

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«ПРИАЗОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах наукової доповіді

ЧАБАК ЮЛІЯ ГЕННАДІВНА

УДК 621.78:669.018.29

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ЛЕГОВАНИХ ЧАВУНІВ ВДОСКОНАЛЕННЯМ
ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА ОБРОБКОЮ ПОВЕРХНІ
ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИМИ ДЖЕРЕЛАМИ ЕНЕРГІЇ**

05.02.01 – «Матеріалознавство»

(шифр і назва спеціальності)

05 – Технічні науки

(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

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



Ю.Г. Чабак

Львів – 2023

АНОТАЦІЯ

Чабак Ю.Г. Розвиток наукових основ підвищення експлуатаційних властивостей легованих чавунів вдосконаленням хімічного складу та обробкою поверхні висококонцентрованими джерелами енергії. – Кваліфікаційна наукова праця на правах наукової доповіді.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «Матеріалознавство» (132 – Матеріалознавство). – Державний вищий навчальний заклад «Приазовський державний технічний університет» Міністерства освіти і науки України, Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2023.

Дисертація присвячена вирішенню актуальної науково-технічної проблеми підвищення експлуатаційної стійкості металовиробів, виготовлених з білих легованих чавунів і призначених для використання в умовах інтенсивного абразивного та ерозійного зношування. Мета дослідження досягається в роботі за рахунок оптимізації хімічного складу сплавів та застосування поверхневих зміцнювальних технологій з використанням висококонцентрованих джерел енергії.

В роботі досліджено процеси модифікування структури та властивостей різних груп легованих чавунів (Cr-Mn-Ni-Mo-V, V-Mn-Ni, Cr-V-Mn-Ni) та сталей ледебуритного класу (Cr-Mn-Si-Ni-V-B, Cr-Mn-Si-Mo-B, Cr-Mn-Si-Mo-V-B) при обробці поверхні сталим плазмовим струменем. Побудовано математичну модель плазмового нагріву металевої поверхні в контакті із плазмовим струменем та визначено режими обробки для модифікації без оплавлення та з оплавленням поверхні. Встановлено оптимальні режим плазмового нагріву та тип вихідної структури матриці високохромистого (15 % Cr) чавуну, які забезпечують реалізацію структурних механізмів, необхідних для досягнення максимального модифікувального ефекту. Показано, що плазмова обробка з оплавлення поверхні приводить до суттєвого (на порядок) подрібнення структурних складових (денд-

ритів аустеніту, евтектичні колоній, евтектичних карбідів), а наступна об'ємна термообробка сприяє виділенню нанодисперсних вторинних карбідів та забезпечує різке підвищення твердості поверхні за рахунок мартенситного перетворення збідненого аустеніту. Описані структурні зміни при модифікації поверхні сталім плазмовим струменем забезпечують підвищення абразивної та абразивно-ерозійної стійкості високохромистих та Cr-V чавунів, а також сталей ледебуритного класу на 20 %, 30 % та 50 %, відповідно.

В роботі вперше досліджено процеси модифікування чавунів/сталей та нанесення чавуноподібних покриттів при імпульсно-плазмовій обробці (ІПО) із використанням електротермічного аксіального плазмового прискорювача (ЕАПП). Розроблено математичну модель температурного поля в металевому тілі при взаємодії з високоенергетичним плазмовим імпульсом; аналітично встановлено параметри нагріву (температура, швидкість нагріву) в залежності від режиму ІПО, показано; що миттєва швидкість нагріву і наступного охолодження поверхні може досягати $(2-4) \cdot 10^6$ К/с, а глибина модифікування – 30 мкм. Достовірність моделі підтверджено експериментами по імпульсно-плазмовому модифікуванню сталі 75Г, сірого чавуну СЧ-35 та високохромистого чавуну, в ході якого зафіксовано підвищення твердості сплавів до 980-990 НV, 697-817 НV та 1000-1050 НV, відповідно, за збільшення їх адгезійної та абразивної зносостійкості на 18-100 % в залежності від режиму ІПО.

Досліджено процеси формування імпульсно-плазмових чавунних покриттів із композитною структурою «карбіди+матриця» при імпульсно-плазмовому нанесенні з використанням ЕАПП; розроблено відповідну математичну модель формування покриття шляхом плазмового перенесення продуктів ерозії катоду ЕАПП, що утворюються при високострумовому розряді (за рахунок миттєвого виділення в камері прискорювача до 10 кДж теплової енергії). Виявлено двостадійний характер швидкісної евакуації продуктів плазмоутворення із ЕАПП: на першій стадії (~1 мс) витікає високотемпературний плазмовий газ, на другій стадії (через ~20 мс) інжектуються мікрокрапельні продукти ерозії електродів. Згідно з моделюванням, при зіткненні з поверхнею мікрокраплі набувають

форми надтонкого диску товщиною ~ 10 мкм, який кристалізується зі швидкістю $\sim 10^7$ К/с. Вперше встановлено факт насичення продуктів ерозії катоду атомами вуглецю, які випаровуються при розряді з поверхні діелектричних стінок камери ЕАПП та потрапляють у плазманий потік. Це приводить до майже двократного підвищення об'ємної частки карбідів у покритті відносно матеріалу катоду, а також сприяє зростанню кількості залишкового аустеніту в покритті.

В роботі вперше запропоновано використовувати в якості катоду ЕАПП леговані чавуни та сталі ледебуритного класу. Ці матеріали мають знижену температуру плавлення завдяки наявності легкоплавкої структурної складової – карбідної евтектики. Це полегшує оплавлення катоду, що сприяє швидкому нарощенню покриття при повторних плазмових імпульсах. Швидка кристалізація («заморожування») мікрокрапель на металевій поверхні призводить до формування в покритті відносно м'якої термодинамічно нерівноважної структури, яка складається із пересичених γFe - та αFe - твердих розчинів без крупних карбідних включень. Така структура характерна для покриттів на основі різних сплавів з карбідною евтектикою (чавун 230X28Г3, сталь Р18, ледебуритна сталь 160X14Г3С3ФН1Р). Досягнення високої твердості в покриттях досягається проведенням пост-плазмової термічної обробки (950 °С, 2 год), в ході якої тверді розчини розпадаються з виділенням великої кількості карбідних включень (M_7C_3 , M_{23}C_6 , M_6C , M_2C , M_3C) з подальшим перетворенням збідненого аустеніту на мартенсит. В результаті твердість покриття зростає до 1200-1550 НV із відповідним покращенням трибологічних властивостей: при абразивному зношуванні – у 3,2 рази, при адгезійному зношуванні – до 1200 разів. Чередування матеріалу катоду в процесі ПЮ дозволяє отримувати шаруваті композитні покриття з градієнтною структурою та комплекснолегованими карбідними фазами в перехідних (дифузійних) зонах, що забезпечує додаткове збільшення зносостійкості.

Пост-плазмова термічна обробка може негативно впливати на механічні властивості металовиробу, на який нанесено імпульсно-плазмове покриття. З метою усунення необхідності пост-плазмової термообробки в роботі запропоновано використання катодів ЕАПП композитного типу, компоненти яких (ту-

гоплавкі карбідні включення та металева зв'язка) мають велику різницю в температурі плавлення. Легке оплавлення зв'язки дозволяє застосовувати меншу енергію розряду в ЕАПП, що запобігає розплавленню включень та забезпечує їх перенесення на оброблювану поверхню у вихідному стані. В результаті ШО на поверхні зразу утворюється карбідне зносостійке покриття, що виключає необхідність в пост-плазмовій термообробці. Прикладом є використання спеченого катоду «50 % WC + 50 % Al-бронзи» із безпосереднім формуванням композитного покриття, що складається із карбідів вольфраму та бронзової матриці. Покриття має 200-кратну перевагу у адгезійній зносостійкості порівняно із ефектро-технічною міддю, що вказувало на його перспективність для підвищення довговічності поверхні електричні трибоконтактів. Втім, таке покриття має незадовільну абразивну стійкість, обумовлену низькою твердістю бронзової матриці (144-172 HV). Тому в роботі запропоновано та реалізовано конструкцію композитного катоду ЕАПП для формування високотвердого зносостійкого покриття зі структурою «карбіди + мартенсит». Наповнювачем сталевого корпусу катоду є суміш карбідів та епоксидного полімеру. Завдяки легкому вигорянню епоксидної зв'язки забезпечувалось пряме перенесення карбідів у неоплавленому стані з отриманням покриття з твердою (500-1044 HV) переважно мартенситною матрицею. Мартенситне покриття відрізнялось відсутністю тріщин, характерних для покриттів із аустенітною структурою. Випробування подібного покриття із 25 % карбідів (суміш WC+TiC) показала його перевагу перед еталоном (сталь 45) в адгезійній зносостійкості у 4,4 рази – при терті в контакт із загартованою сталлю ШХ15 та у 16 разів – при терті в контакті SiC.

В дисертації вперше запропоновано та реалізовано комплексну технологію лазерного поверхневого легування сталей та чавунів (в режимі оплавлення) з попереднім імпульсно-плазмовим нанесенням легуючого покриття заданого хімічного складу та товщини. Технологія була апробована при хімічно-структурному модифікуванні поверхні сірого чавуну, що дозволило отримати поверхневий шар (товщиною 0,5-0,8 мм), збагачений W та Cu з ледебуритною структурою та твердістю 900-1000 HV. Модифікування забезпечило 15-кратне зростання адгезійної

зносостійкості відносно немодифікованого чавуну.

На основі запропонованої «гібридної» концепції легування розроблено ливарні зносостійкі сплави нового класу – мультикомпонентні високобористі чавуни. Досліджено вплив бору (1,5-3,5 %) та вуглецю (0,3-1,1 %) на структуру та трибологічні властивості сплаву, що вміщує (%) 5 W, 5 Mo, 5 V, 10 Cr, 2,5 Ti, 1 Si, 1 Mn, Fe – залишок. Встановлено, що в сплавах формується багатофазна структура, що складається (у різних комбінаціях) з високотвердих (до 2800 HV) складнолегованих карбоборидів $M_2(B,C)_5$, $M(C,B)$, $M_7(C,B)_3$ та $M_3(C,B)$ у вигляді первинних та евтектичних включень (входять до складу евтектик різних морфологічних типів: «Chinese-Script», «розеткоподібної», ледебуритної та грубосітчастої («Coarse-net») та металевої матриці, що складалась із фериту, аустеніту, перліту і мартенситу у різних комбінаціях. Вивчено вплив C та B на твердість сплавів та об'ємну частку карбоборидних фаз, морфологію евтектики, а також тип базового евтектичного карбобориду. За результатами випробувань на абразивне зношування побудована математична модель залежності трибологічних властивостей мультикомпонентних сплавів від вмісту бору та вуглецю. Встановлено, що оптимальними є сплави з евтектичною структурою, що складається з евтектик на основі карбоборидів $M_2(B,C)_5$ та $M_7(C,B)_3$ (спостерігається в сплавах з 1,5 % B та 0,7-1,1 % C). В загартованому стані вони мають 2-2,7-кратну перевагу в зносостійкості перед високохромистим чавуном.

Результати досліджень знайшли практичну реалізацію шляхом розробки та впровадження у виробництво технологічних рішень та параметрів модифікування та нанесення композитних чавуноподібних покриттів із застосуванням плазмового нагріву.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Показано, що модифікувальний ефект від обробки високохромистого чавуну сталим плазмовим струменем визначається максимальною температурою нагріву поверхні, а також типом вихідної (перед обробкою) структури матриці. Встановлено, що максимальна твердість поверхні (1000-1080 HV) досягається при плазмовій обробці без оплавлення (з нагрівом ≤ 1200 °C) при вихідній струк-

турі «мартенсит + вторинні карбіди». Найменш сприятливою є структура чавуну в литому стані із первородним аустенітом, який не перетворюється на мартенсит в умовах плазмового гартування, призводячи до утворення тріщин на поверхні.

2. Встановлено можливість суттєвого (на порядок) зменшення розмірів структурних складових легованих чавунів та ледебуритних сталей оплавленням поверхні плазмовим струменем, що приводить до нерівноважної кристалізації металу з формуванням дрібних дендритів аустеніту та евтектичних колоній із нанорозмірними волокнами карбідів. Додаткове подрібнення структури досягається при пост-плазмовій термообробці виділенням дисперсних (0,05-0,5 мкм) вторинних карбідів; це дестабілізує аустеніт до мартенситного перетворення та забезпечує різке (у 2-2,5 рази) підвищення твердості оплавленого шару.

3. Вперше показано можливість формування тонких (кілька десятків мікрометрів) чавуноподібних Fe-C(B)-(Cr,W,V,Si,Mn) захисних покриттів при імпульсно-плазмовому нанесенні із застосуванням катодів, виготовлених із легованих сплавів з карбідною евтектикою. Покриття утворюється на металевій поверхні шляхом надшвидкої $((2-4) \cdot 10^6 \text{ K/s})$ кристалізації перенесених плазмою мікрокрапельних продуктів ерозії катоду. Внаслідок ефекту «Solute-trapping» покриття набуває метастабільної безкарбідної структури, що складається із пересичених вуглецем та легуючими елементами $\gamma(\text{Fe})$ - та $\alpha(\text{Fe})$ -твердих розчинів.

4. Вперше досліджено механізм та визначено кінетику структуроутворення у чавуні з 28% Cr, синтезованому на металевій підложці у вигляді імпульсно-плазмового покриття. Показано, що в цьому випадку формування основної частини карбідної фази в чавуні відбувається при пост-плазмовій термічній обробці шляхом твердофазних реакцій розпаду пересичених γFe - та αFe -розчинів із реалізацією карбідних перетворень $\text{M}_3\text{C} \rightarrow \text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{M}_{23}\text{C}_6$. Встановлено, що при 950°C розпад має згасаючу кінетику і практично завершується впродовж двох годин витримки, забезпечуючи збіднення аустеніту та його перетворення на мартенсит при охолодженні.

5. Вперше встановлено, що в процесі плазмового перенесення відбувається насичення мікрокрапельних продуктів ерозії катоду ЕАПП вуглецем, який вивіль-

няється при сублімації речовини із стінок камери плазмового прискорювача при короткотривалому (0,5-1,0 мс) електричному розряді. Відповідно, вміст вуглецю та об'ємна частка карбідів в покритті збільшуються у 2-2,3 рази відносно матеріалу катоду.

6. Показано, що запропонований «гібридний» підхід у розробці абразивностійких чавунів дозволяє формувати багатофазну структуру із комплекснолегованими карбоборидами нестехіометричного складу $M_2(B,C)_5$, $M(C,B)$, $M_7(C,B)_3$, $M_3(C,B)$ у вигляді первинних включень та евтектик різної морфології. Дослідженням впливу бору (1,5-3,5 %) та вуглецю (0,3-1,1 %) на структуру й трибологічні властивості ливарного сплаву (%) Fe-5W-5Mo-5V-10Cr-2,5Ti показано, що збільшення їх вмісту сприяє переходу від евтектичного до заевтектичного типу структури та до трансформації типу евтектики відповідно до зміни її базового карбобориду у послідовності $M_2(B,C)_5 \rightarrow M_7(C,B)_3 \rightarrow M_3(C,B)$.

7. Вперше показано можливість кристалізації в мультикомпонентних борвміщуючих чавунах гексагонального борокарбиду $M_2(B,C)_5$ із вмістом W, Mo та V у сумарній кількості 45-61 %. Борокарбід має твердість 2400-2800 HV і кристалізується у вигляді первинних включень призматичної форми або евтектичних волокон інвертованої евтектики з морфологією «Chinese-script».

8. Встановлено, що комплексне введення W, Ti, Mo, V та Cr у кількості 2,5-10 % (кожного елемента) у Fe-C-B сплави призводить до формування карбоборидів $M_2(B,C)_5$ та $M(C,B)$ дуплексної («оболонка/ядро») будови, обумовленої суттєвою неоднорідністю в розподілі вольфраму в межах включень.

Практична цінність отриманих результатів.

1. Вперше запропоновано і використано електротермічний аксіальний плазмовий прискорювач для поверхневої модифікації чавунів та нанесення трибологічних чавунних покриттів на металеву поверхню (патент України на винахід № 114678).

2. Розроблено математичні моделі нагріву металевої поверхні при плазмовому модифікуванні та нанесенні імпульсно-плазмових покриттів, що дозволило оптимізувати режими напилення.

3. Запропоновано принцип чередування матеріалу катоду при імпульсно-плазмовому нанесенні, що забезпечує формування шаруватих зносостійких покриттів.

4. Розроблено конструкцію композитного катоду ЕАПП, що дозволяє отримувати зносостійкі імпульсно-плазмові покриття без необхідності проведення пост-плазмової термообробки (патент України на винахід № 119011).

5. Розроблено комбіновані (поверхнево-об'ємні) технології зміцнювальних обробок чавунів із застосуванням сталого плазмового струменя (або плазмових імпульсів) та пост-плазмової термічної обробки (патенти України на винахід № 114978, № 119082, № 121045).

6. На основі розробленої математичної моделі оптимізовано хімічний склад «гібридних» мультикомпонентних сплавів, призначених для використання в умовах абразивного зношування.

7. Результати дисертаційної роботи апробовано та впроваджено у виробництво на машинобудівних підприємствах України та Польщі, а також впроваджено в навчальний процес підготовки бакалаврів/магістрів за напрямками 132 «Матеріалознавство» та 163 «Біомедична інженерія» в ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет».

Ключові слова: легований чавун, плазмова обробка, лазерна обробка, покриття, модифікування, мікроструктура, експлуатаційні властивості.

ABSTRACT

Chabak Yu.G. Development of the scientific basis of enhancing the operational properties of alloyed cast irons by improving the chemical composition and applying highly concentrated energy sources for surface treatment. – Qualifying scientific work as the scientific report.

Thesis for the Doctor's degree of Engineering Sciences in the specialty 05.02.01 "Materials Science" (132 – Materials Science). – State Higher Educational Institution "Pryazovskyi State Technical University" of the Ministry of Education

and Science of Ukraine; Lviv Politechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine; Lviv, 2023.

The dissertation is dedicated to the solving of the relevant scientific and technical task of increasing the operational durability of metal products made of white alloyed cast iron and intended for use in conditions of severe abrasive and erosive wear. The realization of the research goal is achieved in the work by means of the optimization of the chemical composition of alloys and the application of surface strengthening technologies using highly concentrated energy sources.

The processes of modifying the structure and properties of different groups of alloyed cast irons (Cr-Mn-Ni-Mo-V, V-Mn-Ni, Cr-V-Mn-Ni) and ledeburite class steels (Cr-Mn-Si-Ni-V-B, Cr-Mn-Si-Mo-B, Cr-Mn-Si-Mo-V-B) during surface treatment with a fixed plasma jet are studied in the work. A mathematical model of plasma heating of a metal surface in contact with a plasma jet was built and processing modes for modification without melting and with melting of the surface were determined. The optimal mode of plasma heating and the type of the initial structure of the matrix of high-chromium (15% Cr) cast iron were established, which ensure the implementation of the structural mechanisms necessary to achieve the maximum modifying effect. It is shown that plasma surface melting leads to a significant (by an order of magnitude) refining of structural components (austenite dendrites, eutectic colonies, eutectic carbides), and the subsequent volumetric heat treatment promotes the precipitation of nanosized secondary carbides and ensures a sharp increase in surface hardness due to martensitic transformation of depleted austenite. The described structural changes during surface modification with a steady plasma jet ensure an increase in the abrasive and abrasive-erosion resistance of high-chromium and Cr-V cast irons, as well as steels of the ledeburite class by 20 %, 30 % and 50 %, respectively.

In the work, the processes of structure formation during pulsed plasma treatment (PPT) for the modification of cast irons/steels using an electrothermal axial plasma accelerator (EAPA) were investigated for the first time. A mathematical model of the temperature field in a metal body during interaction with a high-energy

plasma pulse has been developed; the heating parameters (temperature, heating speed) were analytically determined depending on the PPT mode. It was shown that the instantaneous rate of heating and subsequent cooling of the surface can reach $(2-4) \cdot 10^6$ K/s, and the depth of modification can reach 30 μm . The reliability of the model was confirmed by experiments on pulse-flame modification of steel 75Mn, gray cast iron ЧЧ-35 and high-chromium cast iron, during which an increase in the hardness of the alloys to 980-990 HV, 697-817 HV and 1000-1050 HV was recorded, respectively, with a corresponding increase in their adhesive and abrasive wear resistance by 18-100 % depending on the PPT regime.

The processes of forming pulse-plasma cast iron coatings with a composite structure of “carbides + matrix” during pulse-plasma deposition using EAPA were studied. A corresponding mathematical model of the formation of the coating by plasma transfer of the EAPA cathode’s erosion products, which are formed during a high-current discharge (due to the instantaneous release of up to 10 kJ of heat energy in the accelerator chamber) was developed. The two-stage nature of the high-speed evacuation of plasma formation products from the EAPP was revealed: in the first stage (~ 1 ms) high-temperature plasma gas flows out, in the second stage (after ~ 20 ms) microdroplet erosion products of electro-rods are injected. According to simulations, upon contact with the surface, the microdroplets take the form of an ultrathin disk with a thickness of ~ 10 μm , which crystallizes at a speed of $\sim 10^7$ K/s. For the first time, the fact of saturation of cathode erosion products with carbon atoms, which evaporate during discharge from the surface of the dielectric walls of the EAPP chamber and enter the plasma flow, was established. This leads to an almost two-fold increase in the volume fraction of carbides in the coating relative to the cathode material, and also contributes to an increase in the amount of residual austenite in the coating.

In the paper, for the first time, it is proposed to use alloyed irons and steels of the ledeburite class as the cathode of EAPP. These materials have a reduced melting temperature due to the presence of a low-melting structural component - carbide eutectic. This facilitates the melting of the cathode, which contributes to the rapid build-

up of the coating under repeated plasma pulses. Rapid crystallization ("freezing") of microdroplets on the metal surface leads to the formation of a relatively soft thermodynamically unbalanced structure in the coating, which consists of supersaturated γ Fe- and α Fe-solid solutions without large carbide inclusions. This structure is typical for coatings based on various alloys having carbide eutectic (28 % Cr cast iron, P18 steel, ledeburite steel 160Cr14Mn3Si3VNiB1). Achieving high hardness in coatings is achieved by post-plasma heat treatment (950 °C, 2 h), during which solid solutions decompose with the release of a large number of carbide inclusions (M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C , M_2C , M_3C) with subsequent transformation of depleted austenite to martensite. As a result, the hardness of the coating increases to 1200-1550 HV with a corresponding improvement in tribological properties: in abrasive wear - by 3.2 times, in adhesive wear - up to 1200 times. Alternation of the cathode material in the PPT process allows obtaining layered composite coatings with a gradient structure and complex alloyed carbide phases in transition (diffusion) zones, which provides an additional increase in wear resistance.

Post-plasma heat treatment may have a negative effect on the mechanical properties of the metal part on which pulse-plasma coating is applied. In order to eliminate the need for post-plasma heat treatment, it is proposed in the work the use of EAPA cathodes of the composite type, the components of which (refractory carbide inclusions and metal binder) have a large difference in melting temperature. Easy remelting of the binder allows for the use of lower discharge energy in EAPP, which prevents melting of carbides and ensures their transfer to the treated surface in its initial state. As a result of PPT, a wear-resistant carbide coating is immediately formed on the surface, which eliminates the need for post-plasma heat treatment. An example is the use of a sintered cathode "50% WC + 50% Al-bronze" with direct formation of a composite coating consisting of tungsten carbides and a bronze matrix. The coating has a 200-fold advantage in adhesive wear resistance compared to electrotechnical copper, which indicated its potential for increasing the durability of the surface of electrical tribocontacts. However, this coating has unsatisfactory abrasion resistance due to the low hardness of the bronze matrix (144-172 HV). Therefore, it was sug-

gested and implemented the design of the EAPA composite cathode for the formation of a hard and wear-resistant coating with the “carbide + martensite” structure. The steel body of the cathode is filled with a mixture of carbides and epoxy polymer. Due to the easy burnout of the epoxy binder, direct transfer of carbides in the unmelted state was ensured, resulting in a coating with a hard (500-1044 HV) mostly martensitic matrix. The martensitic coating was distinguished by the absence of cracks characteristic of coatings with an austenitic structure. Testing of a similar coating with 25 % carbides (WC+TiC mixture) showed its superiority over the reference (steel 45) in adhesive wear resistance by 4.4 times – when sliding against the hardened bearing steel and by 16 times – when sliding against SiC.

In the dissertation, for the first time, a complex technology of laser surface alloying of steels and cast irons (in remelting mode) with preliminary pulse-plasma deposition of an alloying coating of a given chemical composition and thickness was proposed and implemented. The technology was tested during the chemical-structural modifying the surface of gray cast iron, which made it possible to obtain a surface layer (thickness of 0.5-0.8 mm) with a W/Cu-enriched ledeburite structure and a hardness of 900-1000 HV. Modification provided a 15-fold increase in adhesive wear resistance compared to unmodified cast iron.

On the basis of the proposed "hybrid" concept of alloying, cast wear-resistant alloys of a new class – multi-component high boron cast iron – have been developed. Using the planning of a full factorial design 3^2 , the effect of boron (1.5-3.5 %) and carbon (0.3-1.1 %) on the structure and tribological properties of the alloy containing (%) 5W, 5 Mo, 5 V, 10 Cr, 2.5 Ti, 1 Si, 1 Mn, Fe – balance. It was established that a multiphase structure consisting (in various combinations) of highly hard (up to 2800 HV) complex alloyed carboborides $M_2(B,C)_5$, $M(C,B)$, $M_7(C,B)_3$ та $M_3(C,B)$ in the form of primary and eutectic inclusions (the latter are included in the eutectics of various morphological types: “Chinese-Script”, “Rosette-like”, Ledeburite and “Coarse-net”) and a metal matrix consisting of ferrite, austenite, pearlite and martensite in various combinations. The influence of C and B on the hardness of alloys and the volume fraction of carboboride phases, the morphology of the eutectic,

as well as the type of basic eutectic carboboride were studied. It was established by abrasive wear tests that multicomponent alloys with a eutectic structure consisting of with carboboride-based eutectics $M_2(B,C)_5$ and $M_7(C,B)_3$ (characteristic of the alloys with 1.5% B and 0.7-1.1% C) is optimal considering the abrasive wear resistance. In the quenched state, these alloys have 2-2.7-fold advantage in wear resistance over high-chromium cast iron.

The results of the research found practical application through the development and introduction into industrial production of technological solutions and parameters for the modification and deposition of composite cast-iron coatings using plasma heating.

The scientific novelty of the obtained results.

1. It is shown that the modifying effect of processing high-chromium cast iron with a steady plasma jet is determined by the maximum surface heating temperature, as well as the type of the initial (before processing) structure of the matrix. It was established that the maximum surface hardness (1000-1080 HV) is achieved during plasma treatment without melting (with heating ≤ 1200 °C) with the initial structure of "martensite + secondary carbides". The least favorable is the structure of a as-cast iron with primary austenite, which does not transform into martensite under plasma quenching conditions, leading to the formation of cracks on the surface.

2. The possibility of a significant (by an order of magnitude) reduction in the size of the structural components of alloyed cast irons and ledeburite steels by plasma melting of the surface, which leads to non-equilibrium crystallization with the formation of dispersed austenite dendrites and eutectic colonies with nanosized carbide fibers, has been established. Additional refinement of the structure is achieved during post-plasma heat treatment by the precipitation of small (0.05-0.5 μm) secondary carbides; this destabilizes austenite to martensitic transformation and provides a sharp increase in the hardness of the molten layer (from 350-400 HV to 850-900 HV).

3. For the first time, the possibility of forming thin (several tens of micrometers) cast iron-like Fe-C(B)-(Cr,W,V,Si,Mn) protective coatings during pulsed plasma deposition using cathodes made of alloyed alloys with carbide eutectic was shown.

The coating is formed on the metal surface by ultra-fast $((2-4) \cdot 10^6 \text{ K/s})$ crystallization of microdroplet products of cathode erosion carried by the plasma. As a result of the “Solute-trapping” effect, the coating acquires a metastable carbide-free structure consisting of $\gamma(\text{Fe})$ - and $\alpha(\text{Fe})$ -solid solutions enriched with carbon and alloying elements.

4. For the first time, the mechanism and kinetics of structure formation in 28 % Cr cast iron synthesized as a pulsed-plasma coating on a metal substrate were investigated. It is shown that in this case the majority of carbide phase forms in cast iron during post-plasma heat treatment via the solid-state decomposition of supersaturated γFe - and αFe -solid solutions through the carbide transformations $\text{M}_3\text{C} \rightarrow \text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{M}_{23}\text{C}_6$. It was found that at 950 °C, the decomposition has fading kinetics and it is practically completed within two hours of holding, ensuring the depletion of austenite and its transformation into martensite upon cooling.

5. It was established for the first time that in the process of plasma transfer microdroplet erosion products of the EAPP cathode are saturated with carbon, which is released during the sublimation of the substance of walls of the plasma accelerator chamber during a short-term (0.5-1.0 ms) electric discharge. Accordingly, the carbon content and volume fraction of carbides in the coating increase by 2-2.3 times relative to the cathode material.

6. It is shown that the proposed “hybrid” approach in the development of abrasion-resistant cast irons allows forming a multiphase structure with carboborides $\text{M}_2(\text{B,C})_5$, $\text{M}(\text{C,B})$, $\text{M}_7(\text{C,B})_3$, $\text{M}_3(\text{C,B})$ in the form of primary inclusions and eutectics of various morphologies. The study of the effect of boron (1.5-3.5 %) and carbon (0.3-1.1 %) on the structure and tribological properties of the cast alloy containing (%) Fe-5W-5Mo-5V-10Cr-2.5Ti showed that that the increase in their content contributes to the transition from the eutectic to the hyper-eutectic type of structure and to the transformation of the eutectic type in accordance with the change of its basic carboboride in the sequence of $\text{M}_2(\text{B,C})_5 \rightarrow \text{M}_7(\text{C,B})_3 \rightarrow \text{M}_3(\text{C,B})$.

7. For the first time, the possibility of crystallization of hexagonal borocarbide $\text{M}_2(\text{B,C})_5$ containing W, Mo and V in the total amount of 45-61% was shown in

multicomponent boron-containing cast irons. Borocarbide has a hardness of 2400-2800 HV and crystallizes in the form of primary prismatic inclusions or eutectic fibers of inverted eutectic of a “Chinese-script” morphology.

8. It was established that the complex introduction of W, Ti, Mo, V and Cr in the amount of 2.5-10% (each element) into Fe-C-B alloys leads to the formation of carboborides $M_2(B,C)_5$ and $M(C,B)$ of a duplex (“shell/core”) structure caused by significant heterogeneity in the tungsten distribution within the inclusions.

The practical significance of the obtained results.

1. For the first time, the use of an electrothermal axial plasma accelerator was proposed for the surface modification of cast irons and the deposition of tribological cast iron coatings on a metal surface (Ukraine patent for the invention No. 114678).

2. Mathematical models of metal surface heating during plasma modification and application of pulse plasma coatings have been developed.

3. A method of forming layered wear-resistant coatings by alternating the cathode material during pulse-plasma application is proposed.

4. The design of the composite cathode of EAPP was developed, which allows obtaining wear-resistant pulse-plasma coatings without the need for post-plasma heat treatment (Ukraine patent for the invention No. 119011).

5. The technologies of a combined (surface-volumetric) strengthening treatments of cast irons using a steady plasma jet (or plasma pulses) and post-plasma heat treatment have been developed (Ukrainian invention patents No. 114978, No. 119082, No. 121045).

6. Based on a full factorial design using, the chemical composition of “hybrid” multicomponent alloys was optimized focusing on maximizing the abrasive wear resistance.

7. The results of the dissertation work were tested and implemented in industrial production at machine-building enterprises of Ukraine and Poland, as well as they were introduced into the educational process of training bachelors/masters in the areas 132 “Materials Science” and 163 “Biomedical Engineering” at the State Technical University “Pryazovskyi State Technical University”.

