

## ПРОБЛЕМИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ТА ІНЖЕНЕРІЇ ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ

(керівники – чл.-кор. НАН України, д. т. н., проф. В. М. Федірко  
та д. т. н., проф. О. П. Осташ)

У 2016 р. на семи засіданнях семінару заслухано та обговорено такі доповіді.

**В. В. Шмирко. Розробка металізаційно оксидокерамічних покривів для відновлення та захисту від зношування деталей із легких сплавів.** Виявлено, що оксидокерамічний шар на електродугових покривах (ЕДП) формується в 1,3 рази швидше, ніж на суцільному сплаві. В структурі цих шарів, синтезованих на сплаві Д16 та ЕДП з нього, зафіксовано наночастинки міді, які підвищують їх модуль пружності і мікропластичність. Встановлено, що мідь посилює опірність такого шару зародженню тріщин. Після додавання у мастило до 5% гліцерину на поверхні тертя утворюються гліцерати заліза та міді, які суттєво поліпшують трибологічні характеристики пари тертя оксидокерамічний шар–сталь. Порівняльні випробовування на зносотривкість, граничне тертя та корозійну тривкість виявили, що оксидокерамічні шари, синтезовані на ЕДП, не поступаються за експлуатаційними характеристиками отриманим на суцільних сплавах.

**В. Я. Подгурська. Оптимізація структури та поліпшення фізико-механічних властивостей матеріалів для керамічних паливних комірок.** Висвітлено проблеми структурної оптимізації керамічних та металокерамічних матеріалів для твердооксидних паливних комірок (ТОПК), щоб підвищити їх експлуатаційні характеристики в технологічних середовищах (водень- та кисеньвмісне середовища, висока температура). Досліджено матеріали анодів-підкладок та з'єднувальних елементів. Запропоновано технологію циклічної відновлювально-окиснювальної обробки (redox-циклування) для поліпшення властивостей анодних матеріалів, встановлено фізичну природу позитивного впливу цієї обробки при 600°C і негативного при 800°C. Вивчено закономірності впливу елементного складу і структури на міцність, жаротривкість, водневотривкість та електропровідність керамік ScCeSZ–NiO і YSZ–NiO та композиту на основі МАХ-фази  $Ti_3AlC_2$  у робочих середовищах ТОПК. Встановлено зв'язок між механізмами руйнування та структурними особливостями цих матеріалів. Порівняно властивості традиційних та альтернативних матеріалів для з'єднувальних елементів ТОПК. Запропоновано кандидатні матеріали з поліпшеними властивостями.

**П. Я. Лютій. Розробка нових магнетних та магнетокалорійних матеріалів на основі РЗМ, магнію, перехідних металів та їх гідридів.** Досліджено в повному концентраційному інтервалі взаємодію компонентів у системі Mn–Co–In при 600°C. Вперше виявлено в ній одну тернарну сполуку  $Co_{1,85}In_{0,15}Mn$ , яка кристалізується в структурному типі  $Ti_2Ni$ . За літературними даними, такі сполуки можуть володіти “ефектом пам'яті”. Вперше синтезовано зразки сполук  $LaFe_{11,5}Si_{0,7}Sb_{0,8}$ ;  $LaFe_{11,5}Si_{0,7}Ga_{0,8}$ ;  $LaFe_{11,5}Si_{0,7}Al_{0,8}$ ;  $LaFe_{11,5}Si_{0,7}Al_{0,8}$ ;  $LaFe_{11}Zr_{0,5}Si_{1,5}$ ;  $LaFe_{11}Ti_{0,5}Si_{1,5}$ ;  $La_{0,5}Mg_{0,5}Fe_{11,5}Si_{1,5}$ . Розроблено методику та вперше синтезовано фосфорзаміщений зразок складу  $LaFe_{11,4}Si_{0,4}P_{1,2}$ , на прикладі якого можна простежити вплив на властивості валентних електронів (заміна частини атомів кремнію 3s<sub>2</sub>p<sub>2</sub> на атоми фосфору 3s<sub>2</sub>p<sub>3</sub>). Досліджено взаємодію компонентів у вибраних системах РЗМ–Mg–перехідний метал. Вивчено воденьсорбційні властивості інтерметалідів. Проаналізовано вплив водню на магнетні властивості вибраних сполук.

