Titanium Alloy Ti-6Al-4V. *MATERIALS*. 2024. 17 (15). DOI: 10.3390/ma17153880.

27. Dehula A.I., Kharchenko N.A., Hovorun T.P., Sytnikov V.O., Khaniukov K.S., Varakin B.O. Structure and Properties of Multilayer Coatings Obtained by Chromotitanizing. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2024. 16 (4). С. 1-4. DOI: 10.21272/jnep.16(4).04031.

28. Клименко С., Манохін А., Клименко С., Мельнійчук Ю., Чумак А., Копейкіна М., Береснєв В. (2024). Багатошарові леговані нітридні покриття системи TiAlN. *Технічні науки та технології*, 3 (37), 18–27. [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-3\(37\)-18-27](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-3(37)-18-27)

29. Хижняк В. Г., Курило Н. А., Більченко О. В. Вплив ступеня дисоціації аміаку на структуру та властивості неіржавіючих азотованих сталей. *Металознавство та обробка металів*,. 2006. № 2. С. 31–34.

30. Liakishev N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynyh metallicheskih sistem*. - Vol. 3. - М.: Mashinostroenie, 2001. – 872 s.

- 31 Smith, W. F., & Hashemi, J. Foundations of Materials Science and Engineering. McGraw-Hill Education, 2019.
32. Totten, G. E. Steel Heat Treatment Handbook. CRC Press, 2013.
33. ASM International. Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels. ASM International, 1995.
34. Davis, J. R. Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics. ASM International, 2002.
35. ДСТУ ISO 45001:2019. Системи управління охороною здоров'я та безпекою праці. На заміну ДСТУ OHSAS 18001:2010 (OHSAS 18001:2007, IDT) «Системи управління гігієною та безпекою праці. Вимоги»; чинний від 2019-12-26. Вид. офіц. К. 39 с.
36. Кодекс законів про працю України [Архівовано 26 Січня 2017 у Wayback Machine.] // Юридична енциклопедія : [у 6 т.] / ред. кол.: Ю. С. Шемшученко (відп. ред.) [та ін.]. — К. : Українська енциклопедія ім. М. П. Бажана, 2001. — Т. 3 : К — М. — 792 с. — ISBN 966-7492-03-6.
37. ДСТУ 2293-99. Охорона праці. Терміни та визначення основних понять. На заміну ДСТУ 2293-93 ; чинний від 1999-01-01. Вид. офіц. К, 1999. 22 с.
38. Про затвердження Державних санітарних норм та правил "Гігієнічна класифікація праці за показниками шкідливості та небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу" : наказ від 08.04.2014 № 248. URL: <https://ips.ligazakon.net/document/RE25249?an=2>.
39. ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. Чинний від 1999-12-01. Вид. офіц. К, 1991. 26 с. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/va042282-99#Text>.
40. Жидецький В. Ц. Основи охорони праці / В. Ц. Жидецький – Львів : Афіша, 2012. – 318 с.