Key words: alloyed cast iron, plasma treatment, laser treatment, coating, modification, microalloying, microstructure, properties.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові роботи, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Chabak Y., Petryshynets I.; Efremenko V.; Golinskyi M.; Shimizu K.; Zurnadzhy V., Sili I., Halfa H., Efremenko B., Puchy V. Investigations of abrasive wear behaviour of hybrid high-boron multi-component alloys: Effect of boron and carbon contents by the factorial design method. *Materials*. 2023. Vol. 16. P. 2530. **(Scopus, Q2)**.
2. Efremenko V. G., Chabak Yu. G., Shimizu K., Golinskyi M. A., Lekatou A. G., Petryshynets I., Efremenko B. V., Halfa H., Kusumoto K., Zurnadzhy V. I. The novel hybrid concept on designing advanced multi-component cast irons: Effect of boron and titanium (Thermodynamic modelling, microstructure and mechanical property evaluation). *Materials Characterization*. 2023. Vol. 197. P. 112691 **(Scopus, Q1)**.
3. Chabak Yu. G., Shimizu K., Efremenko V. G., Golinskyi M. A., Kusumoto K., Zurnadzhy V. I., Efremenko A. V. Microstructure and phase elemental distribution in high-boron multi-component cast irons. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2022. Vol. 29, no. 1. P. 78-87 **(Scopus, Q1)**.
4. Chabak Y., Efremenko V., Zurnadzhy V., Puchý V., Petryshynets I., Efremenko B., Fedun V., Shimizu K., Bogomol I., Kulyk V., Jakubéczyová D. Structural and tribological studies of “(TiC+WC)/Hardened steel” PMMC coating deposited by air pulsed plasma. *Metals*. 2022. Vol. 12. P. 218 **(Scopus, Q1)**.
5. Chabak Yu. G., Zurnadzhy V. I., Golinskyi M. A., Efremenko V. G., Zaichuk N. P., Petryshynets I., Shymchuk S. P. Current functional materials for wear resistant casting: from multicomponent cast irons to hybrid high-boron alloys, *Progress in Physics of Metals*. 2022. Vol.23, no. 4. P. 583-612 **(Scopus, Q1)**.

6. Efremenko V. G., Chabak Yu. G., Fedun V. I., Shimizu K., Pastukhova T. V., Petryshynets I., Zusin A. M., Kudinova E. V., Efremenko B. V. Formation mechanism, microstructural features and dry-sliding behaviour of “Bronze/WC carbide” composite synthesised by atmospheric pulsed-plasma deposition. *Vacuum*. 2021. Vol. 185. P. 110031 (**Scopus, Q1**)

7. Chabak Y., Efremenko V., Džupon M., Shimizu K., Fedun V., Wu K., Efremenko B., Petryshynets I., Pastukhova T. Evaluation of the microstructure, tribological characteristics, and crack behavior of a chromium carbide coating fabricated on gray cast iron by pulsed-plasma deposition. *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 12. P. 3400 (**Scopus, Q2**).

8. Chabak Yu. G., Efremenko V. G., Shimizu K., Lekatou A., Pastukhova T. V., Azarkhov A. Yu., Zurnadzhy V. I. Comparative analysis of the microstructural features of 28 wt.% Cr cast iron fabricated by pulsed plasma deposition and conventional casting. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2018. Vol. 27, no. 2. P. 379-388 (**Scopus, Q2**).

9. Efremenko V. G., Chabak Yu. G., Shimizu K., Lekatou A. G., Zurnadzhy V. I., Karantzalis A. E., Halfa H., Mazur V. A., Efremenko B. V. Structure refinement of high-Cr cast iron by plasma surface melting and post-heat treatment. *Materials & Design*. 2017. Vol. 126. P. 278-290 (**Scopus, Q1**).

10. Efremenko V. G., Shimizu K., Pastukhova T. V., Chabak Yu. G., Kusumoto K., Efremenko A. V. Effect of bulk heat treatment and plasma surface hardening on the microstructure and erosion wear resistance of complex-alloyed cast irons with spheroidal vanadium carbides. *Journal of Friction and Wear*. 2017. Vol. 38, no. 1. P. 58-64 (**Scopus, Q2**).

11. Efremenko V. G., Shimizu K., Pastukhova T. V., Chabak Yu. G., Kusumoto K., Efremenko A. V. Wear mechanism and chemical composition optimization of complex-alloyed cast iron with spheroidal vanadium carbide under conditions of abrasive erosion. *Journal of Friction and Wear*. 2017. Vol. 38, no. 2. P. 92-97 (**Scopus, Q2**).

12. Efremenko V. G., Chabak Yu. G., Lekatou A., Karantzalis A. E.,

Shimizu K., Fedun V. I., Azarkhov A. Yu., Efremenko A. V. Pulsed plasma deposition of Fe-C-Cr-W coating on high-Cr-cast iron: Effect of layered morphology and heat treatment on the microstructure and hardness. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 304. P. 293-305 (**Scopus, Q1**).

13. Chabak Yu. G., Golinskyi M. A., Efremenko V. G., Shimizu K., Halfa H., Zurnadzhy V. I., Efremenko B. V., Kovbasiuk T. M. Phase constituents modeling in hybrid multi-component high-boron alloy. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, no. 4, P. 714-719. (**Scopus, Q4**).

14. Chabak Yu. G., Fedun V. I., Efremenko V. G., Shimizu K., Petryshynets I., Zurnadzhy V. I., Dzherenova A. V. Effect of cathode material on microstructure status of the coating fabricated using an electro-thermal axial plasma accelerator. *Romanian Journal of Physics*. 2021. Vol. 66, no. 3-4. Article no. 501 (**Scopus, Q3**).

15. Chabak Yu. G., Efremenko V. G., Fedun V. I., Petryshynets I., Pastukhova T. V., Efremenko B. V., Kromka F., Tsvetkova E. V. Surface modification of grey cast iron by pulsed-plasma deposition and subsequent laser beam melting. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2021. Vol. 13, no. 2, 02030(7pp) (**Scopus, Q3**)

16. Efremenko B. V., Chabak Yu. G., Efremenko V. G., Fedun V. I., Pastukhova T. V., Halfa H. A., Azarkhov A. Yu., Vlasovets V. M. Kinetics of structure transformation in pulsed plasma high-Cr coating under post-heat treatment. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, no. 1. P. 117-124 (**Scopus, Q4**)

17. Chabak Yu. G., Pastukhova T. V., Efremenko V. G., Zurnadzhy V. I., Fedun V. I., Tsvetkova E. V., Dzherenova A. V. Pulsed plasma surface modification of grey cast iron. *Journal of Physical Studies*. 2020. Vol. 24, no. 2. 2501(8 p.) (**Scopus, Q4**)

18. Efremenko V. G., Chabak Yu. G., Shimizu K., Pastukhova T. V., Espallargas N., Fedun V. I., Zurnadzhy V. I. Structural and phase elemental distribution in pulsed plasma coating deposited with cemented carbide cathode. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, no. 3. 03039(6pp) (**Scopus, Q3**)

19. Efremenko V. G., Wu K. M., Shimizu K., Petryshynets I., Efremenko B. V., Halfa H., Chabak Yu. G., Malyshevskyi A. A., Zurnadzy V. I. Charakterisierung der mikrostruktur und elementzusammensetzung von gusseisen mit 15 Gew.-% Cr und 2 Gew.-% Mo mit bor-zusatz (Characterization of microstructure and phase elemental composition of 15 wt.% Cr – 2 wt.% Mo cast iron with boron addition). *Practical Metallography*. 2020. Vol. 57, Issue 10. P. 714-742 (**Scopus, Q4**)

20. Chabak Yu. G., Fedun V. I., Efremenko V. G., Pastukhova T. V., Efremenko B. V. Plasma coating formation by the deposition of cathode material eroded through high-current pulsed discharge. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2019. Vol. 5, no. 123. P. 167-174 (**Scopus, Q3**)

21. Chabak Yu. G. Microstructural features and tribological behaviour of low-alloyed steel modified by high-energy plasma pulse. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, no. 4. 04010(5pp) (**Scopus, Q3**)

22. Efremenko V. G., Chabak Yu. G., Karantzalis A. E., Lekatou A., Vakulenko I. A., Mazur V. A., Fedun V. I. Plasma case hardening of wear-resistant high-chromium cast iron. *Strength of Materials*. 2017. Vol. 49, Issue 3. P.446-452 (**Scopus, Q3**)

23. Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Ефременко В. Г., Шимидзу К., Чейлях А. П., Зурнаджи В. И. Особенности формирования микроструктуры, элементного и фазового составов и свойств стали 170X14Г3С3Н1ФР1 в условиях литья и импульсно-плазменного напыления. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2017. Вып. 39. С. 491-505 (**Scopus, Q3**)

24. Chabak Yu. G., Fedun V. I., Pastukhova T. V., Zurnadzhy V. I., Berezhnyy S. P., Efremenko V. G. Modification of steel surface by pulsed plasma heating. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2017. Vol. 110, no. 4. P. 97-102 (**Scopus, Q3**)

25. Chabak Y. G., Fedun V. I., Shimizu K., Efremenko V. G., Zurnadzhy V. I. Phase-structural composition of coating obtained by pulsed plasma treatment using eroded cathode of T1 high speed steel. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2016. Vol. 104, no. 4. P. 100-106 (**Scopus, Q3**).

26. Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Зайчук Н. П., Ефременко Б. В., Ефременко В. Г. Структура литой стали износостойкой стали с высоким содержанием бора. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. 2019. Вип. № 66. С. 367-372.

27. Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Ефременко В. Г., Вакуленко И. А., Волосенко И. А. Композиционное импульсно-плазменное покрытие «Сталь Р18/чугун 230Х28Г3». *Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету транспорту*. 2017. Вип. 3 (69). С.102-111.

28. Чабак Ю. Г., Зурнаджи В. И., Зайчук Н. П., Пастухова Т. В., Ефременко В. Г. Абразивная износостойкость импульсно-плазменных покрытий, содержащих карбиды вольфрама и хрома. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. 2017. Вип. 58. С. 308-314.

29. Ефременко В. Г., Чабак Ю. Г., Зайчук Н. П., Федун В. И. Абразивная износостойкость белого легированного чугуна, подвергнутого поверхностной плазменной закалке. *Наукові нотатки Луцького національного технічного університету*. 2016. Вып. 54. С.120-124.

30. Ефременко В. Г., Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Зурнаджи В. И., Мазур В. А., Цветкова Е. В. Микроструктура хромо-ванадистого чугуна, формирующаяся при плазменной обработке поверхности и последующей термической обработке. *Вісник Приазовського державного технічного університету*. 2016. Вип. 33. С. 50-58.

31. Чабак Ю. Г., Федун В. И., Ефременко Б. В., Зурнаджи В. И., Джеренова А. В., Волосенко И. А. Влияние материала катода и редимов импульсно-плазменной обабетки на микроструктуру и микротвердость поверхности высокохромистого чугуна. *Вісник Приазовського державного технічного університету*. 2016. Вип. 32. С. 72-79.

32. Чабак Ю. Г. Використання металокерамічного твердого сплаву для імпульсно-плазмового нанесення зносостійких покриттів. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2017. Вип. 2. С. 58-61.

33. Чабак Ю. Г., Федун В. И., Ефременко Б. В., Зусин А. М., Джеренова А. В. Влияние пост-термообработки на микроструктуру и микротвердость пла-

зменного Fe-C-Mn-Cr-W-V покриття. *Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки.* 2017. Вып. 34. С. 46-53.

34. Чабак Ю. Г. Влияние плазменной обработки на состояние упрочняющих фаз в Cr-Mn-Ni-Si-B стали ледебуритного класса. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* 2016. № 1. С. 24-27.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

35. Chabak Yu., Zurnadgy V., Pastukhova T., Efremenko V. Carbides coatings deposited by new pulsed plasma technique. *Journal of Material Science and Engineering*, 2017, vol. 6, is.4, P. 34. (Proceedings of 3d Int. Conference and Expo on Ceramics and Composite Materials, June 26-27, Madrid, Spain). ISSN: 2169-0022

36. Shimizu K., Chabak Yu.G., Golinskyi M.A., Kusumoto K., Efremenko B.V., Zurnadzhy V.I., Efremenko V.G. Primary carboboride in hybrid (C/B)multi-component cast irons: morphology, microhardness and elemental composition. *The 12th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron.* 9-12 November 2021, Muroran city in Hokkaido, Japan

37. Чабак Ю. Г., Федун В. І., Зурнаджи В. І., Єфременко В. Г. Про використання металокерамічних твердих сплавів в якості катода при імпульсно-плазмовому нанесенні трибологічних покриттів. *Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 7* : матеріали Міжнародної науково-технічної конференції, 30 листопада - 2 грудня 2017 р. Київ.

38. Чабак Ю. Г., Федун В. І., Пастухова Т. В., Єфременко В. Г. Умови формування плазмового покриття при імпульсному розряді. *Нові сталі та сплави і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів* : матеріали Міжнародної наукової конференції, 08-10 жовтня 2019 р.. Запоріжжя. С. 164.

39. Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Зурнаджи В. І., Федун В. І., Єфременко В. Г., Джеренова А. В., Цветкова О. В. Імпульсно-плазмово модифікування сірого чавуну. *Матеріали для роботи в екстремальних умовах-10* : матеріали Міжнародної науково-технічної конференції, 10-11 грудня, 2020 р. Київ. С. 164.

40. Chabak Yu. G., Efremenko B. V., Zurnadzhy V. I., Fedun V. I.,

Dzherenova A. V., Efremenko V. G. Effect of cathode material on pulse-plasma coating structure and cracking behavior. *Проблеми та перспективи розвитку залізного транспорту* : матеріали 81-ї Міжнародної науково-практичної конференції, 22-23 квітня 2021 р. Дніпро. С. 243.

41. Chabak Yu. G., Golinskyi M. A., Zurnadzy V. I., Efremenko B. V., Efremenko V. G. Modelling of crystallization of multi-component high-boron alloy. *Нові сталі та сплави і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів* : матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції, 08-09 листопада 2022 р. Запоріжжя. С. 141.

42. Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Федун В. И., Булавка А. А. Микроструктура и износостойкость стали 75Г, модифицированной плазменным импульсом. *Проблеми довговічності матеріалів, покриттів та конструкцій* : матеріали V-ої Міжнародної інтернет-конференції, 1-2 грудня 2017 р. Вінниця. С. 16.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

43. Спосіб імпульсно-плазмової обробки металеві поверхні : патент 114678 Україна : С23С 14/22, С23С 14/34, С23С 14/56, С23С 4/06, H01J 37/317. № u 2016 02566 ; Єфременко В. Г., Чабак Ю. Г., Федун В. І., Єфременко Б. В., Волосенко І. А. заяв. 16.03.2016 ; опубл. 10.07.2017, Бюл. № 13. 3 с.

44. Спосіб поверхневої плазмової модифікації високолегованих чавунів : патент 114978 Україна : С21D 1/06, С21D 1/09, С21D 1/78, С21D 9/28. № а 2016 03504 ; Єфременко В. Г., Чабак Ю. Г., Федун В. І., Зурнаджі В. І., Білозерцева Н. М. заяв від 04.04.2016 ; опубл. 28.08.2017, Бюл. № 16. 4 с.

45. Спосіб комбінованої обробки металеві поверхні : патент 119082 Україна : С23С 14/48, С23С 4/10, С23С 4/134, С23С 14/56. № u 2017 05646 ; Чабак Ю. Г., Єфременко В. Г., Пастухова Т. В., Федун В. І., Зурнаджі В. І. заяв. від 07.06.2017 ; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8. 4 с.

46. Аксіальний електрод для імпульсно-плазмового нанесення покриття : патент 119011 Україна : H05H 1/34, H05H 1/54, С23С 16/513, С23С 16/515. № u 2017 10850 ; Чабак Ю. Г., Єфременко В. Г., Зурнаджі В. І., Федун В. І., Па-

стухова Т. В. заяв. від 06.11.2017; опубл. 10.04.2019, Бюл. № 7. 4 с.

47. Спосіб імпульсно-плазмової обробки металевої поверхні : патент 121045 Україна : C23C 16/513, C23C 16/515, H05H 1/34, C23C 16/32, B22F 9/14. № а 2017 10851 ; Єфременко В. Г.; Чабак Ю. Г.; Пастухова Т. В.; Федун В. І.; Зурнаджі В. І.; Єфременко Б. В. заяв. від 06.11.2017 ; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6. 4с.

48. Vasily Efremenko, Oleksandr Cheiliakh, Oleksandr Azarkhov, Bohdan Efremenko, Yuliia Chabak, Vadym Zurnadzhy. State-of-the-art and innovative approaches in biomaterials and surface treatments for artificial implants. In Teaching and Subjects on Bio-Medical Engineering. Approaches and Experiences from the BIOART-project. Ed. by Peter Arras and David Luengo. Acco cv, Leuven (Belgium), 2021, pp. 301-342.

49. Єфременко Б. В., Білик О. Г., Єфременко В. Г., Чабак Ю. Г., Чігарьов В. В. Структуроутворення в Fe-Cr-Ni-C покриттях, призначених для експлуатації в умовах абразивного та абразивно-ерозійного зношування. Монографія. Маріуполь: ПДТУ. 2020. 235 с. ISBN 978-966-604-241-8

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень і скорочень.....	30
Вступ	31
Розділ 1. Сучасні методи поверхневої термічної обробки легованих чавунів та сталей ледебуритного класу та вдосконалення їх хімічного складу...	39
1.1. Технології поверхневої зміцнювальної обробки ливарних сплавів триботехнічного призначення на Fe-C основі.....	39
1.2. Перспективні напрямки розробки легованих зносостійких чавунів	59
Висновки до розділу.....	64
Розділ 2. Матеріали та методи досліджень	65
2.1. Матеріали досліджень	65
2.2. Методика дослідження	66
2.3. Обладнання для зміцнювальної обробки поверхні.....	70
2.3.1. Конструкція та принцип роботи плазмотрону непрямої дії.....	70
2.3.2. Конструкція та принцип роботи електротермічного аксіального плазмового прискорювача.....	72
2.3.3. Обладнання для лазерної обробки.....	73
2.4. Математичні та комп'ютерно-інтегровані методи.....	73
Розділ 3. Поверхнєве модифікування легованих чавунів сталим плазмовим струменем.....	78
3.1. Математична модель нагріву поверхні плазмовим струменем.....	78
3.2. Модифікування високохромистого чавуну плазмовим струменем в залежності від типу вихідної структури.....	82
3.2.1. Вплив режиму ПО на структурно-фазовий стан та мікротвердість чавуну 270X15Г2НМФТ.....	82
3.2.1.1. Плазмова обробка чавуну в литому стані	86
3.2.1.2. Плазмова обробка чавуну в стані «НВ».....	88
3.2.1.3. Плазмова обробка чавуну в стані «ВВ».....	97

3.2.1.4. Вплив пост-термообробки на структуру оплавленого шару чавуну.....	97
3.2.1.5. Аналіз впливу ПО на твердість високохромистого чавуну.....	98
3.2.2. Абразивна зносостійкість чавуну 270X15Г2НМФТ, підданого плазмової обробці по різних режимам.....	102
3.3. Плазмова обробка чавунів зі сфероїдальними карбідами ванадію...	105
3.4. Плазмове модифікування Cr-V-B-Si сталей ледебуритного класу.....	123
3.4.1. Структура сталі 170X14Г3С3Н1ФР1 в литому стані.....	123
3.4.2. Структура сталі 160X11Г6С2ФМР в литому стані.....	125
3.4.3. Структура сталі 160X9Г9С3МР в литому стані.....	125
3.4.4. Вплив гартування на мікроструктуру та твердість сталей	127
3.4.5. Вплив плазмової обробки на мікроструктуру, твердість та абразивну зносостійкість ледебуритних сталей.....	129
Висновки до розділу	136
Розділ 4. Застосування імпульсно-плазмової обробки для модифікації металевих поверхонь.....	138
4.1. Моделювання нагріву металевої поверхні плазмовим імпульсом, генерованим в електротермічному аксіальному плазмовому генераторі.....	138
4.2. Зміна мікроструктури та властивостей сталевих та чавунних поверхонь імпульсно-плазмовим модифікуванням	145
4.2.1. Модифікування поверхні сталі 75Г.....	145
4.2.2. Імпульсно-плазмове модифікування поверхні сірого чавуну	151
4.2.3. Імпульсно-плазмове модифікування поверхні високохромистого чавуну	155
4.2.4. Трибологічні характеристики сплавів після імпульсно-плазмового модифікування поверхні.....	162
Висновки до розділу	167
Розділ 5. Застосування імпульсно-плазмової обробки для нанесення зносостійких чавуноподібних покриттів «Матриця+Карбіди».....	169
5.1. Модель формування імпульсно-плазмового покриття з викори-	169

станням ЕАПП.....	
5.2. Нанесення зносостійких покриттів композитного типу з використанням монолітних катодів, виготовлених із легованого чавуну та сталей ледебуритного класу.....	182
5.2.1. Покриття, отримане з використанням чавунного катода 230Х28ГЗ.....	182
5.2.2. Покриття, отримане з використанням сталі ледебуритного класу Р18	191
5.2.3. Нанесення шаруватих покриттів з використанням монолітних катодів.....	196
5.2.3.1. Двошарове покриття	196
5.2.3.2. Багатошарове покриття	199
5.2.4. Зносостійкість моно- та багатошарових покриттів.....	210
5.3. Нанесення зносостійких покриттів з використанням катодів композитної конструкції.....	223
5.3.1. Структура і фазовий хімічний склад імпульсно-плазмового покриття, отриманого з використанням твердосплавного катода	224
5.3.2. Механізм утворення, мікроструктура та трибологічні властивості композиту «Карбід WC + Бронза», синтезованого на чавунній поверхні імпульсно-плазмовою обробкою	231
5.3.3. Конструкція катода, особливості мікроструктури та трибологічні властивості композитного покриття «Карбіди WC/TiC + Мартенситна матриця»	245
5.4. Комплексне модифікування поверхні сірого чавуну послідовним імпульсно-плазмовим нанесенням покриття та лазерним оплавленням.....	260
Висновки до розділу	268
Розділ 6. Розробка хімічного складу та дослідження структури й властивостей мультикомпонентних гібридних сплавів трибологічного призначення.	272
6.1. Вплив мікролегування бором на структуру та твердість хром-молібденового чавуну	272

	28
6.2. «Гібридна» концепція розробки зносостійких легованих сплавів	281
6.3. Термодинамічне моделювання процесу кристалізації гібридних сплавів	283
6.3.1. Кристалізація сплаву 0,7С-2,5В.....	285
6.3.2. Кристалізація в сплавах, що вміщують 1,1 % С.....	288
6.4. Структура гібридних мультикомпонентних сплавів в литому стані....	294
6.5. Твердість, мікротвердість та результати рентгноструктурних досліджень гібридних сплавів	301
6.6. Міжфазовий розподіл хімічних елементів в гібридних сплавах.....	304
6.7. Вплив вуглецю та бору на фазово-структурний стан експериментальних сплавів	316
6.8. Вплив вуглецю та бору на абразивну зносостійкість сплавів	327
6.9. Моделювання впливу вуглецю та бору на абразивну зносостійкість сплавів	331
Висновки до розділу	342
Розділ 7. Технологічні схеми та параметри процесів поверхневої та об'ємно-поверхневої зміцнювальної обробки легованих білих чавунів та сталей ледебуритного класу з використанням плазмового нагріву	345
7.1. Доцільність застосування плазмової обробки для підвищення зносостійкості чавунів і сталей.....	345
7.2. Схеми і параметри технологічних процесів зміцнювальної обробки легованих чавунів та сталей ледебуритного класу з використанням сталого плазмового струменю.....	348
7.3. Параметри технологічних процесів зміцнювальної обробки з використанням електротермічного плазмового прискорювача.....	350
Висновки до розділу.....	354
Висновки.....	355
Список використаних джерел	358
Додатки.....	382
Додаток А.....	383

	29
Додаток Б	386
Додаток В	389
Додаток Г	392
Додаток Д	395
Додаток Ж	396
Додаток К	397
Додаток Л	398
Додаток М	399
Додаток Н	401
Додаток П.....	402
Додаток Р	403

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ВХЧ	високохромистий чавун
ЕДА	енергодисперсійний аналіз
ПО	плазмова обробка
ІПО	імпульсно-плазмова обробка
BSE	режим електронномікроскопічного дослідження у відбитих електронах (Back Scattered Electrons)
ЕАПП	електротермічний аксіальний плазмовий прискорювач
$A_{\text{зал}}$	залишковий аустеніт
ПІТО	пост-плазмова термічна обробка
ДСК	диференційна сканувальна калориметрія
T	температура
M_s	температура початку мартенситного перетворення
ДМП	деформаційне мартенситне перетворення
V_F	об'ємна частка (Volume Fraction) включень
WR	швидкість зношування (Wear Rate)
T_s	початкова температура кристалізації
«Л»	зразки у литому стані
«НВ»	зразки у стані гартування та низького відпуску
«ВВ»	зразки у стані гартування та високого відпуску
FD	дрібні дендрити (Fine Dendrites)
CD	крупні дендрити (Coarse Dendrites)
Е	евтектика
ВК	вторинні карбіди
ЗТВ	зона термічного впливу
Δm	втрата маси
SCI	чавуни зі сфероїдальними карбідами ванадію (Spheroidal Carbides Cast Irons)
E	коефіцієнт відносної зносостійкості
IB	інтенсивність виділення карбідів
τ	тривалості витримки
CS	евтектика «Chinese-script»

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми досліджень. Дисертація спрямована на підвищення комплексу експлуатаційних властивостей білих легованих чавунів, які широко використовуються в різних сферах промисловості як матеріал триботехнічного призначення, що має високий опір абразивному, абразивно-корозійному та ерозійному зношуванню. Ці сплави вміщують значну кількість легуючих елементів і мають високу вартість, отже їх використання має бути економічно обґрунтованим. Для досягнення максимальної ефективності необхідно підвищувати експлуатаційну довговічність та надійність чавунів шляхом оптимізації хімічного складу, структури та застосування зміцнювальних технологій. Одним із найбільш перспективних підходів в цьому напрямку є модифікація структури шляхом фазово-структурних перетворень в твердому і рідкому станах, а також нанесення захисних покриттів й поверхневого легування із застосуванням висококонцентрованих джерел енергії (сталій плазмовий струмінь, високоенергетичні плазмові імпульси, лазерний промінь). Дотепер перераховані методи інженерії поверхні дуже обмежено застосовувались для зміцнювальної обробки легованих чавунів, що зумовлює відсутність необхідних наукових напрацювань та реальних технологічних рішень в цьому напрямі. З урахуванням викладеного, дисертація має наукову й практичну цінність, а її результати є актуальними для підприємств різних галузей вітчизняної промисловості (гірничо-переробна, металургійна, цементна, тощо), деталі й обладнання яких працюють в умовах інтенсивного зношування і потребують частой заміни.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана у відповідності до тематики науково-дослідних робіт кафедри фізики ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет» та вміщує результати держбюджетних науково-дослідних робіт, що фінансувались МОНУ, в яких дисертант являвся керівником, або виконавцем НДР: «Отримання імпульсно-плазмових композиційних покриттів із підвищеними експлуатаційними власти-

востями на основі високолегованих Fe-C сплавів» (№ держреєстрації 0116U005479, 2016-2018 рр.), «Створення функціональних покриттів на основі карбідів і карбоборидів елементів IV-VI груп застосуванням високоенергетичних плазмових імпульсів» (№ держреєстрації 0119U1000080, 2019-2021 рр.), «Розробка гібридних мультикомпонентних сплавів триботехнічного призначення та технології їх структурного модифікування застосуванням висококонцентрованих джерел енергії» (№ держреєстрації 0122U00035, 2022-2023 рр.), «Підвищення трибологічних властивостей легованих чавунів та сталей ледебуритного класу поверхневим модифікуванням з використанням плазмової обробки» (№ держреєстрації 0117U002270, 2015-2017 рр.). В дисертації також використані результати наукового проекту «Отримання мультикомпонентних градієнтних покриттів і модифікованих шарів на легованих інструментальних сталях та білих чавунах обробкою високоенергетичним імпульсно-плазмовим розрядом» (№ держреєстрації 0117U001793, 2017 р.), який здобувач виконав одноосібно за грантом Президента України для молодих вчених.

Мета та завдання дослідження. Метою роботи є подальше підвищення комплексу експлуатаційних властивостей сплавів триботехнічного призначення, а саме легованих чавунів та сталей ледебуритного класу, шляхом вдосконалення їх хімічного складу та модифікацією структури комплексною термічною обробкою із використанням висококонцентрованих джерел енергії (плазмовий струмінь, лазерний промінь).

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно було вирішити такі наукові та практичні завдання:

- визначити доцільність застосування сталого плазмового струменю та високоенергетичних плазмових імпульсів для зміцнювального модифікування поверхні легованих зносостійких чавунів, а також синтезування чавуноподібних захисних покриттів композитного типу, визначити оптимальні параметри обробки;
- встановити механізм та кінетику фазово-структурних перетворень в легованих чавунів та сталей ледебуритного класу при поверхневих обробках із застосуванням висококонцентрованих джерел енергії;

- вивчити взаємозв'язок між структурою та властивостями модифікованих шарів легованих чавунів та імпульсно-плазмових чавуноподібних покриттів трибологічного призначення;

- розробити режими поверхневої та комбінованої (поверхнево-об'ємної) модифікації досліджених сплавів;

- вдосконалити хімічний склад білих зносостійких чавунів на основі мультикомпонетного легування та використання підвищеного вмісту бору;

- за результатами досліджень розробити та впровадити рекомендації з технологічного процесу зміцнювальної обробки металовиробів для експлуатації в умовах інтенсивного абразивного та ерозійного зношування.

Об'єкт дослідження – Високолеговані сплави на залізо-вуглецевій основі триботехнічного призначення.

Предмет дослідження – Вплив хімічного складу та режимів фазово-структурної модифікації з використанням плазмового та лазерного нагріву на структуру, механічні та трибологічні властивості чавунів та сталей з високим вмістом карбідоутворюючих елементів.

Методи дослідження. У роботі використані оптична та електронна сканувальна мікроскопія; енерго-дисперсійний, рентгеноструктурний та термічний методи аналізу; трибологічні випробування за схемами абразивного, ерозійного та адгезійного зношування; вимірювання твердості та мікротвердості; методи планування факторного експерименту; методи математичної статистики та регресійний аналіз; термодинамічне моделювання з використанням комп'ютерної програми «Thermo-Calc[®]».

Наукова новизна результатів роботи полягає в розвитку теорії управління структурою та властивостями високолегованих чавунів та сталей ледебуритного класу шляхом отримання нових даних стосовно оптимізації хімічного складу та модифікування структури комбінованими термічними впливами із застосуванням висококонцентрованих джерел енергії. Зокрема:

1. Показано, що модифікувальний ефект від обробки високохромистого чавуну сталим плазмовим струменем визначається максимальною температурою

нагріву поверхні, а також типом вихідної (перед обробкою) структури матриці. Встановлено, що максимальна твердість поверхні (1000-1080 HV) досягається при плазмовій обробці без оплавлення (з нагрівом ≤ 1200 °C) при вихідній структурі «мартенсит + вторинні карбіди». Найменш сприятливою є структура чавуну в литому стані із первородним аустенітом, який не перетворюється на мартенсит в умовах плазмового гартування, призводячи до утворення тріщин на поверхні.

2. Встановлено можливість суттєвого (на порядок) зменшення розмірів структурних складових легованих чавунів та ледебуритних сталей оплавленням поверхні плазмовим струменем, що приводить до нерівноважної кристалізації металу з формуванням дрібних дендритів аустеніту та евтектичних колоній із нанорозмірними волокнами карбідів. Додаткове подрібнення структури досягається при пост-плазмовій термообробці виділенням дисперсних (0,05-0,5 мкм) вторинних карбідів; це дестабілізує аустеніт до мартенситного перетворення та забезпечує різке (у 2-2,5 рази) підвищення твердості оплавленого шару.