**В. С. Труш. Формування поверхневого функціонального шару з характеристиками нового рівня на титановому сплаві медичного призначення.** На основі залежностей між фазовим і компонентним складом покриву, його морфологією, твердістю, глибиною зміцнення та параметрами насичення розроблено алгоритми формування на титановому сплаві ВТ6 нітридного та оксинітридного покривів із регламентованим поверхневим зміцненням. Виявлено, що корозійна тривкість покриву нітриду  $TiN_{0,83}$  та оксинітриду  $TiN_{0,46}O_{0,54}$  у фізіологічних розчинах на порядок вища, ніж сплаву без поверхневого модифікування. Встановлено, що підвищення температури

0,9%-го розчину NaCl від 36 до 40°C не впливає на корозійний захист сплаву VT6 оксинітридом  $TiN_{0,46}O_{0,54}$ . Зафіксовано, що нітрид та оксинітрид забезпечують на 8 і 5% більшу життєздатність клітин лінії HEK293T нирки ембріона людини, ніж необроблений сплав, тому їх можна рекомендувати для досліджень *in vivo*.

**В. Я. Подгурська.** Дослідження впливу відновлювального та окиснювального середовищ на довговічність матеріалів паливних комірок. Вивчено структуру та властивості матеріалів на основі МАХ-фаз (М – перехідні метали, А – елементи IIIA і IVA груп, Х – вуглець або азот) за впливу цих середовищ. Виявлено, що при 600°C композит на основі МАХ-фази  $Ti_3AlC_2$  володіє високим опором окисненню через здатність “залікувати” поверхневі пори матеріалу, а також нечутливий до водню. Ці властивості поліпшуються за його легування ніобієм (до 3...5 mass%). Зафіксовано, що за жаро- та водневотривкістю і опором високотемпературному пластичному деформуванню такий матеріал переважає феритні сталі типу Crofer, які використовують для з’єднувальних елементів твердооксидних паливних комірок. Композит на основі титану дає можливість знизити їх вагу майже вдвічі.

**І. Ю. Завалій.** Розроблення нових методів синтезу та водневих технологій для поліпшення структури і властивостей функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних і *d*-перехідних металів. Відпрацьовано режими механохімічного помелу для синтезу нових порошкових воденьакумулювальних сплавів та композитів на основі магнію, модернізовано обладнання для синтезу металогідридів (механічний помел у водні) та дослідження воденсорбційних характеристик синтезованих гідридів сплавів та композитів, оптимізовано параметри помелу та процесу гідрування–диспропорціонування–десорбції–рекомбінації, щоб отримати анізотропні порошки феромагнетних сплавів на основі  $SmCo_5$ . Синтезовано нові інтерметалічні сполуки  $Mg_3MnNi_2$  (М = Al, Mn, Ti) та їх гідриди, встановлено особливості сорбції–десорбції водню. Досліджено фазовий склад та наводнювання сплавів  $Mg_{88}M_4Ni_8$  з ємністю за воднем ~5 mass%, що мають понижено (проти магнію) температуру десорбції ~235°C. Синтезовано низку нових субнітридів ( $\eta$ -фаз) та їх гідридів  $(Ti, Zr)_4Ni_2N_xH_y$  зі структурою типу  $\eta-Fe_3W_3C$  з ємністю за воднем 2,0...2,4 mass%. Їх електрохімічна розрядна ємність ~300 mA·h·g<sup>-1</sup> за незначної циклічної тривкості ( $S_{50} < 52\%$ ). Досліджено електрохімічні властивості мелених композитів Mg та  $Mg_2Ni$  із графітом, міддю, кобальтом та нікелем. Максимальну розрядну ємність (809,6 mA·h·g<sup>-1</sup>) зафіксовано для композиту  $Mg_2Ni/Ni$ . Встановлено умови помелу сплавів  $Sm(Co, T)_5$ . Найбільше здрібнення мікроструктури сплавів на основі  $SmCo_5$  досягнуто під час легування ванадієм. Для синтезу матеріалів з високою магнетострикцією водневою обробкою слід вибирати феромагнетні сполуки, а щоб додатково підвищити температуру точки Кюрі і  $\lambda$ , необхідно виконувати водневу обробку ІМС на основі *d*-перехідних металів та РЗМ, які заздалегідь модифіковані азотом.

**А. О. Новохацька** (ДонФТІ ім. О. О. Галкіна НАН України, Київ). Роль надлишкового марганцю у формуванні мікроструктури і властивостей керамічних манганітів. Методом одночасного осадження з використанням багаторазового холодного ізостатичного пресування під тиском 1 GPa синтезовано однофазні нанопорошки манганіту складу  $La_{0,52}Sr_{0,28}Mn_{1,2}O_3$  зі середнім розміром кристалітів 30; 60 і 200 nm. Виявлено, що їх розмір суттєво впливає на електричні та магнетні властивості зразків: з його зменшенням на порядки збільшується електроопір, істотно знижується температура Кюрі і розширюються піки магнетної сприйнятливості. Порівняно електричні та магнетні властивості компактованих і керамічних зразків. Виявлено, що після додаткового спікання “компактів” при 1270 K розмір кристалітів збільшується до 200 nm, точка Кюрі зміщується в область високих температур, на порядки зменшується електроопір і змінюється характер температурної залежності опору в інтервалі 77...300 K з напівпровідникового на металевий. Запропоновано механізм виникнення аномального гістерезису.