3. Вперше показано можливість формування тонких (кілька десятків мікрометрів) чавуноподібних Fe-C(B)-(Cr,W,V,Si,Mn) захисних покриттів при імпульсно-плазмовому нанесенні із застосуванням катодів, виготовлених із легованих сплавів з карбідною евтектикою. Покриття утворюється на металевій поверхні шляхом надшвидкої ($(2-4) \cdot 10^6$ K/c) кристалізації перенесених плазмою мікрокрапельних продуктів ерозії катоду. Внаслідок ефекту «Solute-trapping» покриття набуває метастабільної безкарбідної структури, що складається із пересичених вуглецем та легуючими елементами $\gamma(\text{Fe})$ - та $\alpha(\text{Fe})$ -твердих розчинів.

4. Вперше досліджено механізм та визначено кінетику структуроутворення у чавуні з 28% Cr, синтезованому на металевій підложці у вигляді імпульсно-плазмового покриття. Показано, що в цьому випадку формування основної частини карбідної фази в чавуні відбувається при пост-плазмовій термічній обробці шляхом твердофазних реакцій розпаду пересичених γFe - та αFe -розчинів із реалізацією карбідних перетворень $\text{M}_3\text{C} \rightarrow \text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{M}_{23}\text{C}_6$. Встановлено, що при 950 °C розпад має згасаючу кінетику і практично завершується впродовж двох годин витримки, забезпечуючи збіднення аустеніту та його перетворення на мар-

тенсит при охолодженні.

5. Вперше встановлено, що в процесі плазмового перенесення відбувається насичення мікрокрапельних продуктів ерозії катоду ЕАПП вуглецем, який вивільняється при сублімації речовини із стінок камери плазмового прискорювача при короткотривалому (0,5-1,0 мс) електричному розряді. Відповідно, вміст вуглецю та об'ємна частка карбідів в покритті збільшуються у 2-2,3 рази відносно матеріалу катоду.

6. Показано, що запропонований «гібридний» підхід у розробці абразивностійких чавунів дозволяє формувати багатофазну структуру із комплекснолегованими карбоборидами нестехіометричного складу $M_2(B,C)_5$, $M(C,B)$, $M_7(C,B)_3$, $M_3(C,B)$ у вигляді первинних включень та евтектик різної морфології. Дослідженням впливу бору (1,5-3,5 %) та вуглецю (0,3-1,1 %) на структуру й трибологічні властивості ливарного сплаву (%) Fe-5W-5Mo-5V-10Cr-2,5Ti показано, що збільшення їх вмісту сприяє переходу від евтектичного до заевтектичного типу структури та до трансформації типу евтектики відповідно до зміни її базового карбобориду у послідовності $M_2(B,C)_5 \rightarrow M_7(C,B)_3 \rightarrow M_3(C,B)$.

7. Вперше показано можливість кристалізації в мультикомпонентних борвміщуючих чавунах гексагонального борокарбиду $M_2(B,C)_5$ із вмістом W, Mo та V у сумарній кількості 45-61 %. Борокарбід має твердість 2400-2800 HV і кристалізується у вигляді первинних включень призматичної форми або евтектичних волокон інвертованої евтектики з морфологією «Chinese-script».

8. Встановлено, що комплексне введення W, Ti, Mo, V та Cr у кількості 2,5-10 % (кожного елементу) у Fe-C-B сплави призводить до формування карбоборидів $M_2(B,C)_5$ та $M(C,B)$ дуплексної («оболонка/ядро») будови, обумовленої суттєвою неоднорідністю в розподілі вольфраму в межах включень.

Практична цінність отриманих результатів.

1. Вперше запропоновано і використано електротермічний аксіальний плазмовий прискорювач для поверхневого модифікування чавунів та нанесення трибологічних чавунних покриттів на металеву поверхню (патент України на винахід № 114678).

2. Розроблено математичні моделі нагріву металевої поверхні при плазмовому модифікуванні та нанесенні імпульсно-плазмових покриттів, що дозволило оптимізувати режими напилення.

3. Запропоновано принцип чередування матеріалу катоду при імпульсно-плазмовому нанесенні, що забезпечує формування шаруватих зносостійких покриттів.

4. Розроблено конструкцію композитного катоду ЕАПП, що дозволяє отримувати зносостійкі імпульсно-плазмові покриття без необхідності проведення пост-плазмової термообробки (патент України на винахід № 119011).

5. Розроблено комбіновані (поверхнево-об'ємні) технології зміцнювальних обробок чавунів із застосуванням сталого плазмового струменя (або плазмових імпульсів) та пост-плазмової термічної обробки (патенти України на винахід № 114978, № 119082, № 121045).

6. На основі розробленої математичної моделі оптимізовано хімічний склад «гібридних» мультикомпонентних сплавів, призначених для використання в умовах абразивного зношування.

7. Результати дисертаційної роботи апробовано та впроваджено у виробництво на машинобудівних підприємствах України та Польщі, а також впроваджено в навчальний процес підготовки бакалаврів/магістрів за напрямками 132 «Матеріалознавство» та 163 «Біомедичні інженерія» в ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет».

Особистий внесок здобувача. Всі положення та результати, які виносяться на захист, сформульовані і отримані автором самостійно. Здобувачу належать планування та проведення досліджень, аналіз результатів експериментів. Постановка задач, обговорення структури роботи та отриманих результатів виконані спільно з науковим консультантом і співавторами статей. При проведенні досліджень, результати яких опубліковано у співавторстві, автору належать: опис фазово-структурного стану та міжфазного розподілу легуючих елементів в сплавах або покриттях) [2-4, 6-10, 12, 17-19, 22, 23, 25-28, 33, 36, 42]; визначення та опис механічних та трибологічних характеристик сплавів та покриттів [1, 7, 10, 21, 28,

29, 31]; способи модифікування структури та поверхневого легування чавунів та сталей [9, 10, 15, 39]; спосіб нанесення покриттів [8, 12, 35]; хімічний склад та конструкція катоду ЕАПП [4, 6, 7, 18, 25, 37, 43, 46, 47]; дослідження та опис впливу матеріалу катоду ЕАПП на характеристики імпульсно-плазмового покриття [14, 40]; розробка та аналіз математичних моделей нагріву поверхні при імпульсно-плазмовому модифікуванні [20, 24, 38]; аналіз результатів термодинамічного моделювання кристалізації сплавів [2, 13, 41]; застосування пост-плазмової термічної обробки [30, 33, 45]; режим попередньої термообробки чавуну перед плазмовим модифікуванням [44]; реалізація повного факторного експерименту та аналіз його результатів [1]; «гібридна» концепція легування зносостійких ливарних сплавів [2, 19]; дослідження та опис механізму зношування поверхні сплавів [1, 11]; дослідження та опис кінетики структуроутворення в високохромистому покритті при термічній пост-обробці [16]; аналіз сучасних напрямків в розробці сплавів триботехнічного призначення та плазмових технологій для модифікування металевих поверхонь [5, 48, 49].

Апробація матеріалів дисертації. Наукові положення і результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на міжнародних наукових конференціях та симпозіумах: «Surfaces, Interfaces and Coating Technologies 2023 / PlasmaTech 2023 / Tribology 2023» Joint Conferences (Lisbon, Portugal, 2023), «Матеріали для екстремальних умов роботи» (Київ, (2017-2021), «Проблеми й перспективи розвитку залізничного транспорту», (Дніпро, 2017-2021), «Університетська наука» (Маріуполь, 2016-2023), «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (Київ, 2019), «International Conference for Young Professionals in Physics and Technology» (Kharkiv, 2021), «Science and Processing of Cast Irons» (SPCI-XII) (Muroran, Japan, 2021), «Ceramics and Composite Materials» (Madrid, Spain, 2017), «Перспективні технології, матеріали і обладнання у ливарному виробництві» (Краматорськ, 2017), «Нові сталі та сплави і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів» (Запоріжжя, 2021, 2022), «Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах» (Запоріжжя, 2021), «Проблеми довговічності ма-

теріалів, покриттів та конструкцій» (Вінниця, 2017).

Публікації. Результати дисертації опубліковані в 49 наукових роботах, в тому числі в 25 статтях в зарубіжних журналах, включених до НБД Scopus (із них 12 статей у журналах з Q1 та Q2), 9 статтях в спеціалізованих фахових виданнях категорії Б, 5 патентах на винахід, 8 тезах доповідей на конференціях та 2 монографіях.

Обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг становить 410 сторінок, у тому числі 326 сторінок основного тексту, 21 таблиц, 169 рисунків, список використаних джерел із 251 найменування та 12 додатків.

Здобувач висловлює подяку Єфременку Василю Георгійовичу, доктору технічних наук, професору, завідувачу кафедри фізики Державного вищого навчального закладу "Приазовський державний технічний університет" за консультування та всебічну підтримку під час підготовки дисертації.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ МЕТОДИ ПОВЕРХНЕВОЇ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ЛЕГОВАНИХ ЧАВУНІВ ТА СТАЛЕЙ ЛЕДЕБУРИТНОГО КЛАСУ ТА ВДОСКОНАЛЕННЯ ЇХ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

1.1 Технології поверхневої зміцнювальної обробки ливарних сплавів триботехнічного призначення на Fe-C основі

Високохромисті чавуни (ВХЧ) і сталі ледебуритного класу (СЛК) широко використовуються в якості ливарних матеріалів трибологічного призначення, що зумовлено їх високою зносостійкістю в умовах абразивного, ерозійного, абразивного-корозійного зношування [1-3]. Це пов'язано із наявністю в структурі великої кількості карбідних фаз, розподілених в металевій матриці. Істотну роль в формуванні оптимальної мікроструктури та досягненні максимального рівня властивостей вказаних сплавів відіграє об'ємна та поверхнева термічна обробка.

В литому стані ВХЧ, як правило, мають низький рівень властивостей. Для підвищення міцності, твердості та зносостійкості вказані сплави піддають об'ємній термічній обробці, найчастіше – гартуванню та низькому відпуску. В ході витримки під гартування первородний аустеніт (який складає переважну частку матриці литого ВХЧ) збіднюється вуглецем та легуючими елементами в процесі виділення вторинних карбідів, внаслідок чого перетворюється на мартенсит при гартувальному охолодженні. Така обробка має назву «дестабілізація» (Destabilization [4]). На даний час не досягнуто одностайної думки щодо оптимальної температури дестабілізації ВХЧ: діапазон її рекомендованих значень коливається від 800 °С до 1180 °С [3-7]. Більш низька температура дестабілізуючої витримки (800-1000 °С) забезпечує переважно мартенситну структуру сплавів та отримання підвищеної твердості (60-68 HRC) та зносостійкості. Більш висока температура дестабілізації (>1000 °С) призводить до істотного

зниження твердості та зростання ударної в'язкості сплавів внаслідок розчинення вторинних карбідів та стабілізації аустеніту.

В роботах [3, 8] показано, що гартування від 800-900 °С істотно підвищує твердість високовуглецевих сплавів, легованих 4-20 % Cr, в порівнянні з литим станом, що пояснюється утворенням мартенсито-карбідної суміші при розпаді первинного аустеніту. Підвищення температури дестабілізації з 950 °С до 1180 °С приводить до поступового зниження твердості сплавів внаслідок зростання кількості залишкового аустеніту ($A_{\text{зал}}$) в матричній фазі. Ударна в'язкість чавунів зменшується (щодо литого стану) після гартування від 850-950 °С і зростає при підвищенні температури нагріву до 1180 °С [3].

В роботах [1-3, 5] було показано, що дестабілізація комплексно-легованих ВХЧ при 800-950 °С приводить до формування вторинних карбідів M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_3C_2 . Даний процес ініціює мартенситне перетворення при охолодженні та зростання твердості чавунів до 63-64 HRC. При цьому кількість вторинних карбідів та ступінь приросту твердості залежать від температури дестабілізації та досягають максимуму при 950 °С.

Автори робіт [6-9] встановили, що для отримання максимальної твердості високохромистих чавунів матриця повинна містити велику кількість мартенситу, а вторинні карбіди – мати дисперсні розміри. В чавуні 230X18ГС максимальна твердість (68 HRC) була отримана після 1-2 год витримки при 900 °С [9]. У випадку гартування від 1000 °С твердість досягла максимуму (60 HRC) впродовж 30 хв внаслідок зростання дифузії атомів хрому, яка контролює виділення вторинних карбідів [10].

За температури дестабілізації ≥ 1000 °С відбувається коалісценція та часткове розчинення вторинних карбідів (останнє – внаслідок зростання розчинності вуглецю в γ -фазі). Це призводить до збільшення вмісту залишкового аустеніту та зниження твердості. При гартуванні від 1150 °С швидко досягається стабілізація аустеніту в матриці, відбувається зниження твердості чавуну з самого початку витримки [9, 11]. В цьому випадку дисперсійне зміцнення відсутнє, твердість аустеніту визначається лише твердорозчинною компонентною зміцнення.

Незважаючи на важливість об'ємної термічної обробки, вона не завжди забезпечує максимальний рівень механічних і експлуатаційних характеристик ВХЧ і СЛК. Крім того, об'ємна термообробка є енерговитратною та екологічно небезпечною. В цьому сенсі перспективним є використання технологій інженерії поверхні [12], до яких відносять гартування струмом високої частоти (СВЧ) [13], обробку поверхні лазерним променем, електронними пучками та плазмовим струменем, нанесення захисних покриттів, тощо. Структури, утворені при поверхневій обробці, мають високу твердість, зносостійкість і опір руйнуванню внаслідок диспергування структурних складових та підвищення дефектності кристалічної будови (збільшення щільності дислокацій, подрібнення блоків, зростання напружень другого роду) [14]. Основними перевагами поверхневого зміцнення перед об'ємною термообробкою є: а) збільшення ударостійкості деталей за рахунок збереження пластичності і в'язкості серцевини; б) суттєве зменшення деформації виробів; в) відсутність інтенсивного окислення і знеуглецювання поверхні; г) наведення напружень стиснення в поверхневих шарах деталей, що забезпечує зростання опору втоми; д) зменшення енерговитрат та забруднення навколишнього середовища.

В роботі [15] досліджено вплив гартування СВЧ на показники міцності високоміцного чавуну. Було встановлено, що СВЧ підвищує мікротвердість чавуну до 737 HV (в шарі товщиною до 3 мм), що забезпечує необхідні експлуатаційні характеристики деталей машин, виготовлених із високоміцного чавуну, які працюють в умовах підвищених контактних навантажень.

Гартування поверхневого шару чавунних деталей з використанням індукційного (високочастотного) нагріву є в ряді випадків досить ефективним способом підвищення зносостійкості деталей, виготовлених з сірого чавуну. При цьому властивості і експлуатаційна довговічність чавунних виробів значною мірою залежать від величини і характеру розподілу залишкових напружень у виробі після гартування СВЧ. В роботі [16] встановлено, що при індукційному гартуванні шийок колінчастого валу з високоміцного чавуну на поверхні виникають напруження стиснення (650-750 МПа), а в глибині - напруження розтягнення (450-

600 МПа). Інший характер розподілу залишкових напруг був виявлений при гартуванні СВЧ гільз циліндрів, виготовлених із сірого чавуну [17, 18]: на внутрішній поверхні і в перехідній зоні гільз (від загартованого до незагартованого шару) формуються значні напруги розтягнення (до 200 МПа), а в серединій частині загартованого шару (на відстані від поверхні 1,5-1,6 мм) виникає зона стискаючих напруг. Наявність в загартованому шарі зон з напруженнями розтягнення призводить до виникнення мікротріщин в металевій основі чавуну по графітним включенням, що негативно впливає на експлуатаційну довговічність і зносостійкість виробів. Встановлено, що найбільший знос викликають максимальні залишкові напруги розтягнення на поверхні; їх зниження забезпечує зменшення зносу приблизно в 2 рази [17]. Для формування необхідної епюри напружень підвищення зносостійкості гільз циліндрів їх індукційне гартування запропоновано виконувати з попереднім підігрівом і одностороннім внутрішнім охолодженням.

В роботі [19] наведені дані про суттєве підвищення твердості поверхневих шарів чавуну з кулястим графітом, загартованих із індукційним нагрівом. Показано, що в результаті СВЧ глибина зміцненого шару становила 1,3-1,8 мм; він мав мартенситну структуру з твердістю 62-64 HRC. Це збільшило ресурс роботи механізму зворотно-поступального руху в кілька разів [19]. Однак при СВЧ-гартуванні чавунних деталей складної форми можливий місцевий перегрів в виточках, поблизу отворів, в тонких перетинах і т.д., що неминуче призводить до утворення тріщин і оплавлення кромки. Серйозним недоліком індукційного загартування чавуну є також значне окрихчення поверхневого шару, особливо при наявності конструктивних концентраторів напруг [15]. Використання індукційного нагріву не дозволяє реалізувати зміцнення з оплавленням поверхні деталей, так як це призводить до сильного перегріву деталей, їх короблення і розтріскування.

Для продовження терміну служби швидкозношуваних робочих поверхонь деталей машин найбільш раціональним по універсальності, доступності, екологічності та ефективності є способи поверхневої обробки із застосуванням високонцентрованих джерел нагріву. В даному випадку зміцнення досягається

високошвидкісним нагріванням поверхневих шарів і швидким охолодженням за рахунок відведення тепла всередину деталі. Утворені при цьому структури мають високу твердість, зносостійкість і опір крихкому руйнуванню. Структурні перетворення в цілому відповідають тим, що відбуваються при об'ємному гартуванні, однак високі швидкості нагріву і охолодження приводять до суттєвого подрібнення структурних складових (аустенітне зерно, мартенситні кристали) внаслідок зменшення розміру критичного зародку при збільшенні ступеню перегріву [20].

Особливий інтерес становить вплив опромінення потоками електронів на структуру і властивості чавунів. У літературі досить широко описано застосування електронно-променевої обробки (ЕПО) з опроміненням електронами з енергією більше 0,5 МеВ на мікроструктуру і механічні властивості сірого, половинчастого і білого чавунів [21]. При такій обробці спостерігається короткочасне підвищення температури зразків до 900-1000 °С на глибину пробігу електронів і подальше прискорене охолодження внаслідок відтоку тепла вглиб металу [21]. Опромінення електронами призводить до підвищення твердості всіх структурних складових чавунів (наприклад, твердість цементиту підвищується з 1100 HV до 1250 HV), а зносостійкість сплавів збільшується на порядок.

В роботі [22] представлено результати впливу ЕПО на властивості хромо-нікелевого чавуну СПХН-49, з якого виготовляють валки сортопрокатних станів. Вихідна структура чавуну складалася з перліту з мікротвердістю 220-256 HV і невеликої кількості цементиту з мікротвердістю 754-860 HV. Масивні темплети, вирізані від нижніх торців бочки прокатного валка, обробляли (з частковим оплавленням поверхні) електронним пучком діаметром 8 мм з енергією 3 МеВ. В результаті такої обробки в чавуні формувалася поверхневий зміцнений шар товщиною 2 мм. ЕПО призвела до часткового розплавлення цементиту, структура чавуну стала мартенситною (579-600 HV). У зоні оплавлення відбулося формування чарункового і пластинчастого ледебуриту [22]. Навколо «ядра» ледебуриту (642-754 HV) виникло «кільце» високовуглецевого фазонакльопаного аустеніту (475-520 HV) з невеликою кількістю голчастого мартенситу.

Зміна фазового складу при радіаційно-термічної обробці електронами високої енергії обумовлена частковим розчиненням графіту і карбїду при нагріванні. В результаті цього при охолодженні відбувається утворення додаткової кількості цементиту і збагачення α - і γ - твердих розчинів вуглецем і легуючими елементами. Внаслідок високої температури нагріву при ЕПО відбувається повне розчинення складного карбїду в γ -фазі. При подальшому швидкому охолодженні не відбувається формування рівноважного складного карбїду, оскільки це вимагає певного часу для протікання дифузійних процесів. В результаті утворюються більш дрібні виділення метастабільного карбїду. Легуючі елементи (в основному Cr, Mn) і вуглець, збагачують α - і γ - тверді розчини, що призводить до формування в чавуні складної структури, що включає α - і γ -фази і карбїд, близький за складом до Fe_3C [22]. Таким чином, ЕПО в режимі часткового оплавлення поверхні сприяла збільшенню площі, займаної структурними складовими з більш високою твердістю та зносостійкістю.

Одним з видів зміцнення поверхні є лазерна обробка (ЛО), яка в певних випадках має технологічні переваги у порівнянні з іншими способами інженерії поверхні [23]. Перспективність використання лазерного випромінювання для обробки чавунів різного складу відзначається в багатьох публікаціях [24, 25]. До переваг ЛО відносять: а) зниження енерговитрат за рахунок локальності обробки; б) висока продуктивність процесу; в) безконтактність способу; г) легкість автоматизації процесів обробки; д) можливість суміщення з процесами поверхневого легування та нанесення покриття.

За режимом роботи установки для лазерної обробки поділяють на імпульсні (випромінюють світло у вигляді коротких спалахів), безперервні (випромінюють світло протягом тривалого часу) і імпульсно-періодичні (генерують потужні короткі імпульси з досить високою частотою повторення). За типом активної речовини лазери, що використовуються при ЛО, підрозділяються на твердотільні і газові. В твердотільних лазерах активним середовищем служать кристалічні і аморфні речовини з домішковими іонами (алюмо-ітрієвий гранат з домішкою неодиму, рубін і т.д.). Серед газових лазерів для ЛО найбільш поширеними є

CO₂-лазери безперервної дії. В якості робочої речовини використовують суміші вуглекислого газу, азоту і гелію в різних пропорціях. ККД цих систем складає 5-10 %. Лазерна обробка характеризується дуже високою поверхневою щільністю енергії (до 10⁸-10⁹ Вт/м²) і, в зв'язку з цим, малою тривалістю впливу променя на метал. Швидкість нагріву досягає 10⁶-10⁷ °К/с, глибина теплового впливу зазвичай не перевищує 0,7-0,8 мм; діаметр плями від лазерного променя на оброблюваної поверхні становить 1,5-5,0 мм. Необхідності в додатковому охолодженні не виникає внаслідок швидкого відводу тепла в глиб металу.

Лазерна обробка є найбільш ефективною по відношенню до сірих чавунів, вироби з яких працюють в умовах абразивного зношування (шестерні, підшипники, гальмівні колодки, супорти, циліндри або втулки двигунів і т.д.). Ресурс роботи таких деталей визначається, в основному, не об'ємною міцністю матеріалу, а твердістю поверхневого шару. Твердість обробленої лазером чавунної поверхні є значно вищою, ніж після гарту традиційними методами. В роботі [26] вказується, що опір абразивному зношуванню в результаті ЛО зростає в 2-4 рази.

У літературі описано лазерне зміцнення робочої поверхні кулачків розподільного вала автомобіля ЗАЗ-1102, виготовлених з чавуну складу: 3,4 % С; 0,9 % Mn; 0,4 % Si; 0,5 % Cr; 0,05 % Ti; 0,5 % Mo; 0,2 % Ni; < 0,12 % S; 0,3 % P [23]. Кулачки піддавали лазерній обробці на імпульсному рубіновому лазері в режимі оплавлення поверхні з 10-15 % перекриттям плям. Це призвело до формування структури вибіленого чавуну. Утворення значної кількості цементиту сприяло підвищенню мікротвердості та зносостійкості поверхневого шару [23]. В структурі сірих чавунів, підданих ЛО з оплавленням поверхні, зберігається значна кількість залишкового аустеніту (внаслідок розчинення графіту та збагачення рідини вуглецем). В певних умовах зношування аустеніт перетворюється на мартенсит деформації, що позитивно впливає на зносостійкість. В роботі [26] вказують, що максимальна зносостійкість чавуну ВЧ-42, обробленого лазером з оплавленням, досягається саме при максимальному вмісті А_{зал}. Перетворення «А_{зал} → Мартенсит» при зношуванні фіксували проведенням рентгеноструктурних досліджень до та після випробувань.

Відомо застосування безперервного випромінювання CO₂-лазера для поверхневої обробки високохромистого зносостійкого чавуну X16НМФТЛ [27]. Встановлено, що зміцнення цього чавуну при ЛО досягається за рахунок виділення з матриці дисперсних карбідів (Cr, Fe)₇C₃. При цьому мікротвердість матриці з карбідами (Cr, Fe)₇C₃, TiC, Mo₂C досягає 1090 НV. Для запобігання утворенню тріщин на поверхні виробів перед лазерною обробкою необхідно проводити попередній нагрів чавуну до 400 °С і вище. Товщина зони лазерного впливу зростає до 0,7 мм, що, зокрема, має істотне значення для підвищенні працездатності лопаток дробоструминних апаратів, що виготовляються з чавуну X16НМФТЛ, що працюють в умовах ударно-абразивного зношування металевим дробом діаметром 0,5-0,6 мм [27].

Високі швидкості нагріву і охолодження при ЛО можуть бути причиною виникнення значних залишкових напружень в поверхневих шарах, що призводять до утворення тріщин. При обробці феритного і перлітного чавуну в режимі оплавлення в поверхневих шарах виникають розтягуючі напруги, що призводять до утворення значної кількості тріщин. При обробці без оплавлення поверхні виявлені напруги стиснення, які не справляють негативного впливу на експлуатаційні властивості виробів [28]. Питання про те, яка обробка ЛО є оптимальною для чавунів (з оплавленням чи без оплавлення) залишається дискусійним. В ряді публікацій встановлено підвищення зносостійкості при лазерній обробці з оплавленні поверхні [29-31], в інших статтях робиться висновок про доцільність отримання загартованого шару достатньої товщини без оплавлення поверхні. Відповідь на це питання залежить також і від вимог до якості поверхні і необхідності подальшої механічної обробки. Для відповідальних деталей використання ЛО є найбільш ефективним в якості фінішної операції.

Таким чином, численними дослідженнями встановлено ефективність ЛО для різних марок чавунів, при цьому формується структура і властивості, які не досягаються при інших методах об'ємного і поверхневого зміцнення. Втім, лазерне зміцнення не отримало широкого використання на виробництві внаслідок певних вад, до яких відносяться: а) висока вартість і складність обладнання; б)

необхідність застосування поглинаючих покриттів для підвищення ККД; в) обмежена потужність сучасних лазерних установок (5 кВт), внаслідок чого товщина зміцненого шару не перевищує 1 мм; це практично унеможлиблює застосування ЛО для масивних чавунних виробів.

Незважаючи на переваги описаних вище технологій, найбільшого поширення набуло зміцнення чавунних деталей плазмовим струменем [32]. Плазмова обробка (ПО) характеризується високими швидкостями нагрівання й охолодження (10^4 - 10^5 K/c), відсутністю необхідності застосування охолоджуючих середовищ, відсутністю шкідливих викидів, можливістю регулювання глибини і твердості зміцненого шару, можливістю часткової або повної автоматизації процесу, високою продуктивністю, можливістю обробляти масивні вироби з великою поверхнею, відсутністю необхідності отримання вакууму [33].

Дослідженню фазових і структурних перетворень в чавунах різного складу при ПО присвячено значну кількість вітчизняних і зарубіжних публікацій [32-43]. В роботі [36] досліджено вплив плазмового оплавлення на мікроструктуру, твердість і наявність дефектів в поверхневих шарах сірого чавуну. Зразки попередньо підігрівали в камерній печі до температур 300-700 °С, після чого їх піддавали обробці плазмовою дугою. Встановлено, що отримання шарів без тріщин можливо при попередньому підігріві понад 350 °С. Твердість на поверхні вибілених зразків становила 600-700 HV; при підігріві до 400 °С вона досягала 750 HV. Висока твердість поверхневого шару була обумовлена формуванням квазіледебуритної структури, що складається з цементиту, мартенситу, бейніту, залишкового аустеніту і продуктів дифузійного розпаду аустеніту. Структура вибіленого шару мала типову дендритну конфігурацію з великим ступенем дисперсності. Вміст мартенситу і залишкового аустеніту зменшувався від поверхні вглиб металу, при цьому збільшувалась кількість бейніту і продуктів дифузійного розпаду аустеніту. Отримані результати підтверджуються даними робіт [44, 45], в яких описано вплив плазмової обробки на структуру і твердість чавуну з кулястим графітом. При попередньому підігріві до температур, близьких і нижче температури мартенситного перетворення, утворюється велика кількість тетрагонально-

го мартенситу в перехідній і ледебуритній зонах, що викликає появу тріщин.

Схожі дані були отримані в роботі [46], в якій досліджували прокатні валки діаметром 530 мм і довжиною бочки 630 мм, що виготовляються з чавуну СШХНФ наступного хімічного складу (мас.%): 3,3-3,5 С; 1,35-1,7 Si; 0,5-0,65 Mn; 0,2-0,4 Cr; 1,4-1,6 Ni; 0,12-0,13 V; $\leq 0,2$ P; $\leq 0,02$ S. В литому стані структура чавуну складається з пластинчастого перліту, ледебуриту, цементиту і рівномірно розподілених графітових включень. В результаті ПО в поверхневих шарах виникають зони оплавлення і термічного впливу. Мікроструктура зони оплавлення складається з дрібнодисперсної суміші аустеніту і цементиту дендритної будови, а в зоні термічного впливу спостерігається мартенситна структура з певною кількістю $A_{\text{зал}}$. Плазмова обробка підвищує експлуатаційні характеристики валків - збільшується зносостійкість і тріщиностійкість, знижується окислюваність поверхні. Результати промислового випробування показали, що в результаті ПО робочий ресурс чавунних валків за кількістю прокатаного металу зріс в 1,3-1,6 рази [47].

В роботі [48] досліджено вплив поверхневої обробки плазмовим струменем на особливості структуроутворення в зоні термічного впливу і зносостійкість валкових чавунів з пластинчастим і кулястим графітом. Отримані результати показують, що поверхнєве зміцнення ефективно підвищує твердість робочого шару на глибину 0,5-0,9 мм. Зносостійкість чавунів збільшилась на 20-60 %, що пов'язано з отриманням в структурі метастабільного аустеніту, який перетворюється в мартенсит в результаті деформації в умовах динамічного контактного тертя [48].

Зносостійкість плазмово-зміцнених чавунів залежить від параметрів режиму ПО. Так, результати, отримані в роботі [49], показують, що більш високу зносостійкість високоміцного чавуну можна досягти за рахунок переміщення плазмотрона в напрямку, перпендикулярному напрямку зношування. Максимальна зносостійкість забезпечується при перехресному переміщенні плазмотрона, тобто під кутом 45° по відношенню до напрямку зношування. Також в цій роботі вказується, що абразивна зносостійкість чавуну після ПО без оплавлення

поверхні є вищою, аніж при обробці з оплавленням, що пов'язано зі структурними змінами в поверхневих шарах [49, 50].

Автори робіт [51, 52] вказують, що зі збільшенням швидкості плазмової обробки відбувається зниження температури нагріву поверхні, в результаті чого в високоміцному чавуні формується більш дисперсний квазіледебурит зміцненої зони, а також зменшується кількість залишкового аустеніту. Такі структурні зміни забезпечують підвищення твердості зміцненої зони, що позитивно позначається на експлуатаційній довговічності оброблюваних виробів. Так, при зміцненні валків з чавуну ВЧ80-3 плазмовим струменем (струм дуги – 360 А) зміна швидкості обробки від 15 м/год (з макрооплавленням) до 20 м/год (з мікрооплавленням) підвищує твердість від 800 HV до 835 HV - в оплавленому шарі, і від 745 HV до 800 HV - в загартованому шарі [51].

В роботі [53] досліджено вплив імпульсно-плазмової обробки на зносостійкість валкових чавунів. Показано, що в чавунах після ПО пройшла перекристалізація, товщина модифікованого шару склала ~50 мкм. Твердість поверхні зростає: в сірому чавуні - від 284 HV до 987 HV, у високоміцному чавуні - від 314 HV до 931 HV [53]. Зносостійкість поверхневих шарів, сформованих в процесі плазмової обробки, в десятки разів перевищує зносостійкість необробленого чавуну при терті по керамічній поверхні (ZrO_2 , SiC) з отриманням низького коефіцієнту тертя 0,1-0,35. Коефіцієнти тертя необроблених плазмою чавунів коливаються в діапазоні 0,4-0,6 [53].

Ефективність ПО чавуну може бути підвищена додатковим легуванням відбіленого шару. В роботі [39] запропоновано метод комбінованого зміцнення, що включає електроіскрове легування з нанесенням поверхневих покриттів з хрому або твердого сплаву ВК6М і подальше оплавлення плазмовим струменем. Переплав поверхні забезпечує глибоке проникнення легуючих елементів. В результаті такої обробки мікротвердість поверхневого шару підвищується до 1000-1200 МПа.

Незважаючи на очевидні переваги в порівнянні з іншими видами поверхневого зміцнення (табл. 1.1), плазмове зміцнення має ряд недоліків, до яких

відносяться неможливість зміцнення важкодоступних місць на деталях складної форми (що пояснюється необхідністю забезпечення малого (5-10 мм) зазору між плазмотроном і деталлю), необхідністю захисту персоналу від світлового випромінювання плазмового струменя, висока ймовірність розтріскування поверхневого шару при виготовленні деталі з твердого та крихкого сплаву.

Таблиця 1.1

Порівняльна характеристика методів поверхневої модифікації виробів із сірого чавуну

Метод	Твердість, HRC	Товщина модифікованого шару, мм	Тип покриття
Об'ємна термообробка	35-40	–	–
Високочастотне гартування	35-50	< 10	суцільне
Обробка електродугою	35-50	< 5	суцільне
Лазерна обробка	55-65	< 1	суцільне, дискретне
Плазмова обробка	55-65	< 5	суцільне, дискретне

Одним з різновидів плазмового зміцнення є імпульсна плазмова обробка (ШПО). Вона успішно застосовується для модифікації поверхневих шарів різних сплавів [54-61], що підвищує твердість і зносостійкість металовиробів. Швидкий нагрів і оплавлення оброблюваної поверхні, значні градієнти температури ($\sim 10^6$ K/см), що виникають в поверхневому шарі матеріалу при імпульсному впливі плазми, сприяють високій швидкості дифузії іонів плазми вглиб модифікованого шару. Швидка кристалізація рідкої фази призводить до структурних змін в поверхневому шарі, формуванню дрібнозернистої або квазіаморфної структури при наступних повторних розплавах. Висока швидкість охолодження $\sim 10^6$ - 10^7 K/с досягається завдяки відводу тепла від тонкого шару розплаву (~ 10 -50 мкм) вглиб зразка. Плазма може також служити джерелом легуючих елементів, які імплантуються в модифікований шар. Тому найчастіше для імпульсної плазмової обробки використовується азот, що сприяє підвищенню ек-

платуаційних властивостей за рахунок утворення нітридних фаз. Іншим способом легування в процесі імпульсної плазмової обробки є оплавлення нанесених тонких покриттів з їх перемішуванням з оплавленою основою.

Високоенергетичні плазмові імпульси отримують в електродинамічних прискорювачах різного типу, так званих «гарматах». Відомо кілька різновидів таких пристроїв, що використовуються при ІПО. В роботі [62] описаний імпульсний плазмовий прискорювач (ІПУ), що складається з коаксіальних електродів з діаметром анода 14 см і катода 5 см, і вакуумної камери діаметром 100 см і довжиною 120 см. Система живлення складається з конденсаторної батареї з запасеної енергією 60 кДж. Амплітуда розрядного струму ~ 400 кА, тривалість потоку плазми становить 3-6 мкс. Імпульсний плазмовий прискорювач генерує потоки плазми з енергією іонів до 2 кеВ, щільність плазми становить $(2-20) \cdot 10^{14}$ см⁻³, середня питома потужність – ~ 10 МВт/см² і щільність енергії плазми – 5-40 Дж/см². В якості робочих газів використовуються азот, гелій, водень і їх суміші. Режим плазмової обробки варіюється шляхом підбору розрядної напруги і відстані від зразка до прискорювача.

Використання подібного пристрою (магніто-плазмового компресора (рис. 1.1)) описано в роботі [63] для нанесення порошків карбиду вольфраму на поверхню вуглецевої сталі. Плазмовий потік в компресорі генерується за рахунок вивільнення енергії 3-15 кДж, що накопичується в конденсаторі. Плазмоутворюючим газом є азот, який подається під тиском 400 Па. У камері компресора виникає розряд з силою струму 90 кА тривалістю 120 мкс. Швидкість витікання плазми, її температура і концентрація електронів досягає $5 \cdot 10^6$ см/с, 2 еВ і $3 \cdot 10^{17}$ см⁻³, відповідно. Щільність енергії в плазмовому імпульсі складає 13-18 Дж/см².

У роботі польських вчених [64] описано пристрій для ІПО з концентрично розташованими електродами. Генерований електричним розрядом плазмовий імпульс має щільність енергії 10^4 - 10^5 Дж/м², що дозволяє використовувати його для імпульсної плазмової імплантації (pulse implantation doping) оброблюваної поверхні.

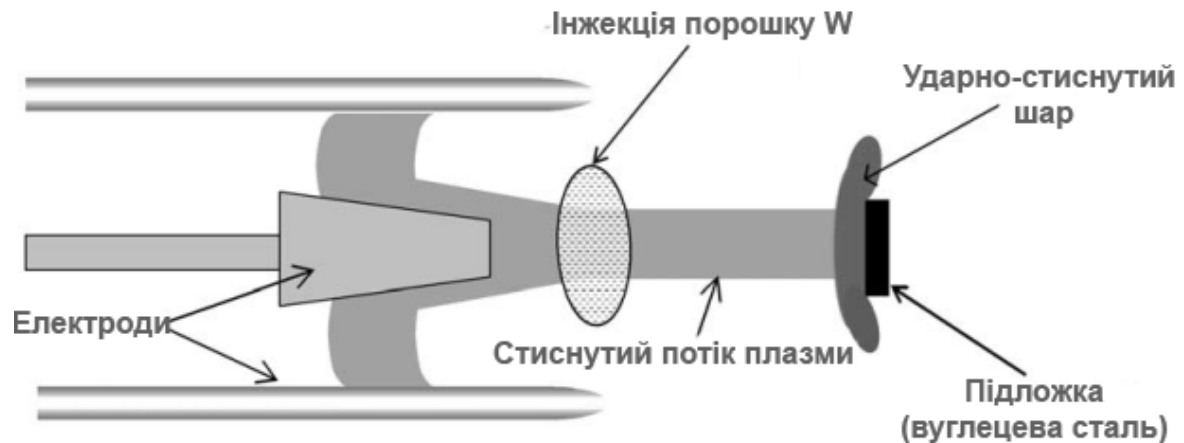


Рис. 1.1. Схема магніто-плазмового компресора [63]

В ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України розроблена імпульсно-плазмова технологія модифікування поверхні твёрдосплавних і сталевих виробів [65-69]. Внаслідок високих швидкостей нагріву і охолодження при ІПО відбувається пружно-пластична деформація поверхневого шару і, як наслідок, інтенсифікація практично всіх відомих механізмів дифузії; при цьому здійснюється ефективна термоциклічна обробка металу. Термічна дія імпульсно-плазмового струменя супроводжує процеси легування. Введення легуючих елементів в плазму здійснюється у вигляді парокрапельної фази від аксіального металевого електроду за допомогою плазмоутворюючого газу (пропан, азот). В результаті мікросекундної тривалості дії плазмового струменя поверхня піддається інтенсивній ударно-хвильовій дії внаслідок швидкісних фазових перетворень. В результаті всіх вище зазначених впливів відбувається зміцнення оброблюваної поверхні. При імпульсно-плазмовому зміцненні можливе проведення обробки декількома імпульсами в одну точку, при цьому відстань між двома сусідніми точками становить не більш 0,5 діаметра плями плазмового струменя.

Формування високоенергетичних імпульсів здійснюється в плазмотроні шляхом реалізації в ньому нестационарних детонаційних режимів горіння горючих газових сумішей (C_3H_8 і O_2) між двома коаксіальними електродами (рис. 1.2). Імпульсний плазмотрон, складається з детонаційної камери (1), де здійснюється

формування горючої газової суміші і ініціювання її детонаційного згоряння. Плазмотрон має центральний електрод - анод (2), конічний електрод - катод (3) і електрод, що випаровується (6). Електроди включені в електричний ланцюг до спеціального джерела живлення (5). При ініціюванні детонації продукти згоряння надходять з детонаційної камери в міжелектродний зазор (4) і замикають електричний ланцюг. Стаціонарне детонаційне згоряння горючих газів переходить в нестаціонарне, яке отримує додаткову енергію через електропровідний шар продуктів згоряння (7). При викиді плазмового струменя (8) з плазмотрона, він замикає електричний ланцюг між анодом і поверхнею виробу (катодом). В результаті проходження електричного струму плазма додатково розігрівається за рахунок джоулевого тепловиділення. Електрод (5) забезпечує введення в плазмовий струмінь легуючих елементів. Енергетичні характеристики плазмових струменів на виході з плазмотрона залежать від напруженості електричного поля і довжини міжелектродного зазору. При довжині міжелектродного зазору 200 мм і напруженості електричного поля 400-500 кВ/м плазмовий струмінь має температуру 20 тис. К, а швидкість - 6 км/с. Щільність електричного струму в плазмовому струмені сягає $(1-7) \cdot 10^3$ А/см², а температура - 25000 К [67]. Тепловий потік в виріб може змінюватися в діапазоні $(0,1-5) \cdot 10^6$ Вт/см². Управління енергетичними характеристиками імпульсу здійснюється зміною ємності конденсаторів (600-1200 мкФ), відстанню до поверхні виробу, а також включенням виробів в електричний ланцюг в якості катоду або ізолювано [65].

В роботі [71] представлено результати дослідження впливу ІПО на структуру матеріалу інструменту зі сталі 65Г. Зміцнення здійснювали на установці «ІМПУЛЬС» конструкції ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, принцип дії якої описано вище. Обробку зразків сталі 65Г проводили при наступних параметрах: ємність конденсаторної батареї розрядного контуру – 800 мкФ; напруга на обкладинках конденсаторної батареї – 3,2 кВ; індуктивність розрядного контуру – 30 мкФ; частота ініціюючих імпульсів – 2,5 Гц; матеріал електроду – вольфрам.

Використовували три режими обробки, які відрізнялися кількістю імпульсів в точку: 2 імпульси (№ 1), 4 імпульси (№ 2), 8 імпульсів (№ 3).

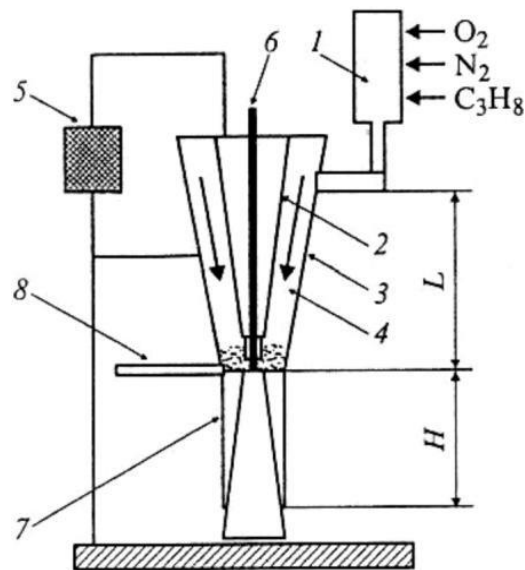


Рис. 1.2. Схема імпульсно-плазмового генератору з електромагнітним принципом введення додаткової енергії (1-детонаційна камера, 2-анод, 3-катод, 4-міжелектродний зазор, 5-джерело живлення, 6-електрод, що випаровується, 7-електропровідний шар продуктів згоряння, 8 -плазмовий струмінь)[70]

Дифрактометричні дослідження зразків сталі 65Г показали, що після обробки в режимі 3 значно зменшується інтенсивність ліній α -Fe і з'являються лінії залишкового аустеніту. Лінія α -Fe розщеплюється на дублет при цьому зростає тетрагональність решітки за рахунок насичення мартенситу вуглецем. Збільшення кількості імпульсів сприяє подальшому зростанню інтенсивності піків залишкового аустеніту. Значно посилюється інтенсивність піку MoO_3 . «Розмиття» ліній рентгенограм після зміцнення вказує на підвищення напружень в обробленій поверхні в результаті фазового наклепу в результаті зворотних $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворень. Це викликає збільшення твердості сталі, незважаючи на досить великий вміст аустеніту. Найвище значення мікротвердості сталі 65Г (1000 HV_{50}) і товщини зміцненого шару (10 мкм) досягаються при здійсненні трьох імпульсів плазмової обробки в точку при ємності конденсаторної батареї розрядного контуру 800 мкФ, напрузі на обкладинках конденсаторної батареї

3,2 кВ, індуктивності розрядного контуру 30 мкФ і частоті ініціюють імпульсів 2,5 Гц. Отримані результати дозволили рекомендувати даний метод для підвищення довговічності ножів кутерів [71].

ППО показала свою ефективність при модифікації структури і механічних властивостей різних металевих виробів, а також нанесення захисних покриттів різного функціонального призначення [72-75]. На прикладі простих металів (α -Fe, Cu), сталей, сплавів, включаючи титанові сплави, показана можливість модифікації поверхні за допомогою високотемпературного плазмового імпульсу, що має високі швидкості від 1 до 8 км/с. ППО також може застосовуватися і для поліпшення властивостей керамічних, металокерамічних і металевих покриттів таких, як Al_2O_3 , $Al_2O_3 + Cr_2O_3$, WC-Co, нержавіюча сталь 316L, сплав Hastelloy C, тощо. Показано, що в деяких випадках необхідна так звана «дуплексна» обробка поверхні виробів з металів і сплавів, наприклад, вібронакатування з подальшою ППО, що приводить до помітної зміни механічних характеристик виробів.

В роботі [76] досліджена модифікація властивостей поверхні α -заліза за рахунок введення молібдену в імпульсний високошвидкісний струмінь плазми шляхом розміщення в плазмотроні відповідного електрода, включеного в електричний ланцюг анодом. Було встановлено, що рентгенофазовий аналіз зразків показав, що в результаті ППО виникли фази Fe_7Mo_6 і FeMo. Таким чином, використовуючи плазмотрон з еродуючим електродом з Mo, можна легувати приповерхневих шар важкими металами (наприклад, Mo) на глибину понад 10 мкм, а азотом, вуглецем і киснем - на глибину до 5 мкм.

В роботі [77] наведені результати дослідження ефективності ППО на зразках технічного титану VT1-0 і його сплавів VT6, VT23 і VT22. ППО чистого титану в режимі плавлення шістьма імпульсами питомою потужністю ~ 1 МВт/см² привела до формування нітридних і карбідних фаз (σ -TiN, ϵ_1 -Ti₂N, ϵ_3 -Ti₃N і TiC), а також до утворення твердого розчину азоту в α -Ti. Внаслідок обробки імпульсною плазмою, що містить молібден відбулась імплантація молібдену і

нітриду молібдену Mo_2N в поверхню титану, причому молібден (β -стабілізатор) не розчинився в титані, а залишився у вигляді окремих включень. В роботі [77] було зроблено припущення, що сполуки молібдену з азотом утворювалися в плазмовому струмені в результаті плазмохімічного синтезу. Після ІПО на поверхні титанового сплаву утворився нанокристалічний шар. Підвищення мікротвердості титанових сплавів в результаті ІПО було викликано утворенням мартенситних фаз, нітридів і карбідів титану, а також збільшенням щільності дефектів в модифікованому шарі.

В роботі [67] описано застосування ІПО на установці конструкції ІЕЗ ім. Є.О. Патона для зміцнення твердого сплаву ($\text{WC} + 20\% \text{Co}$). Встановлено, що ІПО призводить до зростання мікровикривлень решітки, появи напружень стиску в кобальтової зв'язці (800 МПа), формування складної суміші фаз - ГПУ- Co , складних карбідів типу $\text{W}_6\text{Co}_6\text{C}$, $\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$ і нерівноважних карбідів W_2C , WC_{1-x} , $\text{W}_6\text{C}_{2.54}$. Промислові випробування показали, що після ІПО зносостійкість поверхневого шару твердосплавних прокатних шайб підвищилась на 250-370 %.

Робота [67] присвячена вивченню особливості модифікації і легування поверхневого шару PVD-покриттів (MoN , C+W , TiN , TiC , Cr , Cr+CrN) газовою плазмою, а також змішування покриттів зі сталеву основою в рідкій фазі. Покриття наносилися методом PVD в установці «Булат». Показано, що ІПО призводить до підвищення мікротвердості зразків, зменшення коефіцієнта тертя від 1,5 до 3 разів, підвищення зносостійкості. Легування поверхневого шару в результаті перемішування покриття з підкладкою в момент оплавлення дозволяє досягти бажаного хімічного складу в поверхневих шарах металовиробів, зокрема, поршневих кілець і інших деталей машин, що працюють в умовах сухого тертя.

Експерименти по модифікації товстих покриттів (0,3-1,0 мм) Ti64 і $\text{Co-32Ni-21Cr-8Al-0,5Y}$ імпульсними плазмовими потоками показують, що імпульсна плазмова обробка дозволяє істотно зменшити розмір зерна, пористість покриття поверхневого шару і шорсткість, що призводить до збільшення їх те-

рміну служби.

У статті [78] описано пристрій для ІПО з застосування повітряної плазми (рис. 1.3). Установка складається з таких структурних елементів: джерело безперервно діючої повітряної плазми, прискорювальна камера, високовольтний блок живлення і управління (ВБЖУ), що забезпечує генерацію імпульсного струму з регульованою кількістю, частотою і амплітудою високовольтної напруги імпульсів. Для пришвидчення повітряно-плазмових потоків прискорювальна камера може включати в себе іонізатор і з'єднаний з ВБЖУ коаксіальний прискорювач, який забезпечує створення імпульсного магнітного поля [67]. За допомогою плазмотрону (1.1) в робочу зону іонізатора (3.1) подається повітря у вигляді безперервно діючих потоків плазми. Завдяки конструкції прискорювальної камери, що виникає від високовольтних розрядів, імпульсне магнітне поле формує і розганяє імпульсні потоки повітряної плазми, які потім виносяться на оброблювану поверхню.

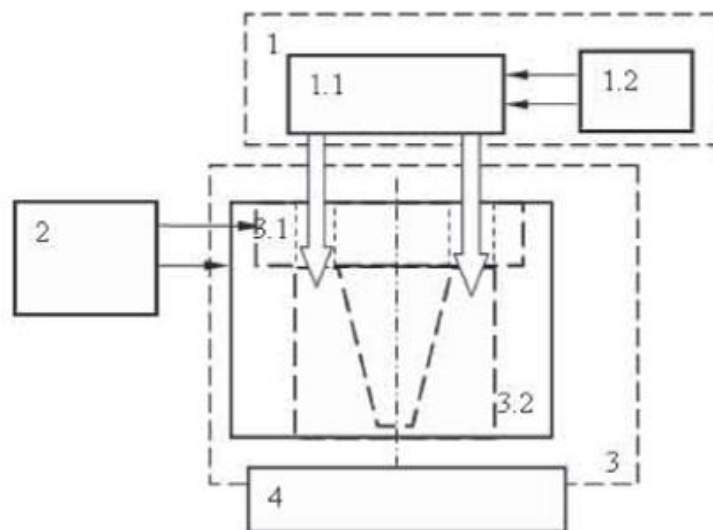


Рис. 1.3. Структурна схема імпульсно-плазмової установки: 1 – джерело безперервно діючої повітряної плазми (1.1 – плазмотрон, 1.2 – пристрій подачі повітря і електричного струму), 2 – ВБЖУ, 3 – прискорювальна камера (3.1 – іонізатор, 3.2 – прискорювач), 4 – поверхня що обробляється

Альтернативним підходом для ІПО є використання повторних дугових розрядів, ініціалізованих всередині закритої камери. Відомо застосування імпульсного плазмового прискорювача [79], який складається з коаксіальних електродів та конденсаторної батареї з енергією 60 кДж. Амплітуда розрядного струму становить ~ 400 кА, тривалість потоку плазми – 3-6 мкс; енергія іонів – до 2 кеВ; щільність плазми – $(2-20) \cdot 10^{14}$ см⁻³; робочий газ – азот, гелій, водень. Fujii та ін. [80] створили тонкі алмазні плівки, використовуючи опромінення графітової мішені потоком плазми з подальшим осадженням абльованих частинок на підкладці у вигляді тонкої плівки.

ІПО також використовується для нанесення композитних покриттів. Тюрінім та ін. [81, 82] застосована детонаційна технологія для імпульсно-плазмового осадження композиту WC-Co-Cr на поверхню корозійностійкої сталі та покриття ZrB₂-MoSi₂ на вуглець/вуглецевий композит. Rosinski та ін. [83] створили композити W/Cu за допомогою низькотемпературного імпульсно-плазмового спікання.

Ще одним різновидом плазмогенеруючих пристроїв є електротермічний аксіальний плазмовий прискорювач (ЕАПП), що працює в газодинамічному режимі в умовах атмосферного повітря, тобто не потребує наведення вакууму [84, 85]. Прискорювач був розроблений в ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», його конструкція і принцип роботи детально описані в наступних розділах. В роботі [85] наведено можливі напрями використання ЕАПП для наукових та технологічних цілей. Відомо застосування ЕАПП для генерації звукових коливань у пружних середовищах (що дозволило використовувати ЕАПП для підвищення видобутку нафти та газу із свердловин), отримання колоїдних розчинів, нанопорошків (рис. 1.4), модифікування поверхні сталі 45, нанесення титану та ніхрому на поверхню вуглецевої сталі [85]. Втім, застосування ЕАПП для зміцнення поверхні чавунних та сталевих виробів залишалось майже невивченим, а тому становило предмет досліджень в даній дисертації.

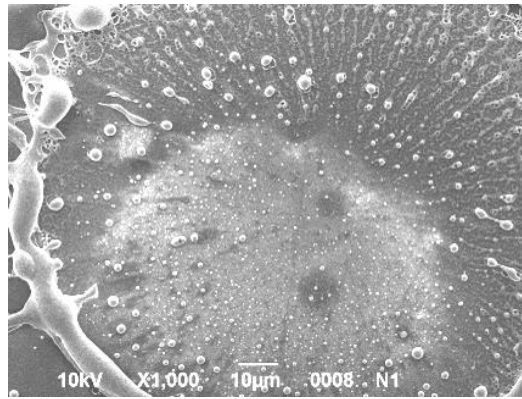


Рис. 1.4. Наночастки заліза, отримані за допомогою ЕАПП [85]

Незважаючи на велику кількість досліджень, пов'язаних зі зміцненням чавунів висококонцентрованими джерелами нагріву, більшість публікацій присвячена вивченню властивостей саме сірих та високоміцних чавунів. Практично не висвітленими залишаються питання щодо застосування плазмової зміцнювальної обробки високолегованих ливарних сплавів із евтектикою на основі спеціальних карбідів (білих Cr (V)-легованих чавунів і ливарних сталей ледебуричного класу). Оскільки ці сплави широко використовуються в якості зносостійких матеріалів в різних галузях промисловості, представляє інтерес дослідження закономірностей формування фазово-структурного стану у чавунів в процесі плазмової обробки, а також її впливу на механічні та експлуатаційні властивості виробів, що дозволить запропонувати рішення по практичному використанню цієї технології на виробництві.

1.2 Перспективні напрямки розробки легованих зносостійких чавунів

Підвищення експлуатаційної довговічності легованих чавунів може досягатися як за рахунок зміцнювальних обробок, так і шляхом вдосконалення хімічного складу. До найбільш перспективних класів легованих білих чавунів відносяться мультикомпонентні чавуни (МКЧ) [86, 87]. До їх хімічного складу входять кілька сильних карбідоутворюючих елементів в приблизно рівній пропорції, що забезпечує формування багатофазної структури, яка складається з

аустенітно-карбідних евтектик на базі комплексно-легованих спеціальних карбідів (M_7C_3 , M_6C , M_2C , MC). Класичний мультикомпонентних чавун містить 2-5 % Cr, 2-5 % V, 2-5 % W, 2-5 % Mo, 2-5 % Co [88]. Після гартування в МКЧ формується мартенситна матриця, і вони набувають високої твердості (850-900 HV) та зносостійкості. Вольфрам, молібден і ванадій частково розчиняються в матриці, що забезпечує чавуну високу зносостійкість. Завдяки цим перевагам МКЧ знайшли практичне використання у виробництві: з них виготовляють валки гарячої прокатки, елементи цементних млинів, тощо. Існують різні модифікації МКЧ, наприклад, в роботах Shimizu та інш. [89-91] описано структура і властивості чавунів, що містять (крім вольфраму, ванадію і хрому) ніобій в кількості 3-5 %, або 3-5 % Ni.

Іншою перспективною групою матеріалів є сплави з високим вмістом бору [92]. Вони містять в невеликій кількості різні легуючі елементи, найчастіше хром, однак, на відміну від чавунів, вуглець в цих сплавах замінений (повністю або частково) на бор: кількість останнього доходить до 3,5 %, при цьому вміст вуглецю не перевищує 1,5 % [93, 94]. Структура таких сплавів складається з боридної (карбоборидної) евтектики, а матрицею, в залежності від термообробки, є ферит або мартенсит. Перевагою високобористих сплавів є більш висока (в 1,5-2 рази) твердість боридів в порівнянні з карбідами того ж самого елемента, що забезпечує сплавам підвищений рівень зносостійкості. Vedolla-Jacuinde та ін. [95] прийшли до висновку, що мікролегування 195 ppm бором стимулює виділення вторинних карбідів у чавуні з 17 % Cr. Додавання бору сприяло збільшенню об'ємної частки карбідів, диспергуванню мікроструктури (зменшення розмірів вторинних дендритів) та утворенню більш грубої евтектики. Легування високохромистих чавунів бором призводить до підвищення їх ерозійно-корозійної стійкості за рахунок збільшення твердості карбідів [96]. Додавання бору в кількості до 0,55 % в чавун Ni-Hard 4 (ASTM A532) та у високохромистий чавун [97] позитивно впливає на твердість та зносостійкість матеріалів, але зменшує їх ударну в'язкість.

В роботі [98] досліджено вплив бору та хрому на фазовий склад та твер-

дість дуплексного сплаву, що складався з білого та сірого чавуну. Експериментальні матеріали витримували при 950 °С впродовж 4 год, охолоджували на відкритому повітрі, а потім відпускали при 250 °С. Встановлено, що додавання Cr і В до сплаву і подальша термічна обробка викликали утворення карбідів та сполук: Fe_5C_2 , Fe_2C , $Cr_{23}C_6$, $MnSi$, Ni_2Si , Mn_5C_2 , Cr_6Ni_2Si та $Ni_{31}Si_{12}$, а також боридів (CrB , Cr_4B , $Cr_2Ni_3B_6$ і VFe_5C_5) що у підсумку значно підвищило твердість зразків. Максимальна твердість (820 HV) спостерігалась у зразку з вмістом 0,48 % В.

Tomović-Petrović та ін. [99] досліджували вплив вмісту бору на мікроструктурний і фазовий склад білого чавуну (2,3 % С-13 % Cr), у структурі якого переважають карбіди M_7C_3 (з невеликою кількістю карбідів M_3C). Зазначено, що бор у кількості до 0,39 % не приводить до утворення складних карбоборидів. Подальше збільшення вмісту бору до 0,59 %, викликає збільшення об'ємної частки карбиду M_3C з 2,49 % до 35,02 %, при цьому об'ємна частка карбідів M_7C_3 залишається незмінною. При додаванні 0,59 % бору в структурі з'являються вторинні карбіди $M_{23}C_6$. Автори роботи [99] припускають, що атоми бору знаходяться у вуглецевій підрешітці, тобто вони вбудовані в решітку евтектичного карбиду M_3C і вторинного карбиду $M_{23}C_6$, утворюючи при цьому складні сполуки типу $M_3(C,B)$ та $M_{23}(C,B)_6$. Втім, вплив бору на структуру та фазовий елементний склад в чавунах, комплексно легованих Cr, V, W, Mo, Ti на сьогодні залишається недостатньо вивченим.

Концепція високобористих чавунів була вперше запропонована Lakeland та ін. [100]. Вона полягала у введенні 1,2-3,5 % В до Fe-C сплаву з одночасним зменшенням вмісту вуглецю до 0,2-0,5 %. Такі зміни дозволили сформувати мікроструктуру, що містить евтектичні бориди та карбобориди Fe_2B і $Fe_2(B,C)$. Бориди мають більшу твердість у порівнянні із карбідами того ж самого елемента, що зумовлено сильнішою гібридизацією зв'язку «Метал-Бор» порівняно зі зв'язком «Метал-Вуглець» [101]. Такі структурні зміни приводять до підвищення зносостійкості Fe-B сплавів до рівня високохромистих чавунів, що дозволяє суттєво зменшувати витрати на виготовлення чавуну [102]. Zhang та ін. [103] прийшли до

висновку, що при випробуваннях за схемою «Two-Body Abrasion» Fe-C-B сплави (0,3-1,0 мас.% С і 1,5-3,0 мас.% В) значно перевершують за зносостійкістю високохромистий чавун. В роботах [104, 105] встановлено, що при випробуванні за іншою схемою «Three-Body Abrasion» Fe-B-C сплави (0,08-0,2 % С; 2,2-4,0 % В) мають перевагу перед підшипниковою сталлю ШХ15 і Ni-чавуном [104], а загартовані сплави Fe-C-B (0,1-0,25 % С; 0,8-1,2 % В, 56 HRC) демонструють таку ж зносостійкість, як й чавун з 15 % Cr (62,5 HRC) [105]. Про успішне застосування високобористих сплавів у реальних умовах експлуатації різних деталей (вкладишів, ударників, направляючих тощо) повідомляється в роботі [102].

Трибологічні властивості сплавів Fe-B намагаються покращити шляхом додавання легуючих елементів (Cr, Mn, Mo, Ti та ін.) [106-111 35-40]. Jian та ін. [106, 107 35, 36] встановили, що додавання 2 % Cr підвищує зносостійкість сплаву Fe-3,0 %В при зношуванні частками SiC і SiO₂; при подальшому збільшенні вмісту хрому зносостійкість знижується. Позитивний вплив хрому на зносостійкість Fe-B сплавів також описано в роботах [108, 109], де його пов'язують із підвищенням в'язкості руйнування бориду Fe₂B при розчиненні в ньому хрому [109-113]. Jian та ін. [114, 115] досліджували вплив марганцю та дійшли висновку, що додавання 2,0 % Mn до сплаву Fe-B-C підвищує його зносостійкість в умовах «Three-Body Abrasion» за різних прикладених навантажень, що також пояснюється впливом марганцю на в'язкість руйнування бориду Fe₂B. Додавання великої кількості карбідоутворюючих елементів до високобористих чавунів приводить до формування боридних фаз, відмінних від Fe₂B (M₂B). Hartono та ін. [116] показали, що за високого вмісту Cr (≥ 20 %) у Fe-B-C сплаві (0,3-3,5 % С; 0-2,4 % В) кристалізуються карбобориди на основі хрому – M₇(C,B)₃ і M₂₃(C,B)₆ – що входять до складу евтектик « γ Fe+M₂₃(C,B)₆» і « γ Fe+M₇(C,B)₃».

Легування сильними карбідоутворюючими елементами (Ti, Nb, Zr) сприяє утворенню спеціальних карбідів навіть за невеликої кількості цих елементів. Як впливає з [117], при додаванні 0,2-0,55 % Ti у високобористу швидкорізальну сталь (0,35 % С-2 % В-5 % Cr-4 % Мо-1 % V-1 % Al) в структурі утвори-

лись дисперсні карбіди (Ti, V, Mo)C, що містять 2,8 % V і 1 % Mo. При введенні титану в сплав Fe-1,8 % V за атомного співвідношення Ti/V \geq 0,5 замість евтектичної сітки Fe₂V утворюються дисперсні рівномірно розподілені бориди TiV₂, що різко підвищує пластичність та ударну в'язкість сплаву [117, 118].

Основним недоліком високобористих чавунів є їх висока крихкість, обумовлена присутністю в структурі суцільної евтектичної сітки боридів [106]. В роботі [119] пропонують підвищувати ударну в'язкість високобористих чавунів введенням хрому (для покращення в'язкості бориду Fe₂V) та формуванням відносно пластичної бейнітної матриці. Суттєвого поліпшення властивостей високобористих чавунів досягають термічною обробкою із утворенням вторинних карбоборидів, диспергованих у мартенситній матриці [113]. Модифікація розплаву PЗМ та Mg в поєднанні з термічною обробкою лише частково руйнує евтектичний скелет боридів [120, 121]. Його повна руйнація можлива шляхом гарячої пластичної деформації (кування) [122], втім, цей підхід можна застосовувати лише для сплавів з низькою об'ємною часткою боридів, в іншому випадку кування викликає розтріскування заготовок.