**А. Д. Івасишин.** Розроблення та дослідження властивостей матеріалів водневих паливних комірок. Виявлено, що аноди паливних комірок (ПК), виготовлені з

кераміки системи YSZ–NiO, мають незадовільні фізичні і механічні характеристики у водневому середовищі. Як анодний матеріал рекомендовано новий композит  $Ti_3AlC_2$  на основі MAX-фази. Він перспективний для виготовлення інтерконектів ПК, оскільки має високу міцність, воднево- і жаротривкий, а також має низьку густину порівняно з використовуваною для цього сталлю типу Crofer. За результатами комплексних досліджень термодетформованих і термозміцнених титанових сплавів системи Ti–Si–Al–Zr обґрунтовано оптимальний склад сплаву Ti–1,4Si–8,0Al–2,2Zr і режими його термічної обробки для підвищення міцності і циклічної тріщиностійкості у високо-температурному водневому середовищі.

**А. А. Войтович** (НУ “Львівська політехніка”). **Диспергування структури наплавлених шарів системи Fe–Cr–B–C для підвищення їх зносотривкості.** Вперше виявлено закономірності впливу напряму механічної вібрації підкладки та її амплітуди на морфологію і розміри зміцнювальних включень у структурі шарів, наплавлених порошковими дротами системи Fe–Cr–B–C під шаром флюсу. Встановлено, що за вібрації у наплавленому металі відбувається перерозподіл фаз. Оптимізовано параметри вібрації підкладки під час наплавлення її поверхні для модифікування структури наплавленого металу і досягнення максимального опору зношуванню. Запропоновано подрібнювати карбоборидні включення в структурі наплавлених шарів додаванням до складу шихти порошкових дротів системи Fe–Cr–B–C екзотермічного порошку алюміній-магнієвої лігатури. Встановлено, що після додавання магнію у шихту порошкового дроту 80X20P3T у структурі наплавленого шару виділяються дисперсні ( $\leq 1 \mu m$ ) включення нітриду титану TiN, які підвищують мікротвердість (в 1,2 рази) і зносотривкість (у 1,5 рази) наплавлених шарів.

**І. М. Погрелюк.** **Дослідження термодифузійного насичення з контрольованих газових середовищ високоміцних двофазних титанових сплавів з метою їх використання для пар тертя підвищеної довговічності.** Запропоновано новий спосіб поліпшення зносотривкості високоміцних двофазних титанових сплавів регламентованим поверхневим і об’ємним зміцненням за суміщення термічної та хіміко-термічної обробок в одному технологічному циклі. Встановлено загальні закономірності поверхневого зміцнення двофазних титанових сплавів BT6, BT22 та T110 за термодифузійного насичення азотом в діапазоні 650...900°C. Виявлено, що з тривалістю насичення, за однакових тиску газового середовища та температури, поверхнева мікротвердість азотованого шару  $H_{\mu}^{surf}$ , товщини нітридного  $l_{TiN}$  та дифузійного  $l_{Ti(N)}$  шарів зростають, а зі зниженням парціального тиску азоту до 0,1...10 Pa величини  $l_{TiN}$ ,  $H_{\mu}^{surf}$  зменшуються та зростає  $l_{Ti(N)}$ . Встановлено залежності фазового складу і структури поверхневих шарів, твердості і глибини модифікованого шару сплавів BT6, BT22 і T110 від концентраційних, температурних і часових параметрів азотування, суміщеного з термічною обробкою. Рекомендовано схеми та режими азотування цих сплавів, які в одному технологічному циклі формують азотований шар заданих параметрів та оптимальне співвідношення  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз у титановій матриці, забезпечуючи регламентоване поверхнєве та об’ємне зміцнення.

**О. І. Балицький.** **Розроблення екологічно чистої змащувально-охолоджувальної рідини для механічної обробки сталей бандажів та роторів енергоустановок ТЕС та АЕС.** Синтезовано комплексний емульгатор змащувально-охолоджувальних рідин (ЗОР) із функцією інгібітора на основі високомолекулярних жирних кислот, що входять до складу соняшникової або ріпакової олив. Встановлено, що синтезовані сполуки забезпечують стабільність системи олива–вода і захищають метали від корозії, а після модифікації рослинної оливи азотом поліпшується її змащувальна здатність. За свердління зразків сталі 12X18AG18Ш в ЗОРс (на основі соняшникової оливи) порівняно із ЗОРн (на нафтовій оливі) стійкість інструменту із швидкорізальної сталі Р6М5К5 зростає втричі, що дає можливість підвищити швидкість свердління в 1,3 рази. Переетерифікована триетаноламіном соняшникова олива як основа для модифікації ЗОР забезпечує зростання її термічної тривкості (з 160...275 до 376...460°C). Зокрема, зменшується коефіцієнт тертя. За критерієм максимальної

продуктивності побудовано математичну модель, яка встановлює вплив ЗОР на температуру та оптимальні режими різання та свердління зразків з бандажних і роторних сталей. Стендові випробування підтвердили перспективність ЗОРс для обробки свердлінням та точінням роторних (38ХНЗМФА, 35ХНЗМФА) та бандажних (12Х18АГ18Ш) сталей в умовах машинних залів ТЕС та АЕС під час планових ремонтів та аварійно-відновлювальних робіт.

*О. Г. Лук'яненко*

## **КОРОЗИЯ. ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ**

(керівник – чл.-кор. НАН України, д. т. н., проф. В. І. Похмурський)

У 2016 р. на засіданнях семінару заслухано та обговорено 14 доповідей.

**І. М. Зінь. Розроблення наукових засад створення ефективних екологічно безпечних інгібіторів корозії металів.** Здійснено теоретико-експериментальне обґрунтування оптимальних структурних параметрів екологічно безпечних біогенних інгібіторів корозії для ефективного захисту алюмінієвих сплавів і вуглецевих сталей. Встановлено механізм їх захисної дії та розкрито особливості впливу корозивного середовища на їхні фізико-хімічні та захисні властивості. Виконано молекулярне моделювання та квантово-хімічні розрахунки утворення комплексних сполук типу “біогенний інгібітор–неорганічний модифікатор” та спрогнозовано їхні інгібувальні властивості із використанням кількісних співвідношень “структура–активність”, здійснено експериментальну верифікацію результатів теоретичних розрахунків.

**М. М. Студент. Інтенсифікації синтезу оксидокерамічних покриттів на алюмінієвих сплавах.** Досліджено стадійність плазмоелектролітного оксидування поверхні алюмінієвих сплавів з урахуванням впливу електрофізичних та електрохімічних чинників. Запропоновано метод інтенсифікованого синтезу оксидокерамічних шарів із наперед заданими функціональними властивостями.

**М. І. Греділь. Електрохімічні та механічні аспекти впливу корозійно-наводнювальних чинників на цілісність залізобетону.** Подані результати наукових досліджень закономірностей корозійно-водневої деградації арматурних сталей. Розглянуто два аспекти, зумовлені особливостями роботи залізобетонних конструкцій під час тривалої експлуатації за сумісного впливу робочих навантажень і корозивно-агресивного атмосферного середовища: з одного боку, розтріскування і викришування бетонної матриці через корозію арматури, а з іншого – втрата міцності арматури внаслідок її корозійно-водневої деградації. Встановлено високу чутливість сталей зміцнених арматурних прутків до водневого окрихчення за наводнювання в лужному розчині, що моделює робоче середовище. Обґрунтовано механізм руйнування перлітної арматурної сталі проміжних етапів холодного волочіння.

**Я. М. Хабурський. Екологічні інгібітори корозії на основі відходів деревини для захисту вуглецевих сталей у теплоенергетиці.** Розроблено методику синтезу нових екологічно безпечних інгібіторів корозії на основі відходів деревообробної промисловості для протикорозійного захисту теплообмінного обладнання у кислих та нейтральних середовищах. Виявлено основну діючу складову інгібіторів – танін та визначено його кількість в одержаному екстракті. Встановлено оптимальні концентрації інгібіторів, за яких спостерігається найефективніша протикорозійна дія на сталях у кислих і в нейтральних середовищах. Вперше розроблені нові синергічні композиції на основі екстракту дуба з органічним (L- $\alpha$ -аміно- $\beta$ -меркаптопропіонова кислота) та неорганічним (високомодульний силікат [ $m\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]) синергістами. Встановлено, що синергічні композиції, як і екстракт, є інгібіторами змішаної дії, які внаслідок утворення хемосорбційних плівок суттєво підвищують енергію активації корозійного процесу і в нейтральному, і в кислому середовищах.