Проблему крихкості високобористих сплавів вирішують створенням композитно-подібної структури з ізольованими частками включень, подібних до карбідів MC (TiC, NbC, ZrC) [123-125]. Оскільки Ti, Nb і Zr мають високу спорідненість до вуглецю (і бору), тому вони зв'язують значну кількість C і B, формуючи при високих температурах включення карбідів та карбоборидів M_xC_y (M_xV_y). Так, при додаванні титану в високохромистий чавун при кристалізації першим утворюється карбід TiC, частки якого слугують зародками для евтектичних карбідів Cr₇C₃ [123, 126-128]. Це сприяє подрібненню евтектичних колоній, потоншенню та розриву евтектичної сітки. Liu та ін. [117] встановили, що додавання титану змінює характер кристалізації Fe–В сплавів, перешкоджає утворенню суцільної боридної сітки і, як наслідок, покращує механічні властивості відливок. За даними Kusumoto та ін. [129], додавання ніобію підвищує абразивну зносостійкість мультикомпонетного чавуну Fe-2C-5Cr-5Mo-5W-5Nb. Карбіди титану та ніобію мають більш високу твердість відносно карбідів на

основі W(Mo,Cr,V), що робить Ti(Nb)-вмісні сплави придатними для використання в умовах переробки твердої сировини, що вміщує абразивні частки Al_2O_3 , SiC, B_4C , тощо.

Перспективним напрямом є поєднання обох перерахованих концепцій розробки зносостійких матеріалів, а саме: концепції мультикомпонентного легування та заміни вуглецю бором в сплавах на залізній основі. Мова йде про створення нової групи сплавів – мультикомпонентних сплавів з високим вмістом бору. До теперішнього часу такі сплави не були розроблені й досліджені, а тому це питання є актуальним і становить наукову новизну.

Висновки до розділу

1. Наведено приклади використання різних технологій поверхневої обробки (гартування СВЧ, ЕПО, ЛО, тощо) для підвищення експлуатаційної довговічності та надійності виробів із зносостійких сплавів з карбідною евтектикою (високолегованих чавунів та сталей ледебуритного класу). Констатовано, що плазмова та імпульсно-плазмова обробки входять до числа найбільш перспективних технологій інженерії поверхні легованих чавунів. Відомо використання різних типів плазмових генераторів, які використовують різні принципи генерації плазмового потоку. Серед них перспективним є електротермічний аксіальний плазмовий прискорювач, що працює в атмосфері повітря без використання складного обладнання.

2. Встановлено, що застосування плазмових технологій зміцнення до легованих сплавів на Fe-C основі з карбідною евтектикою (білих чавунів та сталей ледебуритного класу) залишається недостатньо висвітленим в науковій літературі та потребує проведення додаткових досліджень.

3. Визначені можливі напрямки підвищення експлуатаційних властивостей легованих чавунів та сталей ледебуритного класу вдосконаленням їх хімічного складу та обробкою поверхні концентрованими джерелами енергії.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали досліджень

В якості матеріалу досліджень в роботі використані високолеговані чавуни, сірий чавун СЧ-35, конструкційні та інструментальні сталі, хімічний склад яких наведено в таблиці 2.1. Чавуни виплавляли в індукційній печі ємністю 120 кг та розливали у піщані форми. Відливки розрізали електро-ерозійним методом або прецизійним абразивним різанням («Vaincut L Plus» Chennai Metco), після чого шліфували для отримання зразків потрібної форми.

Таблиця 2.1

Хімічний склад досліджених сталей (мас. %)

Сплав	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Ti	інші
270X15Г2НМФТ	2,70	2,20	0,55	14,55	0,93	0,39	0,38	0,11	-
270X14Г4ФТ	2,70	3,96	1,32	13,60	0,21	-	0,04	0,10	-
230X28ГЗ	2,30	3,10	1,26	27,40	-	-	-	0,20	-
300X13	3,30	1,53	1,0	13,0	-	-	-	-	-
SCI-1	3,23	4,02	0,99	0,01	1,56	-	9,87	-	-
SCI-2	3,00	3,92	1,07	4,37	1,60	-	9,14	-	-
SCI-3	3,10	3,99	1,05	9,10	1,71	-	9,49	-	-
SCI-4	3,33	4,41	1,02	0,01	1,51	-	7,42	-	-
SCI-5	3,11	4,12	1,05	4,32	1,59	-	7,34	-	-
SCI-6	3,11	4,11	0,98	9,08	1,59	-	7,50	-	-
SCI-7	3,39	4,24	1,04	0,03	1,71	-	5,22	-	-
SCI-8	3,31	4,14	1,08	4,60	1,53	-	5,28	-	-
SCI-9	3,26	3,97	1,09	9,10	1,59	-	5,27	-	-
SCI-VMn	2,92	12,9	0,57	-	0,95	-	11,90	-	-
170X14Г3С3Н1ФР1	1,70	3,29	3,16	13,77	0,99	-	0,62	-	1,22 В
160X11Г6С2ФМР	1,62	5,81	1,80	10,84	-	0,49	0,50	-	0,41 В

Таблиця 2.1 (продовження)									
160X9Г9С3МР	1,60	8,40	2,67	9,43	-	0,58	-	-	0,59 В
0,3С-1,5В	0,22	1,06	0,95	10,39	-	4,80	5,21	2,55	1,68 В, 5,57 W
0,3С-2,5В	0,25	1,21	1,05	9,50	-	5,14	5,01	2,83	2,70 В 4,68 W
0,3С-3,5В	0,30	0,88	1,14	10,32	-	5,19	5,35	2,78	3,62 В 5,35 W
0,7С-1,5В	0,77	1,16	1,12	10,45	-	5,38	4,97	2,93	1,62 В 5,84 W
0,7С-2,5В	0,72	0,90	1,10	10,35	-	5,57	5,78	2,60	2,75 В 5,05 W
0,7С-3,5В	0,70	1,07	1,18	10,21	-	4,63	5,40	2,71	3,61 В 4,67 W
1,1С-1,5В	1,20	1,10	1,07	10,41	-	4,48	5,37	2,38	1,59 В 5,42 W
1,1С-2,5В	1,11	1,07	1,10	10,36	-	4,69	5,26	2,43	2,73 В 4,85 W
1,1С-3,5В	1,13	1,03	1,06	9,94	-	4,08	4,79	2,39	3,57 В, 4,50 W
СЧ-35	2,95	0,95	1,45	-	-	-	-	-	0,11P 0,08S
75Г	0,75	0,91	0,28	-	-	-	-	-	0,01P 0,01S
Ст3сп	0,12	0,56	0,25	-	-	-	-	-	0,012 S 0,015P
P18	0,80			3,9	-	-	-	-	17,9W

2.2 Методика досліджень

Приготування зразків для мікроструктурних досліджень проводили стандартним методом шліфування на абразивному (SiC) папері різної зернистості та полірування водними суспензіями Al_2O_3 із застосуванням автоматичних полірувальних станків. Поліровані зразки піддавали хімічному травленню у 4 %-му розчині HNO_3 в етиловому спирті.

Вивчення мікроструктури здійснювали за допомогою оптичних мікроскопів «Axiovert 40 MAT» (Carl Zeiss), «Eclipse M200» (Nikon, Tokyo, Japan), «Optika IM 3MET» (OPTIKA, Italy), «GX71» (OLYMPUS) та електронних сканувальних мікроскопів «JSM-7000F» (JEOL), «JSM-6510» (JEOL), «EVO MA15» (Carl Zeiss), «Ultra-55» (Carl Zeiss), «Nova 400 Nano» (FEI). Фазовий хімічний склад визначали локально методом енергодисперсійного аналізу (ЕДА) із використанням детекторів INCAx-sight (Oxford Instruments) та «JED-2300» (JEOL). Об'ємну частку структурних складових визначали лінійним методом Розівалія нанесенням прозорої плівки з 1500 точками на фотографії мікроструктури. Послідовність фазово-структурних перетворень при кристалізації сплавів визначали методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) на аналізаторі «STA 449-F1» (Jupiter).

Фазовий склад сплавів досліджували рентгеноструктурним методом із застосуванням дифрактометрів «X'Pert PRO» (PANalytical), «Ultima IV-Pro» (Rigaku) та ДРОН-3 у $\text{Cu-K}\alpha$ та $\text{Fe-K}\alpha$ випромінюваннях. Кількість залишкового аустеніту розраховували за формулою [130]:

$$A_{\text{зал}} = \frac{100\%}{1 + G(I_{\alpha} / I_{\gamma})}, \quad (2.1)$$

де G – коефіцієнт, що відповідає різним комбінаціям піків, рівний: 2,46 для $I_{\alpha}(200)/I_{\gamma}(200)$; 1,32 для $I_{\alpha}(200)/I_{\gamma}(220)$; 1,78 для $I_{\alpha}(200)/I_{\gamma}(311)$; 1,21 для $I_{\alpha}(211)/I_{\gamma}(200)$; 0,65 для $I_{\alpha}(211)/I_{\gamma}(220)$; 0,87 для $I_{\alpha}(211)/I_{\gamma}(311)$ [98];

I_{α} , I_{γ} – інтегральні інтенсивності дифракційних максимумів аустеніту (200), (220), (311) та α -фази (200), (211).

Об'ємну частку аустеніту знаходили як середнє арифметичне значень, визначених для різних пар ліній.

Вміст вуглецю в залишковому аустеніті знаходили із виразу [130]:

$$a_{\gamma} = 0,3556 + 0,00453x_{\text{C}} + 0,000095x_{\text{Mn}}, \quad (2.2)$$

де a_{γ} – параметр решітки аустеніту, м;

x_C – концентрація вуглецю в аустеніті, %;

x_{Mn} – концентрація марганцю в аустеніті, %.

Параметр решітки аустеніту визначали по положенню ліній аустеніту $(200)_\gamma$ та $(220)_\gamma$ у відповідності з виразом [131]:

$$\alpha_\gamma = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2.3)$$

де h, k, l – індекси площини відображення;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

θ – Брегівський кут (знаходили за допомогою Гауссовської апроксимації та усереднювати для ліній $(200)_\gamma$ та $(220)_\gamma$).

Визначення мікромеханічних властивостей (нанотвердості, модуля Юнга) виконували наноідентуванням алмазною пірамідкою Берковича на пристрої «Nano Indenter G200» (Agilent Technologies). Мікротвердість визначали за допомогою твердомірів «FM-300» (Future-Tech) та OLYMPUS «GX71» індентуванням алмазною пірамідкою Вікерса. Твердість заміряли за методом Роквелла (алмазний конус, шкала С). Визначення трибологічних властивостей проводили за допомогою наступних методик:

а) абразивне зношування за схемою «Three-Body-Abrasion» (ASTM G-65). Проводили на лабораторній установці, виготовленій в ДВНЗ «ПДТУ» (рис. 2.1). Зразок розмірами $7 \times 10 \times 25$ (мм) притискався до поверхні гумового вала, який обертався від однофазного двигуна МСМ-02 за допомогою ременевого редуктора. Абразив (електрокорунд, діаметр часток – 0,3-0,5 мм) безперервно подавався з бункера до місця контакту валика зі зразком з витратою 0,75 кг/хв. Діаметр валика становив 0,045 м, швидкість обертання – 10,8 об/с, навантаження на зразок – 10-20 Н, тривалість випробування – 10-60 хв. Знос зразків оцінювали за втратою маси, яку визначали зважуванням на вагах ВЛР-20 з дискретністю вимірювання 0,0001 г;

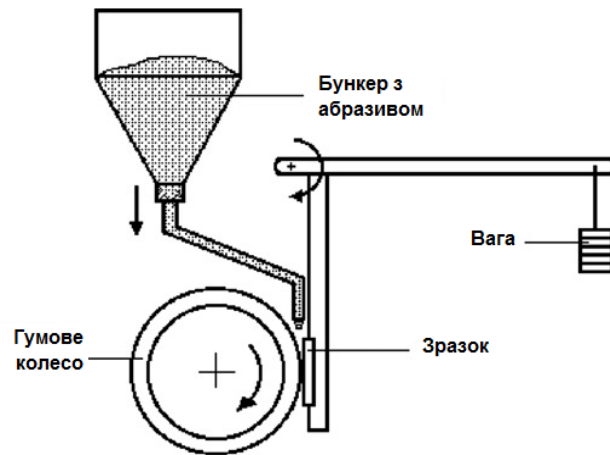


Рис. 2.1. Схема випробувань на абразивне зношування за схемою «Three-Body-Abrasion»

б) адгезійне зношування при сухому терті. Випробування на адгезійне зношування проводили за схемою «Ball-on-Disk» на трибометрі «CSM Instruments» при кімнатній температурі та вологості повітря 70 %. Прикладене нормальне навантаження становило 5 Н. «Диском» слугував дослідний зразок, контртілом – кулька із оксиду алюмінію (Al_2O_3) діаметром 2,97 мм, яка ковзала по кругу радіусом 6 мм зі швидкістю 10 см/с. Загальна дистанція тертя становила 200 м. Через кожні 50 м зразки протирали спиртом та зважували на електронних вагах із дискретністю 0,0001 г. Паралельно із зношуванням проводився запис коефіцієнту тертя.

Крім того, випробування на адгезійне зношування за тією ж схемою проводили з використанням трибометру «Micron-tribo» (Micron-System Ukraine). Навантаження становило 2,5 Н, в якості контртіла використовували кульку діаметром 3,0 мм (матеріал кульки – сталь ШХ15, Al_2O_3 , SiC) або алмазний конус з кутом 120° . Контртіло робило зворотно-поступальні рухи із довжиною ходу 3,5 мм (загальний шлях тертя становив 8,75 м). Зносостійкість сплавів визначали за величиною об'ємного зносу, який розраховували для доріжки тертя довжиною 780 мкм після сканування поверхні профілометром «Micron-beta» (Micron-System Ukraine) із побудовою 3D-зображення зношеної поверхні.

в) абразивно-ерозійне зношування. Випробування на абразивну ерозію

здійснювали на установці, схема якої показана на рис. 2.2. За один тест одночасно випробовували 12 зразків розмірами 10x10x25 мм, які закріплювали в диск. Швидкість обертання диска становила 3200 с^{-1} , кут удару – 90 град. Еродент (кварцовий пісок середньої крупності 0,5 мм) просипався в камеру установки з витратою 0,4 кг/хв та зіткнувся із поверхнею зразку, який рухався зі швидкістю 45,5 м/с. Випробування тривало 30 хв. Знос оцінювали за втратою маси, віднесеної до площі зразка, підданої зношуванню. На кожну експериментальну точку використовували по два різні зразки; усі отримані результати усереднювали. Стійкість до ерозії оцінювали коефіцієнтом E , який розраховували як $E = Z_{em} / Z_{zp}$, де Z_{em} , Z_{zp} – знос еталонного і випробуваного зразків, відповідно. В якості еталону використовували сплав SCI-VMn, який є типовим представником SCI-чавунів [132]. Зразки еталонного сплаву були гартовані у воді від 1100 °С.

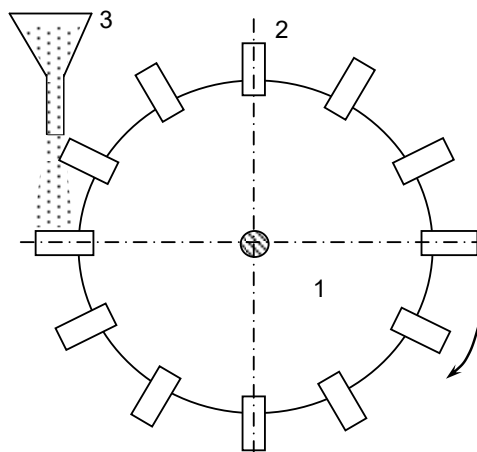


Рис. 2.2. Схема установки для випробувань на ерозійне зношування з обертовим колесом: 1 – диск, 2 – зразок, 3 – бункер з піском

2.3 Обладнання для зміцнювальної обробки поверхні

2.3.1 Конструкція та принцип роботи плазмотрону непрямої дії

Плазмову обробку чавунів проводили з використанням плазмотрону непрямої дії, розробленого в ДВНЗ «ПДТУ» [32, 33] (конструкція представлена на рис. 2.3).

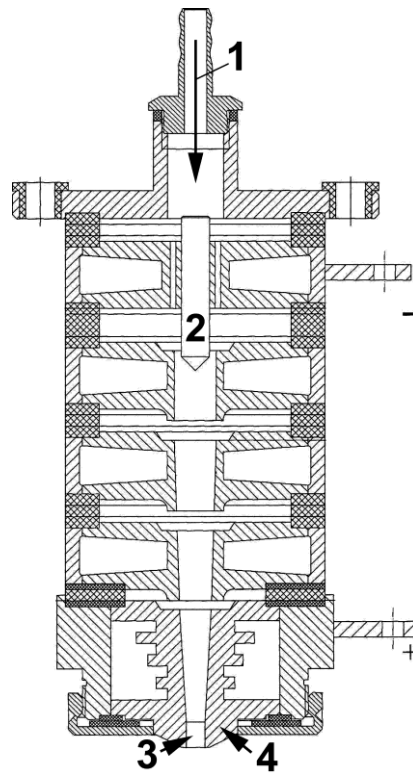


Рис. 2.3. Схема плазмоторону непрямої дії, використаного в даній роботі (1- центральний отвір, 2 - катод, 3 - мідний анод, 4 - система охолодження водою)

В плазмотронах такого принципу дії дуга ініціюється всередині пристрою між коаксіально розташованим катодом (2) та мідним анодом (3), що охолоджується водою (4). Через центральний отвір (1) в плазмотрон подається плазмоутворюючий газ, який іонізується, проходячи крізь дугу. На виході з плазмоторону газовий потік стискається, внаслідок чого в ньому підвищується температура, сягаючи 15-20 тис. К [32]. Розігрітий плазмовий струмінь виходить із сопла і потрапляє на мішень, що знаходиться під плазмотроном, призводячи до її нагріву. Ступінь та швидкість нагріву залежать від тепловкладення, яке визначається тепловою потужністю струменю, його геометричними розмірами та швидкістю сканування.

Плазмову обробку сталем плазмовим струменем проводили за таких умов: а) плазмоутворюючий газ – аргон (витрата – 2 м³/год); б) діаметр вихідного отвору – 6 мм; в) довжина дуги – 150 мм; г) живлення – постійний струм прямої полярності від джерела живлення з напругою холостого ходу 220-300 В, робоча напруга – 55-60 В, потужність – 30-35 кВт.

2.3.2 Конструкція та принцип роботи електротермічного аксіального плазмового прискорювача

Імпульсно-плазмову обробку виконували із використанням електротермічного плазмового прискорювача (ЕАПП), який працює у газодинамічному режимі (рис. 2.4). Прискорювач складається з розрядної камери у вигляді трубчастого розрядника РТФ-6-0,5/10У1 (див. рис. 2.4, а), під'єданого до електричної схеми живлення (див. рис. 2.4, б). Корпус (3) прискорювача виконаний з діелектричного матеріалу і являє собою жорстку товстостінну паперово-бакелітову трубу довжиною 40 см внутрішнім діаметром 8 мм, з товщиною стінки 1 см. Краї корпусу опресовані металевими втулками (1) і (6). До втулки (1) за допомогою нарізного сполучення кріпиться змінний стрижневий електрод (2) діаметром 6 мм, який виконує роль катоду. Один кінець катоду входить у внутрішній канал корпусу, другий виведений назовні. Анодом служить металева втулка (6) з отвором (5) діаметром 6 мм. Відстань між катодом і кільцевим анодом становить 8-15 см.

Електрична блок-схема плазмового прискорювача (див. рис. 2.4, б) складається з блоку генерації імпульсного струму (А) і схеми запуску (Б). Перший складається із ємнісного накопичувача (C_1) та нелінійної індуктивності (L). Накопичувач C_1 має ємність $(1,5-3,0) \cdot 10^{-3}$ Ф, робочу напругу до 5 кВ, максимальну енергію, що запасується – 19-37 кДж. До блоку запуску входять накопичувач енергії (C_3), іскровий розрядник (G), імпульсний трансформатор і конденсатор (C_2). Параметри імпульсно-плазмової обробки, використаної в роботі: а) напруга на електродах – 4 кВ; б) амплітуда струму – до 18 кА; в) відстань від торця ЕАПП до поверхні зразка – 50 мм; г) відстань між електродами ЕАПП – 50 мм; д) матеріал катоду – графіт, вольфрам, сталі, сплави; е) кількість імпульсів – до десяти.

Струм розряду і напруга на електродах ЕАПП реєстрували за допомогою пояса Роговського, омичного подільника напруги і цифрового осцилографа INSTRUSTAR ISDS205A. Фотозйомку витоку плазми із ЕАПП проводили із застосуванням фотокамери «Nikon 1s1» з інтервалом між кадрами 1/1200 с. Приріст температури зразків після ІПО визначали за допомогою термопари, привареної до поверхні зразку.

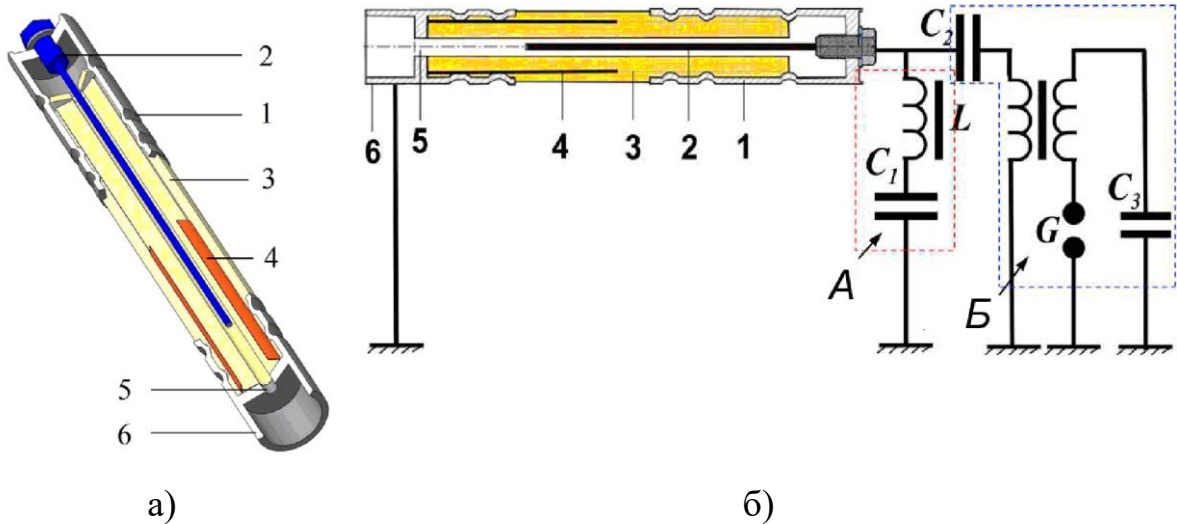


Рис. 2.4. Конструкція корпусу електротермічного аксіального плазмового прискорювача (а) і електрична схема його живлення (б) (1 - металева втулка, 2 – змінний стрижневий електрод, 3 – корпус прискорювача, 4 – діелектричний матеріал, 5 – вихідний отвір, 6 – металева втулка)

2.3.3 Обладнання для лазерної обробки

Лазерну обробку поверхні проводили за допомогою волоконного інфрачервоного лазера «TruFiber 400» (виробник – TRUMPF) з довжиною хвилі 1064 нм максимальною потужністю 400 Вт.

2.4 Математичні та комп'ютерно-інтегровані методи

В дисертаційній роботі використано планування повного факторного експерименту (ПФЕ) 3^2 . При реалізації ПФЕ цього типу отримують регресійну модель четвертого ступеню виду [133]:

$$y = b_0 + b_1F_1 + b_2F_2 + b_3F_1F_2 + b_4F_1^2 + b_5F_2^2 + b_6F_1^2F_2^2 + b_7F_1F_2^2 + b_8F_1^2F_2, \quad (2.4)$$

де $b_0, b_1 \dots b_8$ – коефіцієнти;

F_1 і F_2 – незалежні параметри (фактори).

План ПФЕ 3^2 передбачає варіювання двома незалежними факторами на трьох рівновіддалених рівнях, що передбачає реалізацію $3^2=9$ експериментів.

Після кодування рівняння (2.4) набуває вигляду [133]:

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_1X_2 + a_4Z_1 + a_5Z_2 + a_6Z_1Z_2 + a_7X_1Z_2 + a_8X_2Z_1, \quad (2.5)$$

де a_0, a_1-a_8 – коефіцієнти;

X_1, Z_1 и X_2, Z_2 – кодований вміст V та Cr, відповідно.

Значення коефіцієнтів рівняння (2.5) розраховували як [133]:

$$\begin{aligned} a_0 &= \sum \frac{Rw_i}{N}, \quad a_1 = \sum \frac{Rw_i X_{1i}}{N}, \quad a_2 = \sum \frac{Rw_i X_{2i}}{N}, \quad a_3 = \sum \frac{Rw_i (X_1 X_2)_i}{N}, \\ a_4 &= \sum \frac{Rw_i Z_{1i}}{N}, \quad a_5 = \sum \frac{Rw_i Z_{2i}}{N}, \quad a_6 = \sum \frac{Rw_i (Z_1 Z_2)_i}{N}, \quad a_7 = \sum \frac{Rw_i (X_1 Z_2)_i}{N}, \\ a_8 &= \sum \frac{Rw_i (X_2 Z_1)_i}{N}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

де Rw_i – результат i -го експерименту,

$i = 1-9$ – номер експерименту.

Оскільки ПФЕ 3^2 відповідає умові ортогональності, значимість коефіцієнтів регресії перевіряли шляхом співставлення величини коефіцієнту із його довірчим інтервалом, який розраховується за формулою [129]:

$$\Delta_{b_i} = t_{\alpha; f_i} S_{b_i}, \quad (2.7)$$

де t – критерій Ст'юдента, взятий в залежності від рівня значимості (α) і числа ступенів свободи (f_i) при визначенні дисперсії дослідження i ;

S_{b_i} – середньоквадратична похибка в визначенні коефіцієнту регресії.

Коефіцієнт вважали статистично значимим, коли виконувалась умова:

$$|b_i| \geq \Delta_{b_i}, \quad (2.8)$$

Середньоквадратичну похибку в визначенні коефіцієнтів регресії рівнян-

ня (2.7) знаходили за виразом:

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_y^2}{nN}, \quad (2.9)$$

де n – кількість дублів при визначенні дисперсії дослідів.

Для визначення дисперсії дослідів один із дослідів (в центрі плану) дублювали тричі. За результатами дублювання розраховували дисперсію дослідів за формулою [133]:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{g=1}^{n_0} (y_{o_g} - \bar{y}_o)^2}{f_1}, \quad (2.10)$$

де y_{og} – результат g -го дубля (повтору) дослідів в центрі плану;

\bar{y}_o – середнє арифметичне значення усіх n_0 дублювань центрального дослідів

f_1 – число ступенів свободи;

$$f_1 = n_0 - 1.$$

Перевірку гіпотези про адекватність отриманих моделей проводили за допомогою F-критерію (Фішера), розрахункове значення якого визначали як [133]:

$$F_{f_1; f_2}^{\text{розр.}} = \frac{S_{\text{неад.}}^2}{S_y^2}, \quad (2.11)$$

де $S_{\text{неад.}}^2$ – дисперсія неадекватності, яку розраховують за формулою:

$$S_{\text{неад.}}^2 = \frac{\sum_{u=1}^N (y_{u_{\text{розр.}}} - y_{u_{\text{експ.}}})^2}{f_2}, \quad (2.12)$$

де $y_{u_{\text{розр.}}}$ і $y_{u_{\text{експ.}}}$ – значення відгуку в u -му досліді, розраховані відповідно по рі-

внянню регресії та визначені експериментально;

f_2 – число ступенів свободи ($f_2 = N - k$);

k' – число коефіцієнтів, що залишились після перевірки на адекватність).

Гіпотезу про адекватність рівняння приймали за умови [133]:

$$F_{\text{розр.}} \leq F_{\text{табл.}}, \quad (2.13)$$

Експериментальні результати піддавали статистичній та регресійній обробці за допомогою відповідних функцій табличного процесору MS Excel.

Термодинамічне моделювання кристалізації легованих чавунів проводили з використанням комп'ютерної програми «Thermo-Calc» (база даних «TCFE12: TCS Steel and Fe-alloys (2022)»).

РОЗДІЛ 3

ПОВЕРХНЕВЕ МОДИФІКУВАННЯ ЛЕГОВАНИХ ЧАВУНІВ СТАЛИМ ПЛАЗМОВИМ СТРУМЕНЕМ

В даному розділі представлено результати дослідження впливу поверхневої обробки сталюм плазмовим струменем, який генерується плазмотроном непрямої дії (див. розділ 2), на мікроструктуру та експлуатаційні властивості високолегованих чавунів, а також сталей ледебуритного класу, що мають структуру, подібну до чавунів.

3.1 Математична модель нагріву поверхні плазмовим струменем

Через високу швидкість нагріву прями вимірювання температури нагрітої плазмою поверхні дають високу похибку, тому для визначення температури використовують математичне моделювання. Отримання розрахункових даних про розподіл температури в металевому виробі з урахуванням зміни теплофізичних властивостей потребує вирішення нелінійного тривимірного диференціального рівняння теплопровідності [134]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{c\rho} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right], \quad (3.1)$$

де $\lambda = \lambda(T)$, $c = c(T)$ – коефіцієнт теплопровідності та теплоємність, що залежать від температури, відповідно;

ρ – густина металу.

Зміну температурного поля в чавунному зразку при плазмовій обробці моделювали методом кінцевих елементів за допомогою програмного пакету «Siemens PLM FEMAP», оснащеного модулем «MSC.Nastran». З урахуванням високого ступеня концентрації енергії джерела нагріву і великих градієнтів те-

температури в просторі і часі, область моделювання покривалася рівномірною тривимірною сіткою з кроком ($\Delta X = \Delta Y = \Delta Z = 0,02$ мм); часовий крок становив 0,001 с.

У кожній елементарній одиниці обсягу середовища (підхід Лагранжа) баланс потоку тепла визначається співвідношенням:

$$c_p \cdot \bar{\rho} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + c_p \cdot \bar{\rho} (\nabla_j \cdot T) V_j - \lambda \cdot \nabla_j \nabla_j T = \hat{\omega} \quad (3.2)$$

за початкової умови:

$$T(x^j, 0) = \hat{T}(x^j) \quad (3.3)$$

На поверхні (тіла, об'єму, рідини) граничні умови визначаються як:

- за температурою поверхні (її частини S_T):

$$T(x^j, t) \Big|_{S_T} = \hat{T}(x^j, t) \quad (3.4)$$

- за тепловим потоком (у напрямку зовнішньої нормалі $\vec{\nu}$ до поверхні):

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial \nu} \Big|_{S_G} = \hat{q} \Big|_{S_q} + q \Big|_{S_\alpha} + q \Big|_{S_\beta} \quad (3.5)$$

де $\hat{q} = q(x^j, t)$ – потік тепла через границю S_q .

Для конвекційної складової теплового потоку через поверхню в «MSC Nastran» використовують нелінійну залежність:

$$q \Big|_{S_\alpha}^\infty = -\alpha \left(T^\mu - \hat{T}_\infty^\mu \right) \Big|_{S_\alpha} = -\alpha \hat{Q} \Big|_{S_\alpha} \quad \text{де } \hat{Q} = \left(T^\mu - \hat{T}_\infty^\mu \right), \quad (3.6)$$

а для променевої складової теплового потоку – вираз:

$$q \Big|_{S_\beta}^\infty = -\beta \left[e_e (T + T_{abs})^4 - a_e T_a^4 \right] \Big|_{S_\beta} = -\beta f \left[e_e W - a_e T_a^4 \right] \Big|_{S_\beta}. \quad (3.7)$$

У виразах (3.2)-(3.7) використано такі позначки: $W = (T + T_{abs})^4$, α – коефіцієнт конвекційної тепловіддачі, β – стала Больцмана; $\hat{\omega}$ – потужність внутрішнього джерела тепла; $S_G = S_q \cup S_\alpha \cup S_\beta \cup S_T$; $T = T(x, j, t)$ – температура; t – час; $\hat{T}_\infty = \hat{T}(x^j, t)$ – температура середовища біля поверхні S_α з конвекційним теплообміном; T_{abs} – зміщення розрахункової температури T від абсолютного нуля; $\hat{T}_a = \hat{T}_a(\vec{x}, t)$ – абсолютна температура тіла, з яким тіло має променевий теплообмін через поверхню S_β ; $0 \leq \mu \leq 1$ – показник ступеню; $0 \leq e_e \leq 1$ – коефіцієнт випромінювання поверхнею джерела; $0 \leq a_e \leq 1$ – коефіцієнт поглинання променевої енергії поверхнею тіла. Позначка « $\hat{}$ » над параметром вказує, що його величина задається.

Для більш точних розрахунків коефіцієнт теплопровідності задавали в програму через інтерфейс «MSC.Nastran» як функцію від температури:

$$\lambda(T) = -0,0155 \cdot T + 49,2 \quad (3.8)$$

Результати розрахунків представлені на рис. 3.1 у вигляді зміни температури поверхні високохромистого чавуну по вісі «плями» в залежності від швидкості переміщення плазмотрону. За результатами моделювання були вибрані такі режими плазмової обробки (ПО) високохромистого чавуну: (а) режим № 1 (швидкість переміщення струменю $v = 0,60$ м/хв); (б) режим № 2 ($v = 0,40$ м/хв);

(в) режим № 3 ($v = 0,325$ м/хв); (г) режим № 4 ($v = 0,250$ м/хв). Для всіх режимів сила струму становила 230-250 А. Ці режими забезпечують нагрів поверхні до $\sim 800-900$ °С (режим № 1), $\sim 1000-1200$ °С (режим № 2), $\sim 1300-1400$ °С (режим № 3), $\sim 1500-1550$ °С (режим № 4).

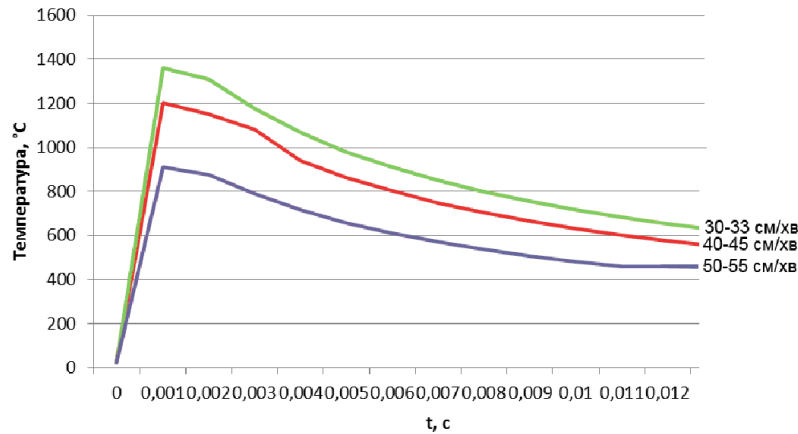


Рис. 3.1. Зміна температури поверхні високохромистого чавуну по вісі «плями» при різних швидкостях переміщення плазмового струменя

Передбачалось, що вибрані режими мають забезпечувати обробку як без оплавлення поверхні (№ 1-3), так і з оплавленням поверхні (№ 4). Результати моделювання нагріву за режимом 4 представлені на рис. 3.2, а (у вигляді загальної картини розподілу температури в зразку) та на рис. 3.2, б (у вигляді температурного градієнту по перетину зразка).

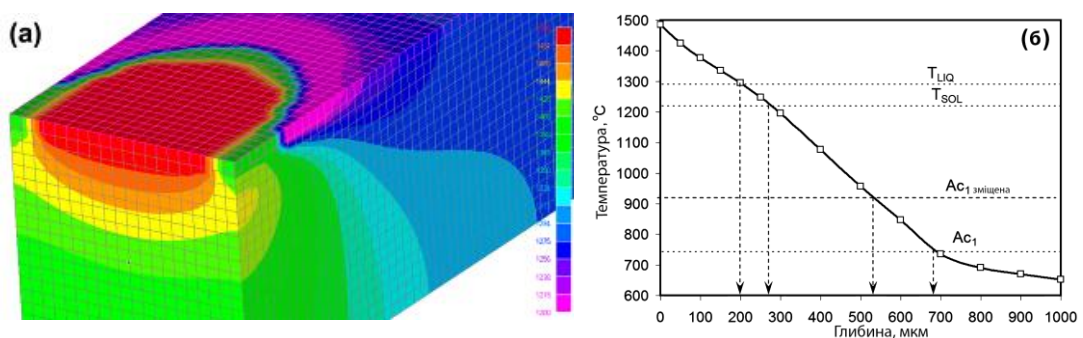


Рис. 3.2. Результати FEM-моделювання нагріву високохромистого чавуну плазмовим струменем: (а) температурне поле, (б) розподіл температури по глибині зразку

Можна бачити, що у самій поверхні температура сягає 1485 °С знижуючись на глибині ~200 мкм до температури Liquidus (1290 °С), тобто цей шар має бути повністю розплавленим. В шарі, що залягає на глибині від 200 мкм до 270 мкм температура перевищує температуру Solidus (1220 °С), вказуючи на те, що цей шар є частково розплавленим. На відстані 270-685 мкм від поверхні температура відповідає аустенітній області ($T \geq A_{c1}$). На більшій відстані від поверхні температура не перевищує A_{c1} , тобто тут при нагріві не відбувається фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення.

3.2 Модифікування високохромистого чавуну плазмовим струменем в залежності від типу вихідної структури

3.2.1 Вплив режиму ПО на структурно-фазовий стан та мікротвердість чавуну 270X15Г2НМФТ

Плазмове зміцнення поверхні найбільш актуальне для спеціальних чавунів, призначених для роботи в умовах інтенсивного зношування. Високохромисті чавуни в литому стані характеризуються низькими властивостями, тому їх піддають термічній обробці. Оброблюваність різанням ВХЧ покращують відпалом на ферито-карбідну структуру [135]; зносостійкість підвищують дестабілізуючим гартуванням, що формує мартенситну або мартенсито-аустенітну матрицю з дисперсними вторинними карбідами (ВК) [136]. Таким чином, для ВХЧ характерний різний тип вихідної мікроструктури, що може впливати на зміцнюючий ефект від плазмової обробки. Оскільки це питання становить значний науковий та практичний інтерес, в даній роботі досліджували ефективність поверхневого модифікування плазмовою обробкою високохромистого чавуну в залежності від вихідного типу його мікроструктури.

Матеріалом дослідження слугував чавун 270X15Г2НМФТ (див. табл. 2.1) у вигляді зразків розміром 5×10×25 мм, підданих термічній обробці відповідно до стандартної процедури гартування високохромистих чавунів (витримка при 950 °С протягом 2,5 год з охолодженням у маслі) [136]. Структуроутворення у

270X15Г2НМФТ аналізували за допомогою термодинамічного моделювання в програмі «Thermo-Calc». Як випливає із рис. 3.3, а, в даному чавуні можуть утворюватися наступні фази: BCC_A2 (ферит), FCC_A1 (аустеніт), FCC_A1#2 (карбід MC), карбіди M_7C_3 та $M_{23}C_6$. Фазові складові, їх рівноважний хімічний склад та температури кристалізації наведені в таблиці 3.1. Згідно з табл. 3.1, фаза FCC_A1 # 2 являє собою збагачений титаном і ванадієм карбід MC, який також вміщує деяку кількість Mo (5,21 %) і Cr (2,66 %).

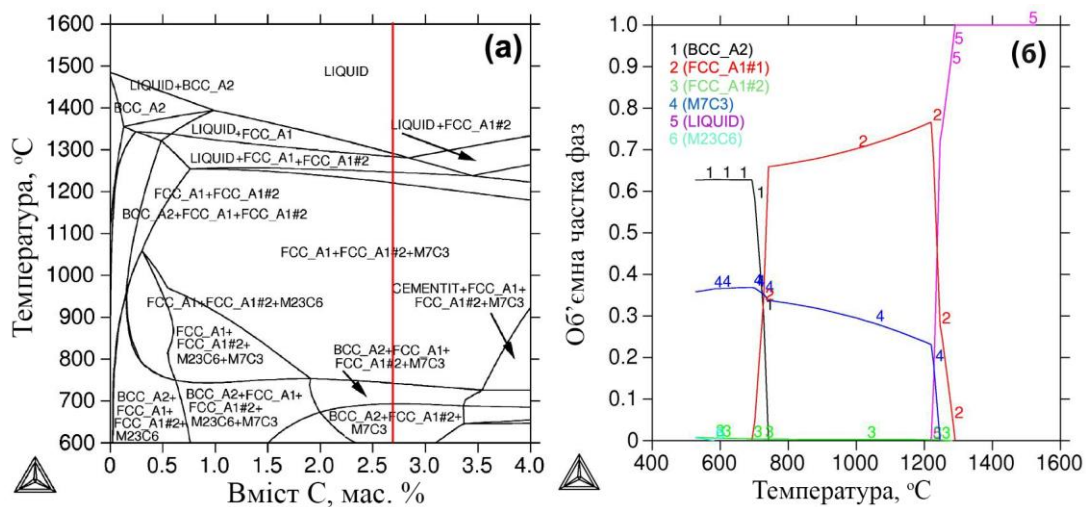


Рис. 3.3. Фазова діаграма системи М–С (де М – легуючі елементи в складі 270X15Г2НМФТ) (а) та послідовність кристалізації чавуну 270X15Г2НМФТ (б) (вертикальна лінія на (а) відповідає вмісту вуглецю в дослідженому чавуні)

Таблиця 3.1

**Початкова температура кристалізації фаз (T_s) та їх
рівноважний хімічний склад в чавуні 270X15Г2НМФТ**

Фаза	T_s , °C	Вміст, мас. %								
		C	Mn	Si	Cr	Mo	Ti	Ni	V	Fe
Аустеніт	1290	0,32	2,19	0,70	1,39	0,04	0,00	1,82	0,00	93,53
MC	1275	18,65	0,08	0,00	2,66	5,21	46,41	0,00	26,93	0,07
M_7C_3	1248	8,71	4,00	0,00	47,11	1,18	0,00	0,06	1,07	37,86
Ферит	743	0,01	0,69	0,86	0,90	0,05	0,00	0,73	0,01	96,75
$M_{23}C_6$	579	5,23	0,02	0,00	24,96	8,34	0,00	0,08	0,00	61,37

Згідно з рис. 3.3, а, першим з розплаву кристалізується аустеніт (у вигляді дендритів) при 1290 °С за реакцією (3.9). При зниженні температури розплаву об'ємна частка аустеніту збільшується, а рідина, що залишається, насичується вуглецем та легуючими елементами. Починаючи приблизно з 1275 °С, в структурі кристалізується карбід МС відповідно до реакції:



Кристалізація продовжується евтектичною реакцією при 1248-1200 °С:



Твердофазні перетворення включають евтектоїдну реакцію при 743 °С:



та перитектоїдну реакцію при 579 °С:



При кімнатній температурі термодинамічно рівноважна структура чавуну складається з: фериту (62,9 об.%), карбідів M_7C_3 (36,5 об.%), МС (0,3 об.%) і M_{23}C_6 (0,3 об.%).

Було досліджено вплив ПО на властивості і структуру чавуну 270X15Г2НМФТ в різному структурному стані металевої матриці [137], а саме: а) в литому стані (структура – переважно аустеніт) – умовне позначення «Л»; б) в дестабілізованому стані (гартування від 950 °С, відпуск при 200 °С (структура – мартенсит відпуску+вторинні карбіди) – умовне позначення «НВ»; в) відпущеному стані (гартування від 950 °С, відпуск при 600 °С; структура – ферит+зернисті карбіди) – умовне позначення «ВВ». У вихідному стані зразки мали таку твер-

дість: «Л» – 48 HRC, «НВ» – 59 HRC, «ВВ» – 38 HRC. В результаті плазмової обробки за режимам № 1 і № 2 середня твердість чавуну «Л» збільшилася до 50 HRC і 51 HRC, відповідно (рис. 3.4, а), а після обробки по режимам № 3 і № 4 вона знизилася до 47 HRC і 46 HRC, відповідно.

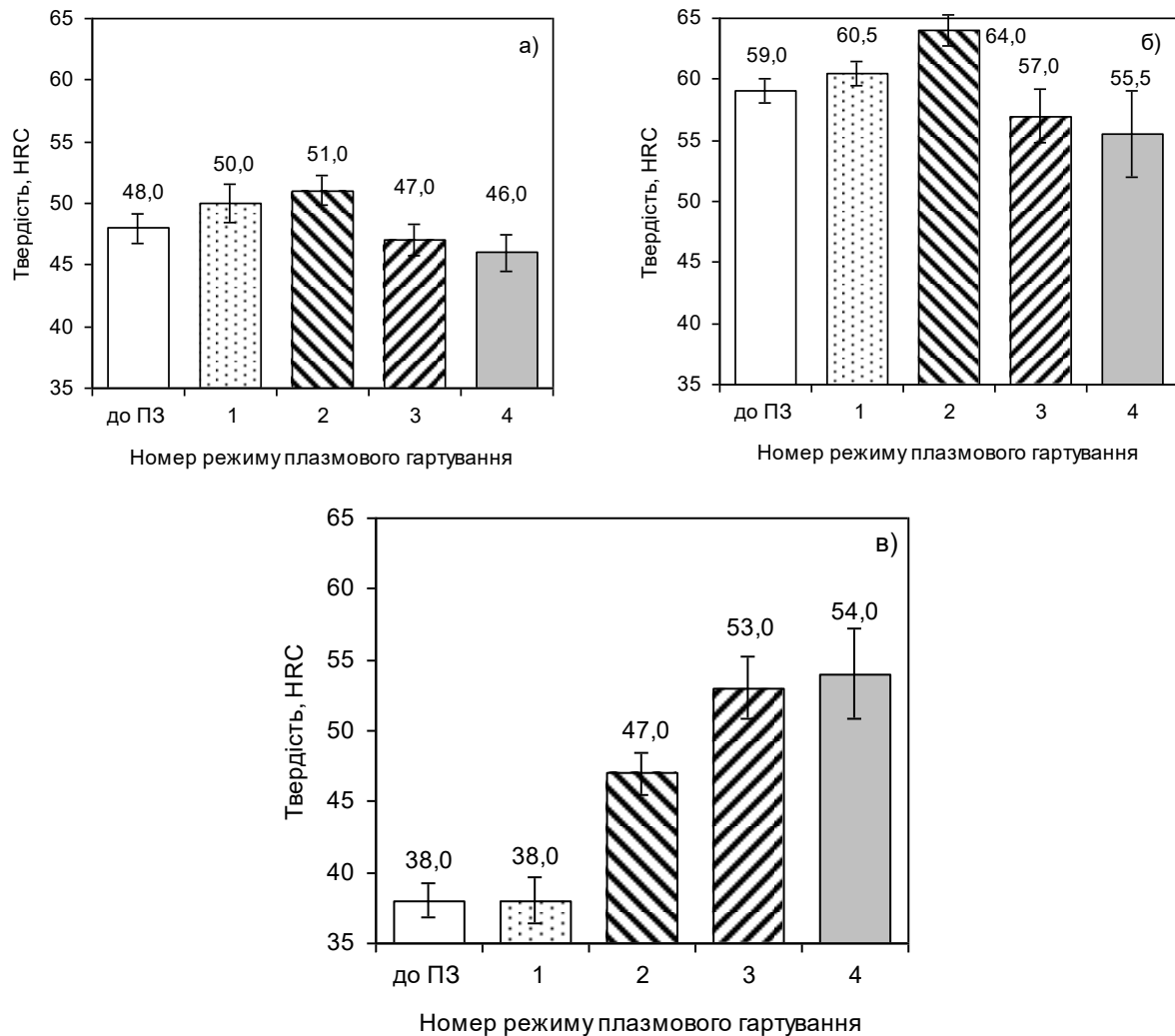


Рис. 3.4. Вплив ПО на твердість чавуну «Л» (а), «НВ» (б), «ВВ» (в)

Плазмова обробка по режимам № 1 та № 2 підвищила твердість зразків «НВ» до 60,5 HRC та 64 HRC, відповідно (див. рис. 3.4, б), але знизилася твердість чавуну до 57 HRC і 55,5 HRC після ПО за режимами № 3 та № 4, відповідно. Інший характер впливу плазмової обробки на твердість був отриманий на зразках «ВВ» (див. рис. 3.4, в): ПО за режимом № 1 практично не змінило рівень твердості (38 HRC), а при переході до режимів № 2-4 вона послідовно зросла до 47 HRC, 53 HRC і 54 HRC, відповідно.

3.2.1.1 Плазмова обробка чавуну в литому стані

Мікроструктура литого чавуну являла собою евтектику «Аустеніт + M_7C_3 » і дендрити з невеликою кількістю продуктів перетворення аустеніту (рис. 3.5, а) [136]. Відстань між вісями вторинних дендритів становила $32,6 \pm 4,8$ мкм.

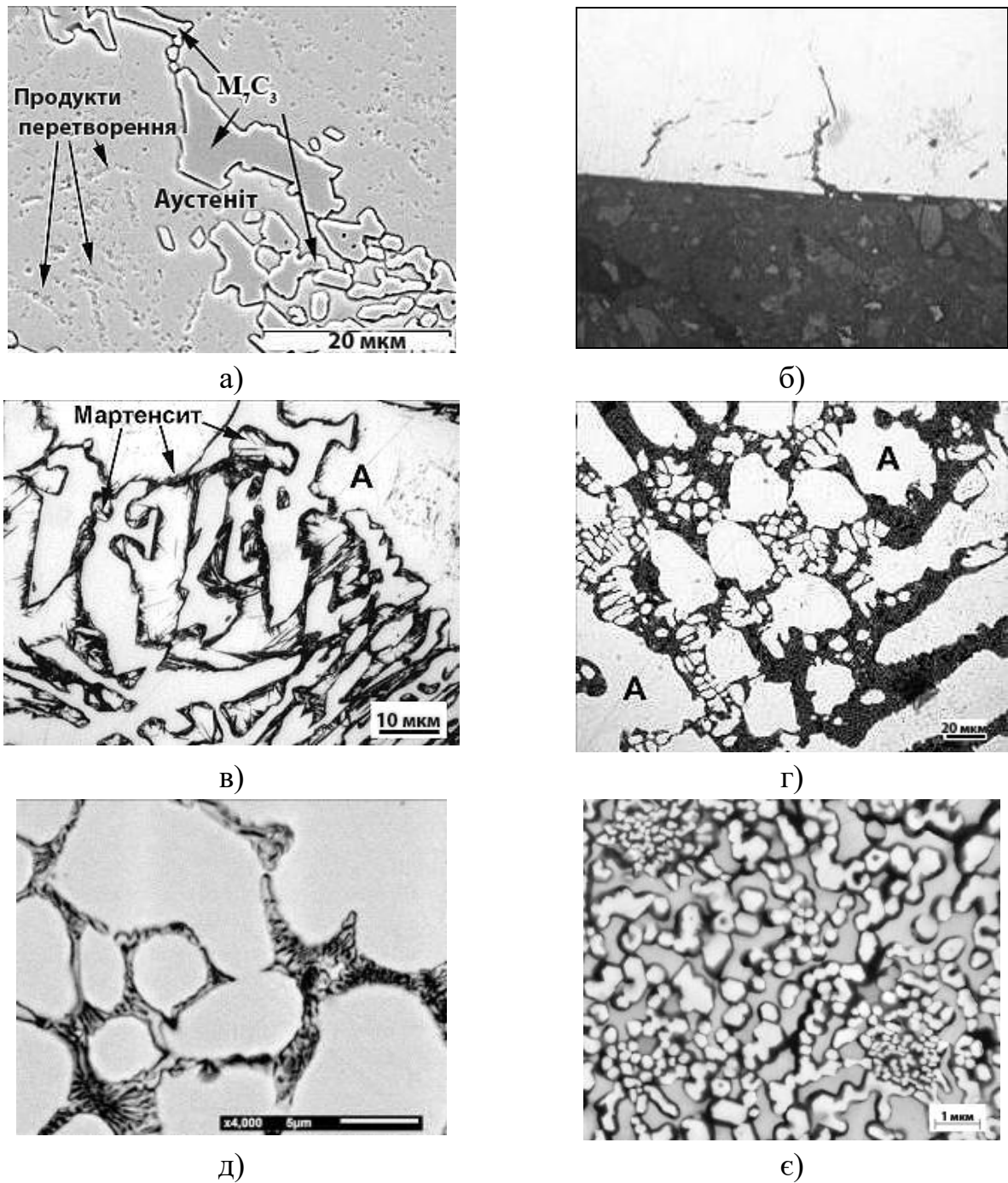


Рис. 3.5. Мікроструктура зразків «Л»: вихідний стан (а), після ПО за режимами № 1 (б, в), № 4 (г-е) [136]

Плазмова обробка зразків «Л» за режимом № 1 майже не змінила характеру мікроструктури в порівнянні з литим станом за винятком того, що на глибину до 100 мкм по контуру евтектичних карбідів з'явилася темна «облямівка», сформована голчастим мартенситом (рис. 3.5, в). Після обробки за режимом № 2 біля самої поверхні зразка в дендритах зникли продукти розпаду аустеніту, після плазмової обробки за режимами № 1 та № 2 в зразках «Л» були виявлені тріщини, розташовані перпендикулярно поверхні (рис. 3.5, б).

Плазмова обробка за режимом № 3 збільшила глибину залягання повністю аустенітної структури, при цьому зникла також мартенситна «облямівка» навколо евтектичних карбідів. ПО за режимом № 4 призвело до оплавлення поверхні на глибину до 170 мкм. Оплавлений шар складався з великих (20-50 мкм в перерізі) дендритів вихідного аустеніту і дрібних (2-10 мкм) дендритів, що сформувалися в місцях розплавлення колишніх евтектичних колоній (рис. 3.5, г). По їх границях утворилась тонка сітка карбідної евтектики з дуже дрібними карбідними волокнами – 0,1-0,5 мкм в перерізі, в той час як в структурі основи розмір евтектичних карбідів сягав 5-10 мкм (рис. 3.5, д). В більш глибоких шарах евтектична сітка змінюється великими ділянками евтектики, сформованої тонкими (0,2-0,8 мкм) стрижевидними карбідами M_7C_3 (рис. 3.5, е). Далі слідує перехідна зона з частково оплавленими карбідами вихідної евтектики, за якою розташовується зона термічного впливу.

На рис. 3.6 представлені усереднені криві зміни мікротвердості дендритних областей зразків «Л» по перетину модифікованого шару для різних режимів ПО. Плазмова обробка за режимом № 1 практично не вплинула на профіль мікротвердості, яка на будь-якій відстані від поверхні варіювалась в межах 470-570 HV. ПО за режимом № 2 підвищила мікротвердість матриці до 640-660 HV на глибину до 30 мкм від поверхні без видимої зміни мікроструктури. Після обробки по режиму № 3 у поверхні на глибину до 150 мкм виник шар зниженої до 450 HV мікротвердості внаслідок стабілізації аустенітної структури матриці. Більш суттєве зниження твердості в модифікованому шарі (до 380 HV) зафіксовано після оплавлення за режимом № 4, що пов'язано з формуванням по-

вністю аустенітної матриці та частковим розчиненням карбідів хрому.

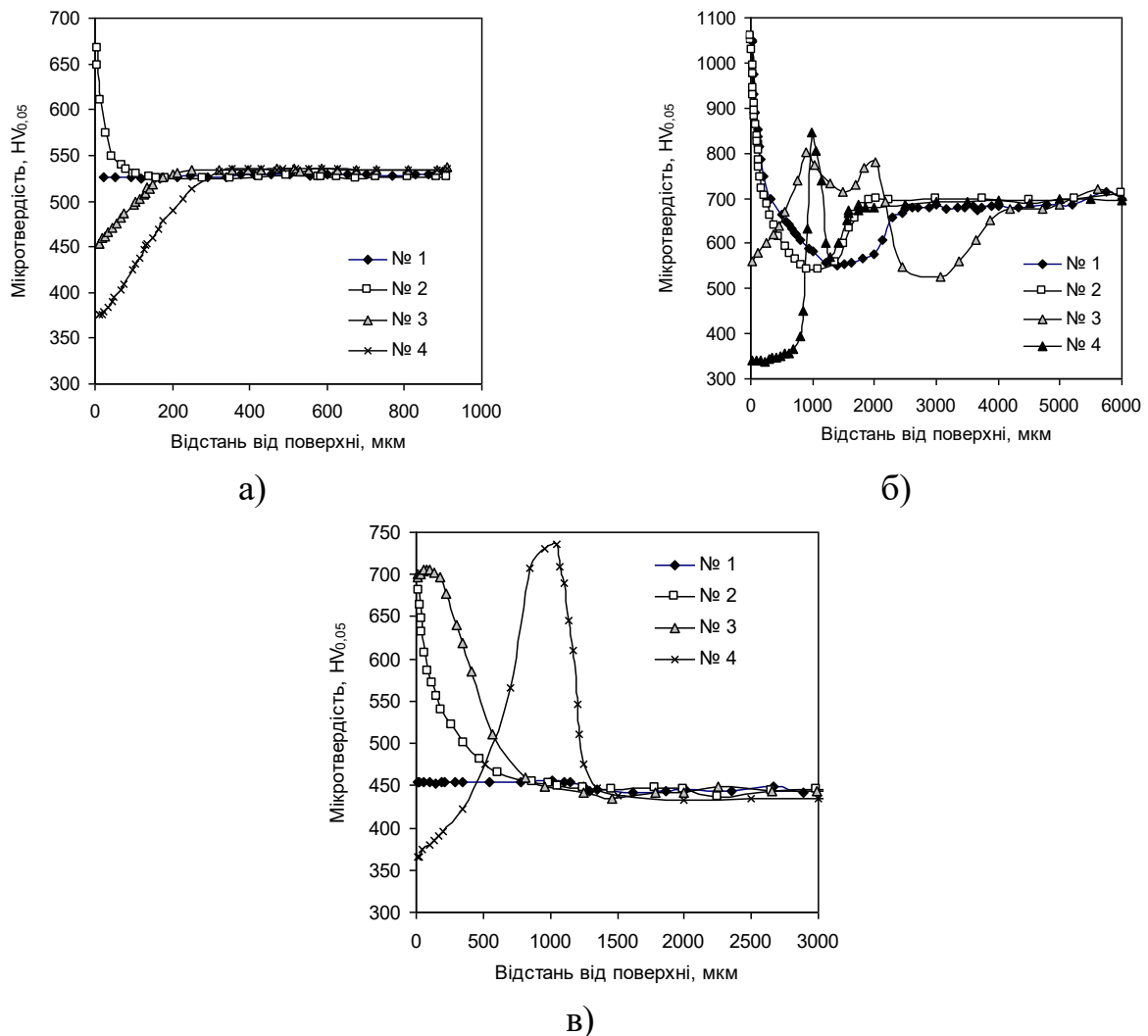


Рис. 3.6. Зміна мікротвердості металевої матриці по перетину зразків «Л» (а), «НВ» (б), «ВВ» (в) (біля кривих вказано номер режиму ПО)

3.2.1.2 Плазмова обробка чавуну в стані «НВ»

Вихідна структура зразків «НВ» складалась із евтектичних карбідів M_7C_3 та матриці «Мартенсит + Аустеніт», в якій були розподілені вторинні карбіди M_7C_3 та $M_{23}C_6$ » (рис. 3.7, а, рис. 3.8). Плазмова обробка зразків «НВ» за режимами № 1 і № 2 викликала посилення розтравлюваності приповерхневого шару, пов'язане зі збільшенням кількості ВК за рахунок появи нових, більш дисперсних включень. Товщина модифікованого шару становила 1000-1200 мкм і 1700-1800 мкм – для режимів № 1 і № 2, відповідно.

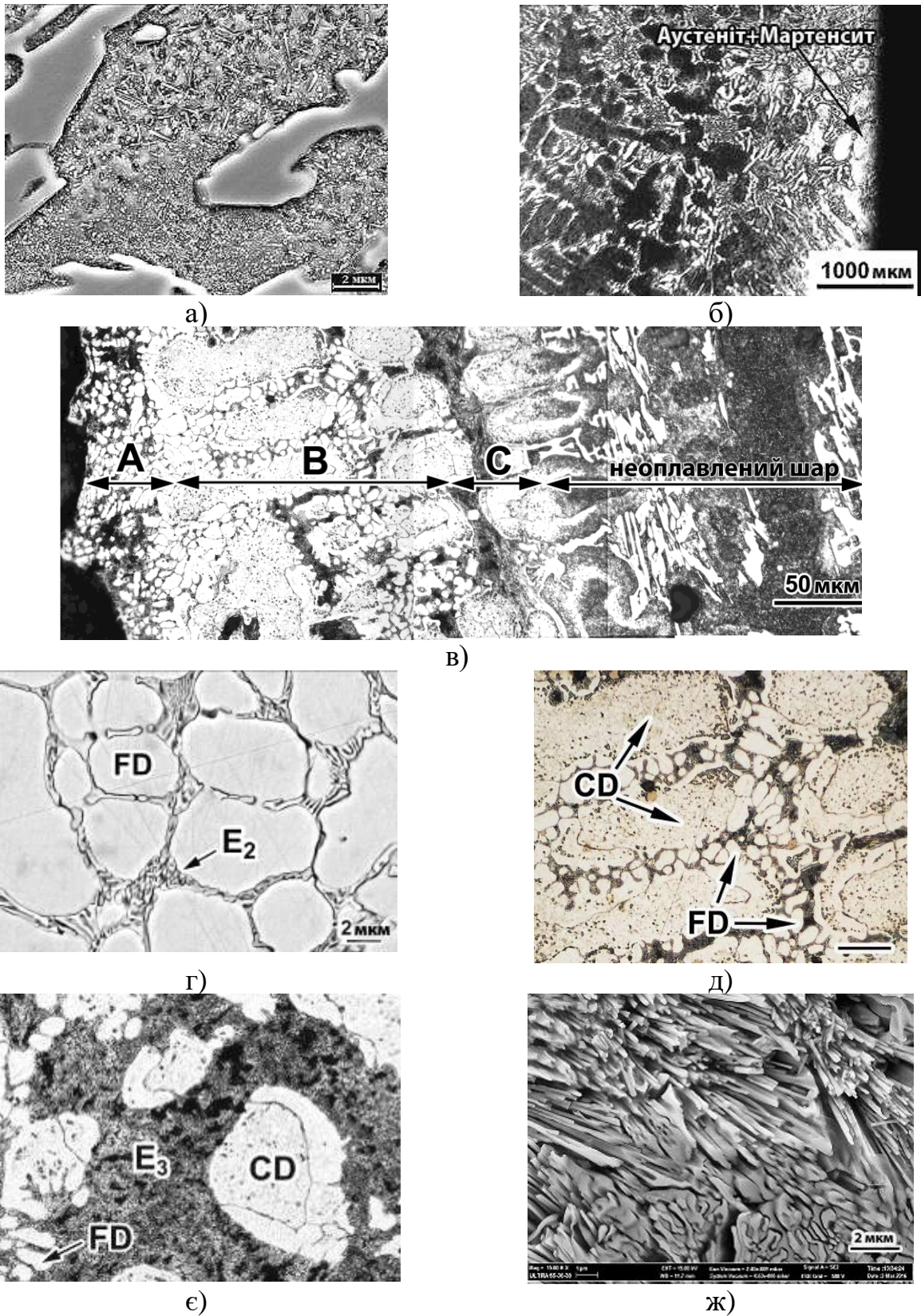


Рис. 3.7. Мікроструктура зразків «НВ»: вихідний стан (а), після ПО за режимами № 3 (б), № 4 (в-ж) (FD – дрібні дендрити, CD – крупні дендрити)

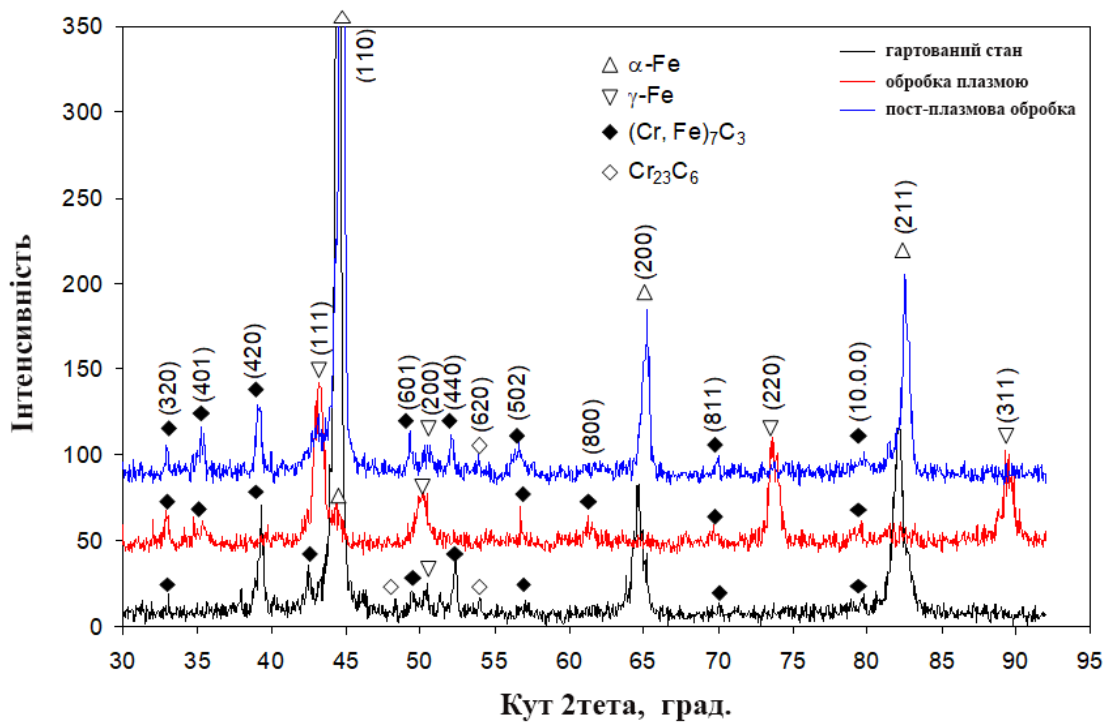


Рис. 3.8. Дифрактограма чавуну 270X15Г2НМФТ (зразки «НВ») ($\text{CuK}\alpha$): вихідний стан (а), плазмова обробка за режимом № 4 (б); ПО (№ 4) + гартування від 800 °С (в)

В межах модифікованого шару мікротвердість була розподілена нерівномірно (див. рис. 3.6, б): в приповерхневому шарі шириною 30-40 мкм вона сягала високих значень (1000-1080 HV), після чого знижувалась, сягаючи на певній глибині (800-1100 мкм – режим № 1, 1200-2200 мкм – режим № 2) до рівня 500-570 HV. Далі мікротвердість зростала до рівня, характерного для немодифікованої структури центральних шарів (650-720 HV). Після обробки за режимом № 3 біля самої поверхні (на глибину до 250 мкм) сформувався світлий шар з твердістю 550-620 HV та аустенітно-мартенситною матрицею з включеннями вторинних карбідів (рис. 3.7, б). У міру віддалення від поверхні структура розтравлювалась більш сильно, а її мікротвердість зростала, досягши 800 HV на глибині 850-900 мкм. Зона підвищеної мікротвердості поширювалась на глибину до 2000 мкм, приблизно в її середній частині фіксувалась ділянка деякого зниження мікротвердості до 710-730 HV. На глибині >2000 мкм «тверда» зона змінюється «м'якою» (≤ 600 HV), після чого твердість виходить на вихідний рівень на глибині

≥ 4000 мкм.

Плазмова обробка з оплавленням (режим № 4) привела до істотної модифікації приповерхневого шару ВХЧ на глибину близько 230 мкм [138]. Модифікована зона складається з трьох послідовно розташованих шарів: шар А (шириною ~ 50 мкм), шар В (~ 150 мкм) та шар С (~ 30 мкм), як показано на рис. 3.7, в. Структура шару А складається із дрібних дендритів (позначені на рис. 3.7, як FD – Fine Dendrites), оточених тонкою сіткою евтектичних карбідів (шириною 0,05-0,20 мкм), які входять до новоутвореної карбідної евтектики E_2 . Відстань між вісями вторинних дендритів в шарі А складає $2,7 \pm 0,4$ мкм, що приблизно в десять разів нижче у порівнянні з основою.

На відміну від шару А, шар В містить дендрити різного розміру. Крупні дендрити (помічені як CD – Coarse Dendrites – на рис. 3.7, д), мають таку саму відстань між вісями вторинних дендритів, як в основі чавуну. Крупні дендрити оточені дрібними дендритами ($5,3 \pm 0,9$ мкм). Для крупних дендритів характерна дуплексна будова із зовнішньою світлою «оболонкою» та темним «ядром»; вони містять вторинні карбіди, які переважно зосереджені в «ядрі» (рис. 3.7, е). Границя розділу «оболонка/ядро» чітко окреслена тонкою (0,12-0,25 мкм у ширину) карбідною сіткою.

Шар С є граничним між розплавленою та не розплавленою зонами. Його особливістю є темні «масивні» ділянки евтектики E_3 (див. рис. 3.7, е), яка залягає між крупними дендритами. «Масивна» евтектика складається з дуже тонких (0,05-0,10 мкм) щільно розташованих евтектичних карбідних волокон гексагональної (в перетині) форми, характерної для M_7C_3 (рис. 3.7, ж). Мікротвердість «масивної» евтектики (E_3) є невисокою, на рівні твердості дендритів (318 ± 32 HV). На периферії шару С нова карбідна евтектика плавно переходить у частково розплавлені вихідні евтектичні карбіди, утворюючи перехідну зону товщиною ~ 10 мкм між повністю/частково розплавленими шарами та неоплавленою частиною зразка. Шари А, В та С не містять евтектичних карбідів вихідного розміру, що вказує на те, що під час обробки плазмою ці шари були зачеплені оплавленням. Загальна ширина цих шарів становить ~ 230 мкм. Повне

оплавлення мало місце в зоні, що лежить на глибині до ~50 мкм від поверхні (шар А). Часткове оплавлення шару В пояснюється часом перебування зразка під плазмовим струменем (малим для повного розчинення початкових дендритів). Як впливає з дифрактограм на рис. 3.8, плазмове оплавлення призвело до істотної зміни фазового стану чавуну: різко зросла (до 90 %) об'ємна частка аустеніту, зменшилася інтенсивність піків карбіду M_7C_3 , зникли лінії карбіду $M_{23}C_6$. Останнє вказує на значне розчинення карбідів, що стабілізувало аустеніт.

Особливості дуплексної будови дендритів в перехідній зоні були досліджені за допомогою енергодисперсійного аналізу. Він не виявив суттєвої різниці в хімічному складі «оболонки» і «ядра» за винятком невеликого (~1 %) збагачення хромом останнього. Для оцінки розподілу хімічних елементів по поверхні дендритів було виконано дослідження в режимах зворотньо-відбитих електронів («Back Scattered Electrons - BSE») і ЕДА-«маппінг». BSE-дослідження (рис. 3.9, а) показало, що дендрити мають світліше забарвлення, аніж евтектика у зв'язку зі збагаченням елементами з більшим атомним номером (вірогідніше за все – залізом, $Z_{Fe}=26$). Темніший колір карбідної евтектики вказує на її збагачення елементами з меншим атомним номером (в основному, хромом, $Z_{Cr}=24$). Це ж підтверджується розподілом Fe та Cr вздовж лінії сканування (рис. 3.9, б). «Оболонка» має трохи яскравіший BSE-контраст, аніж «ядро», що вказує на її збідненість на хром. Мапи розподілу хрому та заліза показують (рис. 3.9, в, г), що хром, в основному, був зосереджений в евтектичних колоніях, в той час як вміст заліза в евтектиці був дуже низьким. З рис. 3.9, в випливає, що «оболонка» дендритів містить менше хрому в порівнянні з «ядром». Вміст хрому на границі «оболонка/ядро» є вищим, аніж в матриці, але нижчим в порівнянні з евтектикою. На відміну від цього, вміст заліза на границі вищий, аніж в евтектиці.

Можна припустити, що дуплексність крупних дендритів пов'язана із виділенням латентного тепла при кристалізації карбідної евтектики. Ці дендрити знаходяться в перехідній зоні, отже при плазмовому нагріві вони були оточені рідиною, яка виникла в місцях розплавлення евтектичних колоній. При кристалізації цієї рідини (за евтектичною реакцією) виділилось латентне тепло

(138 кДж/кг для білого чавуну [139]), яке викликало перегрів периферійних ділянок дендритів та їх повторне оплавлення. Хром дифундував з оплавленої «оболонки» до евтектичного аустеніту, збідненого на хром. Після розсіяння тепла відбулась кристалізація «оболонки» з утворенням чіткої границі між нею та «ядром».

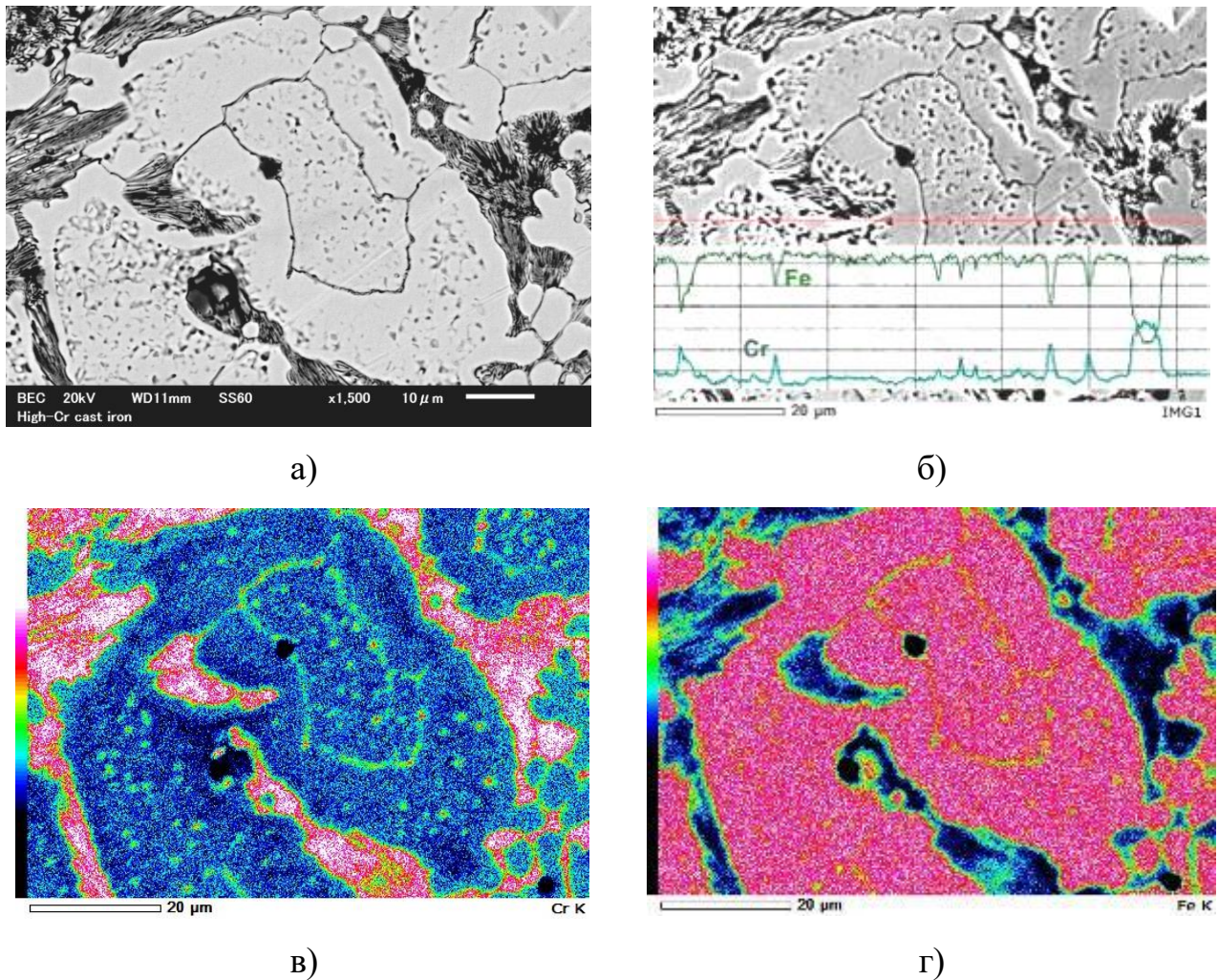


Рис. 3.9. Результати ЕДА-дослідження крупних дендритів в оплавленій зоні: BSE-зображення (а), розподіл елементів вздовж лінії (б), «мапінг» хрому (в) та заліза (г)

Представлені вище результати показують, що плазмова обробка призвела до модифікації приповерхневих шарів ВХЧ. Це виразилось у значному подрібненні мікроструктурних складових, механізм якого можна описати наступним чином. До ПО вихідна мікроструктура ВХЧ складалася з великих дендритів з

мартенситною структурою та грубих колоній евтектики «Аустеніт+M₇C₃» (E₁) (рис. 3.10, а). Плазмовий нагрів зумовив виникнення градієнту температури від поверхні всередину зразка. У самому верхньому шарі (А), нагрітому вище температури ліквідус, відбулось повне розплавлення як дендритів, так і евтектики E₁ (див. рис. 3.10, б). У шарах В та С (з температурою між «ліквідусом» та «солідусом») розплавилась тільки евтектика E₁; крупні дендрити збереглися у нерозплавленому стані. В крупних дендритах відбулося перетворення мартенситу в аустеніт та часткове розчинення вторинних карбідів в матриці. Шари з температурою нижче температури «солідус» не оплавилась, зберігаючи вихідну мікроструктуру.

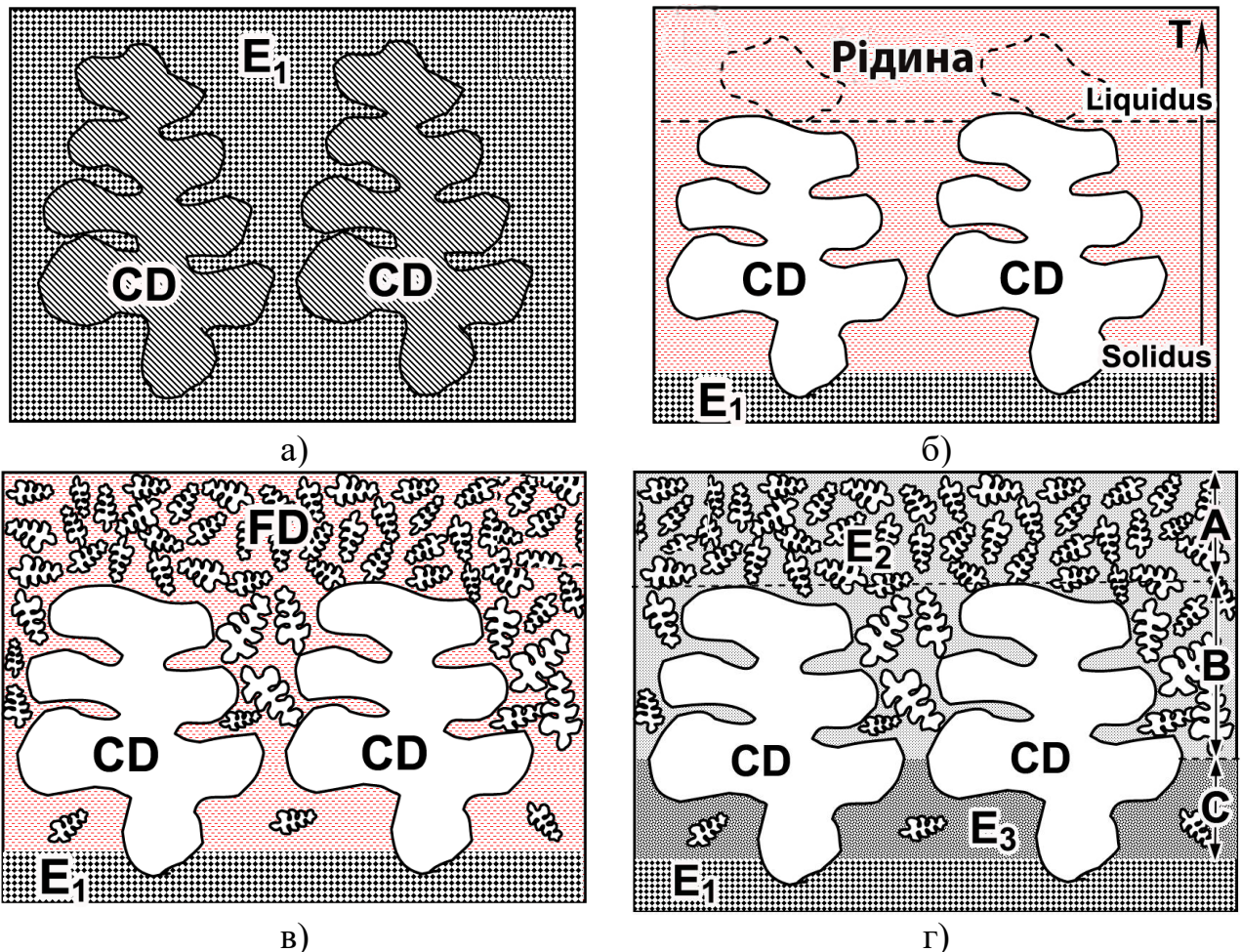


Рис. 3.10. Схема структуроутворення у ВХЧ при плазмовому оплавленні (червоні та чорні/сірі кольори відповідають розплавленій та твердій фазам відповідно): а) вихідний стан; б) стадія плавлення; в) стадія кристалізації дрібних дендритів; г) стадія кристалізації евтектики E₂ та E₃

Після закінчення плазмового нагріву температура розплавленої зони знизилась через інтенсивний тепловідвід у основу зразка. Перша стадія кристалізації відбувалась шляхом утворення нових дрібних дендритів в міру зниження температури розплаву до рівня «ліквідусу». Згідно з теорією гомогенного зародження кристалів [140], енергетичний бар'єр зародження критичного зародку (ΔG^*), та критичний радіус зародку (r^*) розраховуються як:

$$\Delta G^* = \left[\frac{16\pi(\gamma^{SL})^3 T_m^2}{3(\Delta H_m)^2} \right] \cdot \frac{1}{(\Delta T)^2} \quad \text{та} \quad r^* = \left[\frac{2\gamma^{SL} T_m}{\Delta H_m} \right] \cdot \frac{1}{\Delta T}, \quad (3.13)$$

де γ^{SL} – енергія на поверхні розділу твердої та рідкої фаз;

ΔH_m – зміна ентальпії;

T_m – критична кристалізації;

ΔT – ступінь переохолодження.

Як випливає з рівняння (3.13), енергетичний бар'єр зародження є зворотно пропорційним квадрату ступеню переохолодження. Відповідно, розмір критичного зародку зменшується зі збільшенням ΔT , яка, в свою чергу, зростає із збільшенням швидкості охолодження. Оскільки швидкість охолодження після ПО є дуже високою (оцінюється як 10^5 К/с [35]), критичний розмір дендритного зародку повинен бути дуже малим, що приводить до виникнення великої кількості зародків аустеніту. Їх зростання було зупинено швидким охолодженням, що призвело до утворення дрібних дендритів у шарі А (див. рис. 3.10, в). Зародження дрібних дендритів у шарі В відбувалось в межах колишніх евтектичних колоній, де концентрація вуглецю була занадто високою для рівноважного формування дендритів аустеніту. Втім, ці дендрити формувались через значний вигреш в хімічній енергії, зумовлений високою швидкістю охолодження, що призвело до пересичення аустеніту вуглецем. Дрібні дендрити в шарі В виявилися дещо грубішими, ніж у шарі А, через менший ступінь переохолодження. По завершенні кристалізації шар А містив лише дрібні дендрити; шар В містив

як дрібні, так і грубі дендрити (див. рис. 3.10, г). У найбільш віддаленому від поверхні шарі С зародження дендритів в межах евтектичних ділянок було майже повністю подавлене через значно меншу рушійну силу (що привело до утворення лише окремих дрібних дендритів у шарі С поряд із практично неоплавленими крупними дендритами). Таким чином, шар С перебував у рідкому стані до початку евтектичного перетворення з кристалізацією евтектики E_3 .

При досягненні температури евтектичного перетворення залишковий розплав кристалізувався у вигляді «нової» евтектики «Аустеніт+ M_7C_3 » двох морфологічних типів – E_2 та E_3 . У шарах А та В відбувалась кристалізація евтектики E_2 у вигляді сітки по границях дрібних дендритів (див. рис. 3.10, г). На відміну від цього, в шарі С розплав кристалізувався у вигляді «масивної» евтектики E_3 , яка повністю займала колишні евтектичні ділянки. Висока швидкість постплазмового охолодження призвела до різкого зменшення критичного розміру карбідного зародку; крім того, вона зробила боковий ріст карбідів кінетично несприятливим. Це призвело до утворення тонкої карбідної сітки (E_2) або нанорозмірних карбідних волокон, щільно упакованих в карбідну колонію (E_3). Як наслідок, матриця в евтектиці E_3 виявилась збідненою на вуглець та карбідоутворюючі елементи, що різко зменшило твердорозчинну компоненту зміцнення аустеніту. Це пояснює низьку мікротвердість «масивної» евтектики (~ 320 HV), незважаючи на присутність в ній великої кількості карбідних волокон. Крупні аустенітні дендрити, збагачені С, Cr, Mn, Mo завдяки частковому розчиненню вторинних карбідів, показали більш високу мікротвердість (330-350 HV) у порівнянні із «масивною» евтектикою. Пересичення дрібних дендритів було ще більшим, оскільки вони не зазнавали виділення карбідів при швидкій кристалізації. Збільшення вмісту елементів в аустеніті викликало його високу стійкість до фазового перетворення під час охолодження. Тому в оплавлених шарах дрібні та грубі дендрити мали переважно аустенітну структуру, яка не відповідає термодинамічно стабільному стану (α -фаза), визначеному за допомогою «ThermoCalc» моделювання.

Переважно аустенітна структура оплавлених плазмою шарів має знижену

мікротвердість на глибину до 230 мкм як у дендритах, так і в евтектичних колоніях. Із збільшенням глибини шару до ~500 мкм твердість суттєво зростала, що пов'язано з плазмовим нагрівом у аустенітну область із наступним $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворенням за мартенситним механізмом. Таким чином, шар, який залягає на глибині 230-500 мкм можна вважати плазмозагартованим. Його мікротвердість є вищою за мікротвердість основи гартованого 270X15Г2НМФТ завдяки подрібненню мартенситних кристалів [36]. На глибині близько 600-800 мкм мікротвердість є нижчою за основу; в цьому шарі температура при ППО не перевищувала точки A_{c1} , отже тут відбувся відпуск мартенситу. Таким чином, шари на глибині 230-800 мкм відносяться до зони термічного впливу, в якій всі структурні зміни відбувалися в твердому стані.

3.2.1.3 Плазмова обробка чавуну в стані «ВВ»

Структура зразків «ВВ» у вихідному стані складалась з зернистих карбідів, рівномірно розподілених у феритній матриці. Плазмова обробка чавуну «ВВ» за режимом № 1 не змінила початкової мікроструктури зразка: на різному віддаленні від поверхні вона представляла собою зернистий перліт з мікротвердістю 430-480 HV. ПО за режимом № 2 підвищило мікротвердість до 600-670 HV на глибину до 70 мкм (див. рис. 3.6, в). Ще більший ефект був отриманий після ПО за режимом № 3: мікротвердість модифікованого шару зросла до 680-720 HV, а його товщина збільшилася до ~300 мкм. Цей шар мав дисперсну темну мікроструктуру, що поступово переходить в зернистий перліт в міру віддалення від поверхні. ПО за режимом № 4 сформувала на поверхні неоднорідну структуру, в якій оплавлені ділянки чередуються з неоплавленими. Неоплавлені ділянки мали структуру і мікротвердість, характерні для режиму № 3, а оплавлені – для чавуну «НВ» після режиму № 4. В даному випадку на профілях мікротвердості відсутня ділянка відпуску (ЗТВ), присутня в зразках чавуну «НВ» після всіх режимів ПО.

3.2.1.4 Вплив пост-термообробки на структуру оплавленого шару

Після оплавлення за режимом № 4 в поверхневих шарах усіх зразків (незалежно від вихідного стану) утворилась аустенітно-карбідна структура, в якій

аустеніт мав високу стабільність до мартенситного перетворення завдяки своєму насиченню хромом та вуглецем. Такий стан є метастабільним, тобто є термодинамічні передумови для розпаду пересиченого аустеніту з утворенням вторинних карбідів. Для його реалізації зразки «НВ», оброблені плазмою за режимом № 4, було піддано пост-плазмовій термічній обробці, яка включала витримку при 800 °С впродовж 2 год з охолодженням в маслі. З аналізу отриманої мікроструктури (рис. 3.11, а-є) випливає, що витримка при 800 °С суттєво змінила мікроструктуру відносно оплавленого стану. Відбулося виділення дисперсних (0,05-0,2 мкм) вторинних карбідів з аустеніту як в дендритах, так і в межах евтектичних колоній. Виділення ВК збіднило аустеніт, і він перетворився на мартенсит при охолодженні з температури витримки. Це викликало майже двократне підвищення мікротвердості дендритів в оплавлених шарах – з 350-400 HV до 650-750 HV. Підвищення температури витримки до 950 °С забезпечило додаткове збіднення аустеніту, про що свідчить зростання твердості до 780-820 HV; при цьому відбулося укрупнення вторинних карбідів (0,1-0,6 мкм) відносно витримки при 800 °С (див. рис. 3.11, д, є).

3.2.1.5 Аналіз впливу ПО на твердість високохромистого чавуну

Представлені вище результати показують, що плазмова обробка справляє різний зміцнюючий ефект в залежності від вихідного мікроструктурного стану ВХЧ. Найменш ефективною для високохромистого чавуну є ПО в литому стані, тобто при вихідній мікроструктурі із великою кількістю первинного аустеніту, стабільного до мартенситного перетворення. Для отримання високої твердості після плазмового гартування модифікований шар повинен мати переважно мартенситну структуру; формування мартенситу можливе лише після виділення з аустеніту певної кількості ВК, що вимагає тривалої витримки при температурах вище A_{c1} [4]. В умовах високих швидкостей нагріву і охолодження, притаманних плазмовій обробці, та відсутності витримки, цього не відбувається, тому первинний аустеніт не зазнає мартенситного перетворення. Більш того, при ПО за режимами № 1 і № 2 навіть не встигає завершитися перетворення продуктів розпаду в аустеніт, що вказує на різке розширення температурного інтервалу

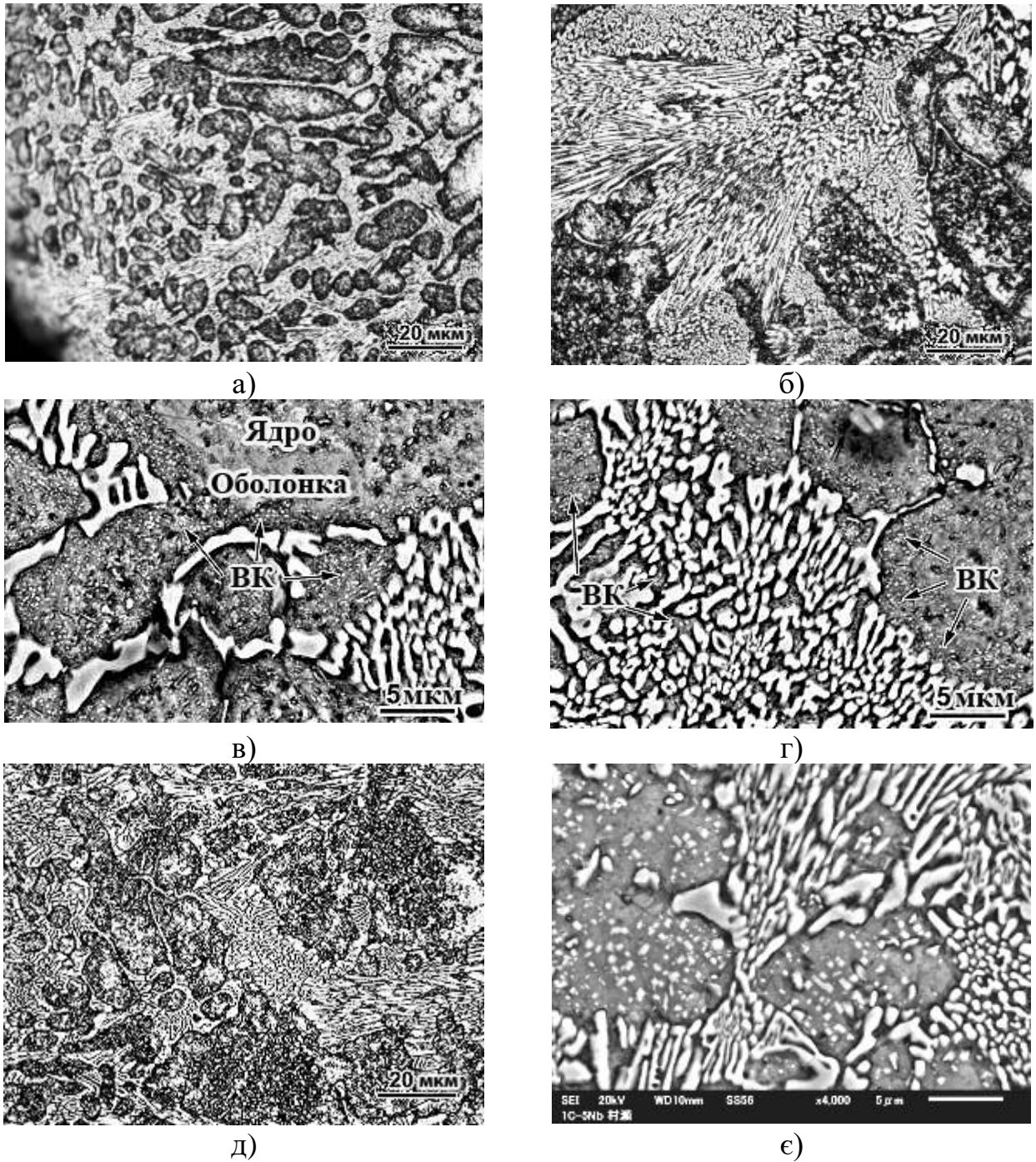


Рис. 3.11. Оптичні (а, б, д) та електронні (в, г, е) зображення оплавленого шару високохромистого чавуну після пост-плазмової обробки при 800 °С (а-г) та 950 °С (д, е) (ВК – вторинні карбіди)

зворотного фазового перетворення при збільшенні швидкості нагріву.

З цих причин ПО за режимами № 1 і № 2 практично не змінює мікроструктуру чавуну; приріст мікротвердості у вузькому поверхневому шарі до ~650 HV після реалізації режиму № 2 пояснюється деформаційним зміцненням аустеніту внаслідок теплових деформацій при різких нагріванні/охолодженні.

У разі плазмового оплавлення в поверхневому шарі розчиняються евтектичні карбіди, розплав насичується хромом і вуглецем, і при швидкій кристалізації формуються дендрити пересиченого цими елементами аустеніту, по межах яких кристалізується карбідна евтектика у вигляді тонкої сітки. Загальна кількість карбідів в оплавленому шарі знижується, що в сукупності з формуванням повністю аустенітної матриці призводить до зниження твердості щодо вихідного стану. Таким чином, плазмове гартування ВХЧ в литому стані не забезпечує очікуваного зміцнення при плазмовому модифікуванні поверхні.

Суттєвий зміцнюючий ефект від плазмової обробки був отриманий на зразках «НВ», які мали в початковому стані матрицю з оптимальним вмістом вуглецю і легуючих елементів, досягнутим виділенням ВК при попередній термічній обробці. В даному випадку матриця була «підготовлена» для мартенситного перетворення при плазмовій обробці. Після ПО за режимами № 1 і № 2 в зразках «НВ» відбулось підвищення мікротвердості матриці до 1000-1080 HV, що на 150-200 HV перевищує твердість мартенситу, отриманого в цьому чавуні при об'ємній термообробці. Це пов'язано з подрібненням мартенситних кристалів внаслідок різкого зменшення розміру критичного зародка аустеніту при великому ступеню перегріву поверхні. Крім того, в модифікованому шарі відбулося виділення нових, більш дисперсних ВК, що забезпечили додаткове зміцнення. Можна припустити, що вони виникли за механізмом динамічного деформаційного старіння в місцях скупчення дефектів кристалічної будови, характерних для мартенситу.

Розподіл мікротвердості по перетину модифікованих шарів в чавуні «НВ» залежить від градієнту температури в зразку при плазмовому нагріванні. При температурах вище A_{C1} відбувається фазова перекристалізація і (при досить високій

температурі) – розчинення карбідів; за більш низьких температур – розпад вихідної мартенситної структури. Останнє призводить до утворення зони термічного впливу (ЗТВ) – «м'якого» шару під плазово-гартованим шаром, що є неминучим при вихідній нерівноважній структурі, якою в даному випадку є мартенсит відпуску. В ЗТВ спостерігається «провал» на кривих розподілу твердості по перетину модифікованого шару.

При ПО зразків «НВ» за режимом № 4 твердість поверхні, навпаки, знижується, оскільки температура досягає області плавлення та розчинення ВК із відповідною стабілізацією аустеніту. У міру віддалення від поверхні температура стає недостатньою для розплавлення, але достатньою для перекристалізації і мартенситного перетворення, що формує під м'яким аустеніто-карбідним шаром шар підвищеної твердості зі структурою «Мартенсит+Карбіди». Таким чином, для модифікованих шарів в чавуні «НВ» за будь-якого режиму ПО характерна немонотонна зміна мікротвердості по перетину зразку.

Структура чавуну «ВВ» характеризується тим, що практично весь вуглець є зосередженим в карбідах (евтектичних і вторинних). Ця обставина ускладнює досягнення високої твердості при мартенситному перетворенні, оскільки це вимагає певного насичення твердого розчину вуглецем за рахунок часткового розчинення ВК. ПО за режимом № 1 не забезпечує такого розчинення, в результаті чого твердість чавуну залишається низькою. Зазначене розчинення відбувається при підвищенні температури нагріву у випадку реалізації режиму № 2; в результаті чого на поверхні утворюється модифікований шар підвищеної твердості. З подальшим збільшенням температури поверхні (режим № 3) мікротвердість та товщина модифікованого шару додатково зростають, але й тут не досягається така ж мікротвердість, як при обробці зразків «НВ», вочевидь, через недостатнє насичення аустеніту вуглецем. Повне розчинення карбідів відбувається при оплавленні чавуну (режим № 4), проте воно супроводжується надмірною стабілізацією аустеніту до мартенситного перетворення, і твердість поверхні падає відносно режимів № 2 та № 3. Для чавуну «ВВ» характерна відсутність «провалу» твердості під «твердим» гартованим шаром, оскільки вихідна структура матриці («Ферит + Карбіди») не

знає перетворень в зоні термічного впливу плазми.

Результати досліджень показують, що найбільший зміцнюючий ефект при плазмовому гартуванні ВХЧ забезпечується в тому випадку, якщо вихідна металева матриця має структуру «Мартенсит + ВК», а гартування не супроводжується оплавленням поверхні. Отже, якщо плазмове гартування є завершальною операцією, то йому повинна передувати об'ємна термообробка з дозованим виділенням вторинних карбідів, що полегшить досягнення оптимального стану аустеніту при плазмовому нагріві. Альтернативним варіантом є поєднання плазмового оплавлення з пост-плазмовою термічною обробкою. В цьому випадку оплавлення поверхні є виправданим, оскільки воно призводить до істотного подрібнення дендритів і евтектичних колоній, що має позитивно вплинути на в'язкість руйнування поверхні при зношуванні і контактних навантаженнях. Подальша дестабілізація аустеніту при пост-обробці забезпечує дисперсійне зміцнення дендритів та стимулює мартенситне перетворення аустеніту. Таким чином, оплавлення в поєднанні з пост-плазмовою обробкою дозволяють отримати такий самий фазово-структурний стан матриці і мікротвердість, як і після об'ємного гарту, але при істотному подрібненні структурних складових чавунів.

3.2.2 Абразивна зносостійкість чавуну 270X15Г2НМФТ, підданого плазмової обробці за різними режимами

На рис. 3.12 представлені дані щодо абразивного зносу чавуну 270X15Г2НМФТ в залежності від вихідного стану і режиму ПО (тривалість випробувань на зношування – 1 год). У вихідному (до ПО) стані найбільш високий знос ($\Delta m = 0,0482$ г) мали зразки в стані високого відпуску, мінімальний знос був характерний для зразків в стані гартування і низького відпуску ($\Delta m = 0,0375$ г); знос литих зразків був близький до зносу зразків «ВВ» ($\Delta m = 0,0445$ г). ПО за режимами №№ 1-3 викликало зниження зносу литих зразків до 0,0380-0,0395 г; після ПО за режимом № 4 знос збільшився до $\Delta m = 0,0425$ г. В зразках «НВ» ПО за режимами №№ 1-2 підвищило зносостійкість з досягненням мінімального значення Δm (0,0310 г) після режиму № 2. Подальше зростання температури нагріву (режими № 3 та № 4) збільшило втрату маси зразків «НВ» до рівня вихідного

стану. Плазмове гартування зразків «ВВ» за режимом № 1 не вплинуло на знос чавуну, тоді як гартування за режимами № 2 і № 3 викликало істотне зниження зносу. Звертає на себе увагу те, що після режиму № 4 знос всіх груп зразків досяг приблизно одного рівня. Додатковий нагрів при 800 °С і 950 °С оплавлених зразків «НВ» зменшив їх знос до рівня нижче рівня «НВ», модифікованого за режимом № 2, що пов'язано з диспергуванням мікроструктури при оплавленні.

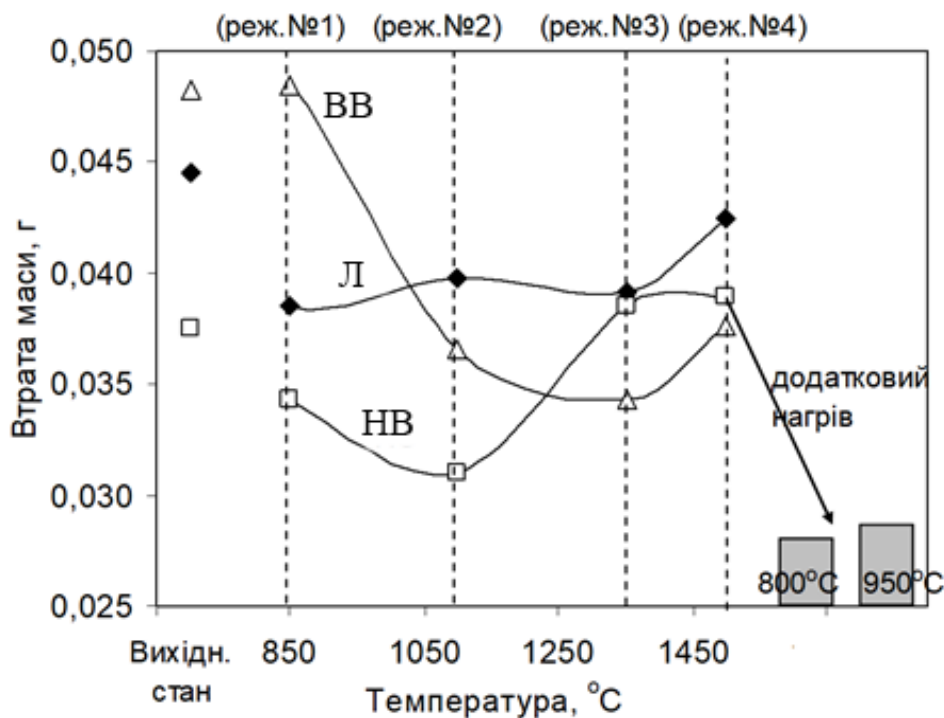


Рис. 3.12. Вплив температури нагрівання поверхні при плазмовій обробці на абразивний знос чавуну 270X15Г2НМФТ

Представлені вище результати показують, що плазмова обробка по-різному впливає на мікроструктуру і властивості високохромистого чавуну в залежності від його вихідного стану. Для чавуну в литому стані плазмова обробка за режимами, при яких температура не перевищує 1200 °С, не супроводжується суттєвими змінами в мікроструктурі і зносостійкості чавуну. Лише в поверхневому шарі, в безпосередній близькості від евтектичних карбідів, тобто там, де аустеніт є збідненим за вуглецем і хромом, ПО приводить до формування голчастого мартенситу, що незначною мірою (на 14 %) підвищує зносостійкість чавуну.

У разі оплавлення в поверхневому шарі зменшується кількість евтектичних карбідів та формується стабільна аустенітна матриця, що призводить до зниження твердості і зносостійкості чавуну.

Високий рівень зносостійкості був характерний для зразків, попередньо підданих гартуванню і низькому відпуску. Тут найнижчий знос досягається ПО за режимом № 2, тобто без оплавлення. Це пов'язано з додатковим підвищенням твердості внаслідок формуванням дрібногочастого мартенситу. Оплавлення викликає різке підвищення зносу внаслідок формування пересиченого вуглецем та хромом аустеніту, який має підвищену стабільність до фазових перетворень, в тому числі – до деформаційного мартенситного перетворення (ДМП) при зношуванні.

Високівідпущені зразки мають після ПО за режимом № 1 найвищий (з усіх зразків) знос. Це пояснюється тим, що при швидкісному нагріванні не встигає пройти розчинення зернистих карбідів, в результаті чого аустеніт, що виникає після переходу критичної точки, не насичується вуглецем, і після охолодження формується м'який низьковуглецевий мартенсит або продукти розпаду аустеніту. ПО за режимами № 2 і 3 підвищує зносостійкість до середнього рівня. В зразку, обробленому за режимом № 4, на певній глибині під оплавленим шаром, виникає зона підвищеної твердості з мартенситною структурою. Однак вона залягає досить глибоко під поверхнею і не впливає на зносостійкість безпосередньо приповерхневого шару.

Найвищу зносостійкість забезпечує поєднання плазмового оплавлення поверхні з пост-плазмовою термічною обробкою: в цьому випадку знос знижується на 31 % щодо об'ємно-гартованого стану і на 8 % – щодо плазмового гартування за режимом № 2. Слід зазначити, що плазмова обробка литого чавуну 270X15Г2НМФТ (тобто, що знаходиться в переважно аустенітному стані) супроводжується утворенням поверхневих тріщин. Причиною їх утворення є аустенітна структура, яка має меншу теплопровідність та вищий коефіцієнт теплового розширення у порівнянні із α -фазою; у цьому випадку термічні напруження, які виникають при плазмовій обробці, перевищують опір міцності аустеніту, призводя-

чи до формування тріщин. При плазмовій обробці зразків з феритною або мартенситною структурою тріщини не виникали.

3.3 Плазмова обробка чавунів зі сфероїдальними карбідами ванадію

До легованих білих чавунів, крім високохромистих, відносяться чавуни, що містять підвищену (не менше 5 %) кількість ванадію. Ванадій утворює тверді (2400-2800 HV) карбіди V_xC_y , які мають кубічну решітку ізоморфну з решіткою аустеніту, що забезпечує їх міцне закріплення в матриці [141]. Карбіди ванадію кристалізуються в чавунах у вигляді сферолітної евтектики «Аустеніт+VC», з карбідними волокнами, розгалуженими в аустенітній матриці, що утворює природний композиційний матеріал. Завдяки інвертованому характеру такої евтектики ванадисті чавуни з аустенітною структурою мають незвично високу для білих чавунів пластичність (відносне подовження – до 8 %), а також підвищену ударну в'язкість і міцність на вигин [2]. Окрему групу чавунів з високим вмістом ванадію складають чавуни із сфероїдальними карбідами VC. У цих чавунах карбіди кристалізуються не в складі евтектики, а у вигляді рівномірно розподілених в об'ємі сплаву включень глобулярної або близькою до неї форми (в зарубіжній літературі такі чавуни отримали назву «Spheroidal Carbides Cast Irons» – SCI) [142-145]. Отримання глобулярних карбідів ванадію забезпечується модифікуванням чавуну рідкоземельними або лужноземельними металами [135, 136] в поєднанні з високою температурою розливки [137]. Завдяки меншій концентрації напружень навколо сфероїдизованих карбідних включень, SCI-чавуни мають підвищений опір абразивному та абразивно-ерозійному зношуванню [146-148], в зв'язку з чим є перспективним триботехнічним матеріалом. Як правило, ці сплави містять ~10 % V і підвищену (9-13 %) кількість марганцю або нікелю, що підвищує їх вартість і обмежує сферу застосування. Це змушує шукати шляхи здешевлення SCI-чавунів за умови збереження рівня їх трибологічних властивостей. Зменшення вмісту ванадію можливо за рахунок його часткової заміни дешевшими карбідоутворюючими елементами (наприклад, хромом) [2], а також шляхом переходу від стабіль-

ного аустеніту до мартенсито-аустенітної структури матриці, в якій аустеніт є метастабільним до деформаційного мартенситного перетворення при зношуванні [149]. Дестабілізація аустеніту до мартенситного перетворення при гартуванні та зношуванні можлива за рахунок зниження в SCI-чавунах вмісту аустенітоутворюючих елементів. Суттєвого підвищення зносостійкості чавунів також досягають застосуванням зміцнювальної (об'ємної та поверхневої, в тому числі – плазмової) термічної обробки, що забезпечує виділення вторинних карбідів та зміну фазово-структурного стану металевої матриці [150].

У ході реалізації зазначених напрямків були досліджені експериментальні SCI-чавуни зі зниженим вмістом ванадію (5-10 %) та марганцем (4 %) при додатковому введенні 4,5-9,0 % хрому [151]. Їх хімічний склад був обраний відповідно до матриці планування повного факторного експерименту 3^2 (методика планування представлена в розділі 2). В якості незалежних параметрів були обрані вміст ванадію (фактор F_1) і хрому (фактор F_2), які варіювали на трьох рівновіддалених рівнях (нижньому, середньому і верхньому): для ванадію – 5,0 %, 7,5 % і 10,0 %; для хрому – 0,0 %, 4,5 % і 9,0 %, відповідно. Вміст інших елементів (3,0 % C, 1,0 % Si, 4,0 % Mn) підтримувався однаковим для всіх сплавів. Відповідно до матриці експерименту були виплавлені дев'ять сплавів різного складу, хімічний склад яких наведено у табл. 2.1 (див. чавуни групи «SCI»). Чавуни виплавливали в 25 кг індукційній печі і розливали в піщані форми. Перед розливанням розплав перегрівали до 1700 °C та обробляли Ni-Mg лігатурою для сфероїдизації карбідів ванадію; використання Ni-Mg лігатури (5,6 % Mg, інше - Ni) зумовило залишковий вміст 1,5-1,7 % Ni у всіх чавунах. Зразки гартували в маслі після нагріву при 760 °C (з витримкою 2 год), після чого відпускали при 200 °C (витримка – 2 год). Частина загартованих зразків була піддана поверхневому плазмовому гартуванню за режимом № 2 (див. підрозділ 3.1); після плазмової обробки зразки відпускали при 200 °C впродовж 2 год.

Мікроструктуру SCI-чавунів досліджували як у литому, так і термообробленому стані. Встановлено, що у всіх чавунах карбіди ванадію були присутні у вигляді сфероїдизованих включень, рівномірно розподілених в об'ємі сплаву (рис. 3.13). У литих безхромистих чавунах (SCI-1, SCI-2, SCI-3) металева мат-

риця переважно складалась з перліту та невеликої кількості мартенситу; у цих чавунах також було виявлено вторинний цементит у вигляді сітки та відманштетових пластин (див. рис. 3.13, а). У безхромистому чавуні SCI-7, що містить мінімальну кількість ванадію (5,22 %), поряд із вторинним цементитом були присутні ділянки «чарункової» ледебуритної евтектики (див. рис. 3.13, б). Чавуни, леговані хромом, містили в литому стані (крім карбідів ванадію) евтектику «Аустеніт+M₇C₃» і матрицю, що складається або з перліту та аустеніту (при ~4,50 % Cr, див. рис. 3.13, в), або є повністю аустенітною (при ~9,0 % Cr, див. рис. 3.13, г). З підвищенням вмісту ванадію та хрому в чавунах зростає об'ємна частка сфероїдальних карбідів та евтектичних карбідів M₇C₃. Твердість SCI-сплавів в литому стані варіюється від 42,5 HRC до 52,5 HRC, при цьому найнижчі її значення відносяться до чавунів з 9,0 % Cr, що пов'язано з наявністю 100 % аустеніту в матриці.

Об'ємне гартування суттєво змінило мікроструктурний стан і твердість усіх сплавів. Як впливає з [152], перетворення «перліт-аустеніт» протікає в експериментальних сплавах в інтервалі температур, нижня межа якого становить 710-730 °C, верхня межа – 780-840 °C. Оскільки температура нагрівання 760 °C відповідає інтервалу фазового переходу, гартування від цієї температури призвело до неповного перетворення перліту в аустеніт, тобто сформувалася мартенситно-аустенітно-перлітна матриця (рис. 3.14, а), що викликало підвищення їх твердості на 4-8 HRC відносно литого стану (рис. 3.15). Особливістю структуроутворення всіх хромвмістних SCI-сплавів стало виділення дисперсних вторинних карбідів з аустеніту в процесі витримки при температурі гартування (див. рис. 3.14, в). Виділення ВК дестабілізувало аустеніт до мартенситного перетворення при охолодженні [9], що викликало зростання твердості після об'ємного гартування від 760 °C до 54-62 HRC (в чавунах з ~4,5 % Cr) і до 51-53 HRC (в чавунах з 9,0 % Cr). При порівнянні твердості різних груп SCI-сплавів було відзначено, що в гартованому від 760 °C стані найменшу твердість мають чавуни з 9,0 % Cr, що пояснюється зростанням кількості A_{зал} під впливом хрому [153].

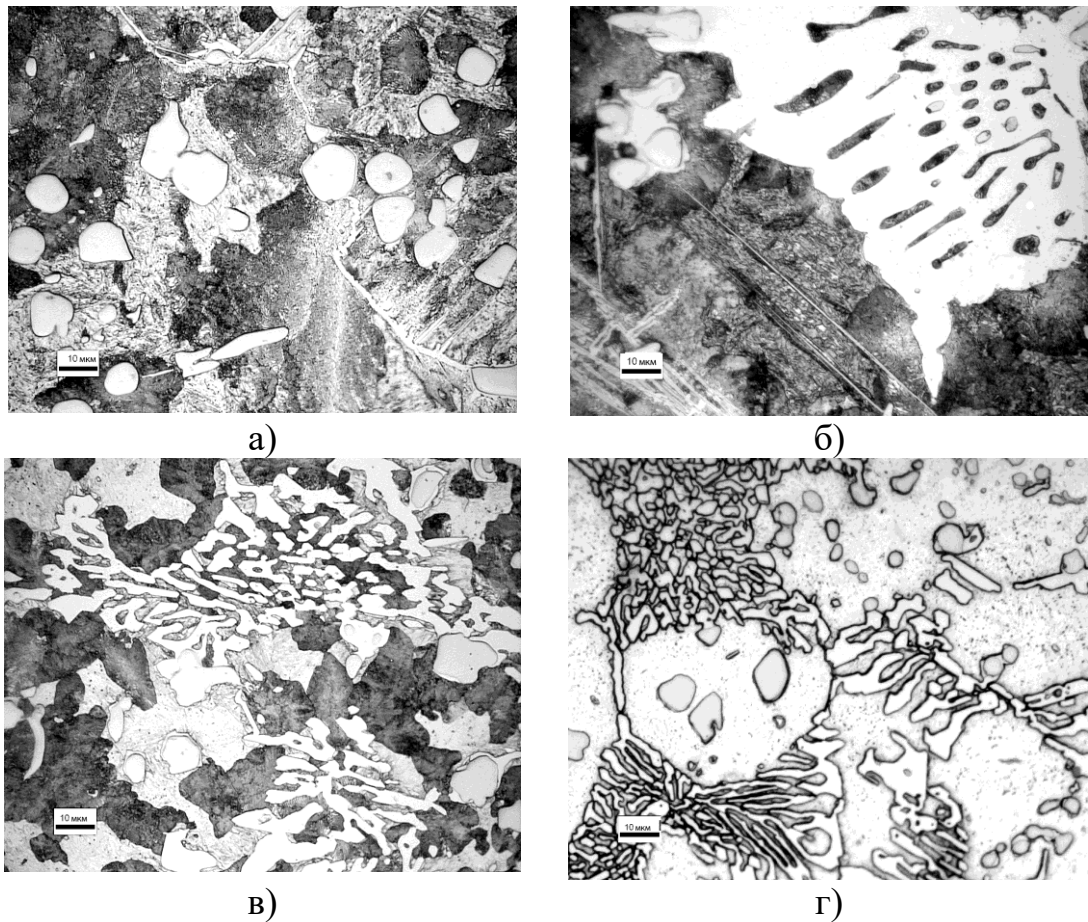


Рис. 3.13. Мікроструктура SCI-чавунів у литому стані: SCI-1 (а), SCI-7 (б), SCI-5 (в), SCI-6 (г)

Відомо, що перліт знижує опір легованих чавунів до абразивного і ерозійного зношування [1]. Для усунення перліту в структурі і забезпечення максимальної твердості чавунів була застосована плазмова обробка поверхні зразків (за режимом № 2), гартованих від 760 °С. В результаті ПО твердість чавунів без хрому зросла на 3-6 HRC, а чавунів із 4,5 % Cr – на 3 HRC (див. рис. 3.15). Це сталося внаслідок зміни мікроструктури на глибину до 2 мм, яка полягала в повній заміні перліту на мартенситно-аустенітну структуру. У зв'язку з високою швидкістю нагріву і охолодження при ПО не відбулося розчинення ВК, що могло б викликати зростання об'ємної частки $A_{\text{зал}}$; навпаки, було відзначено збільшення їх кількості (див. рис. 3.14, г). В чавунах із 9,0 % Cr твердість зросла лише на 1 HRC, при цьому не було зафіксовано змін в мікроструктурі поверхневого шару.

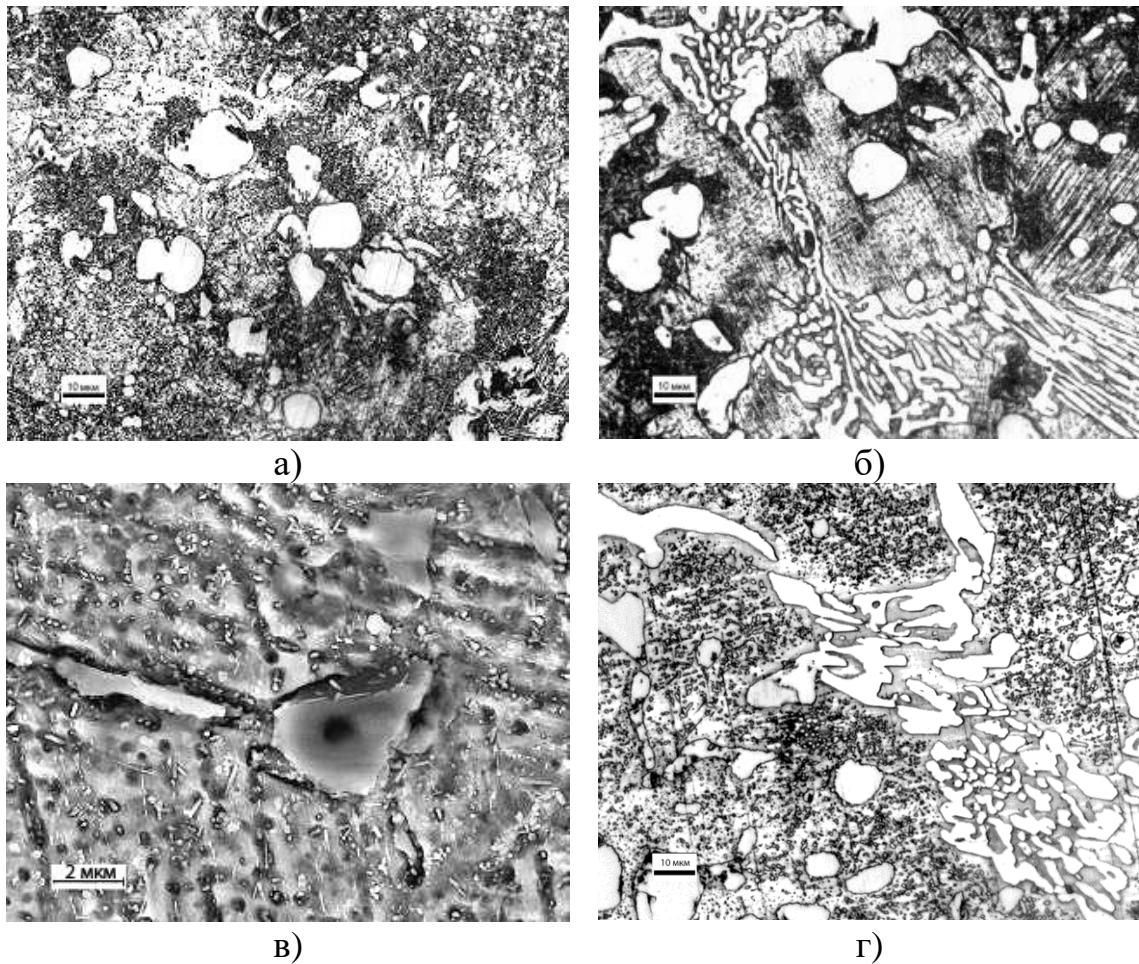


Рис. 3.14. Мікроструктура SCI чавунів після гартування від 760 °С: SCI-1 (а), SCI-5 (б, в); після додаткової плазмової обробки: SCI-5 (г)

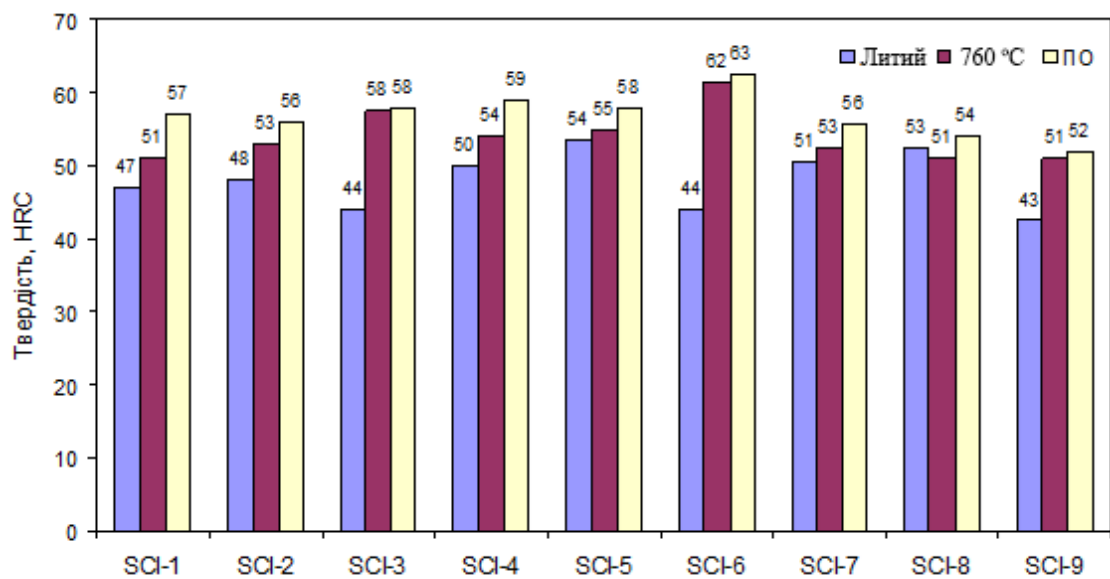


Рис. 3.15. Твердість дослідних SCI-чавунів в литому стані; після гартування при 760 °С; після плазмової обробки

Для порівняння дослідили чавун SCI-9, підданий плазмовому гартуванню за режимом № 4 з наступною пост-плазмовою обробкою при 950 °С. Мікроструктура чавуну в вихідному (до плазмової обробки) стані складалась з дендритів із аустенітно-мартенситною структурою, 17 % карбідів VC і 33 % евтектичних карбідів M_7C_3 , а також дисперсних вторинних карбідів (наявність зазначених фазово-структурних складових підтверджується дифрактограмою, представленою на рис. 3.16). Карбіди ванадію мали переважно сфероїдизовану форму з розміром глобул VC в межах 1-20 мкм, проте в окремих місцях вони були присутні у вигляді евтектики «Аустеніт + VC». Евтектика «Аустеніт + M_7C_3 » мала розеткову будову; в поперечному (відносно довгою осі колонії) перетині розмір евтектичних колоній становив 20-60 мкм, а карбідів M_7C_3 – 1-6 мкм; середній розмір аустенітних дендритів склав 20-70 мкм. Мікротвердість структурних компонентів становила: матриця – 490-560 HV (середнє знач. – 526 HV), евтектика «Аустеніт + M_7C_3 » – 882-1069 HV (середнє знач. – 961 HV), карбід VC – 2420-2550 HV (середнє знач. – 2423 HV).

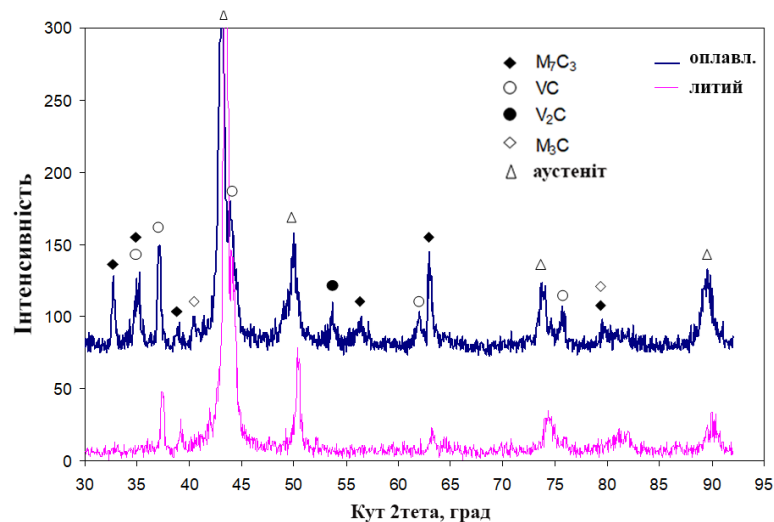


Рис. 3.16. Дифрактограми чавуну SCI-9 у литому стані та після ПО (№ 4) (CuK_{α})

Плазмова обробка з оплавленням викликала істотну зміну мікроструктури чавуну на глибину до 160 мкм (рис. 3.17, а): на місці колишніх евтектичних колоній «Аустеніт + M_7C_3 » і «Аустеніт + VC» з відносно великими евтектичними

карбідами виникли дрібні колонії перетином 4-10 мкм (див. рис. 3.17, б), утворені тонкими (0,1-0,5 мкм) щільно розташованими волокнистими і пластинчастими карбідами (див. рис. 3.17, д). Ці колонії є з'єднані тонкою евтектичною сіткою (товщиною 0,3-0,8 мкм) по границях дрібних дендритів перетином 2-5 мкм (див. рис. 3.17, г). Окрім дрібних дендритів були присутні великі дендрити аустеніту з розмірами, відповідними до немодифікованого стану. Сфероїдальні карбіди VC збереглися в оплавленому шарі в незміненому стані.

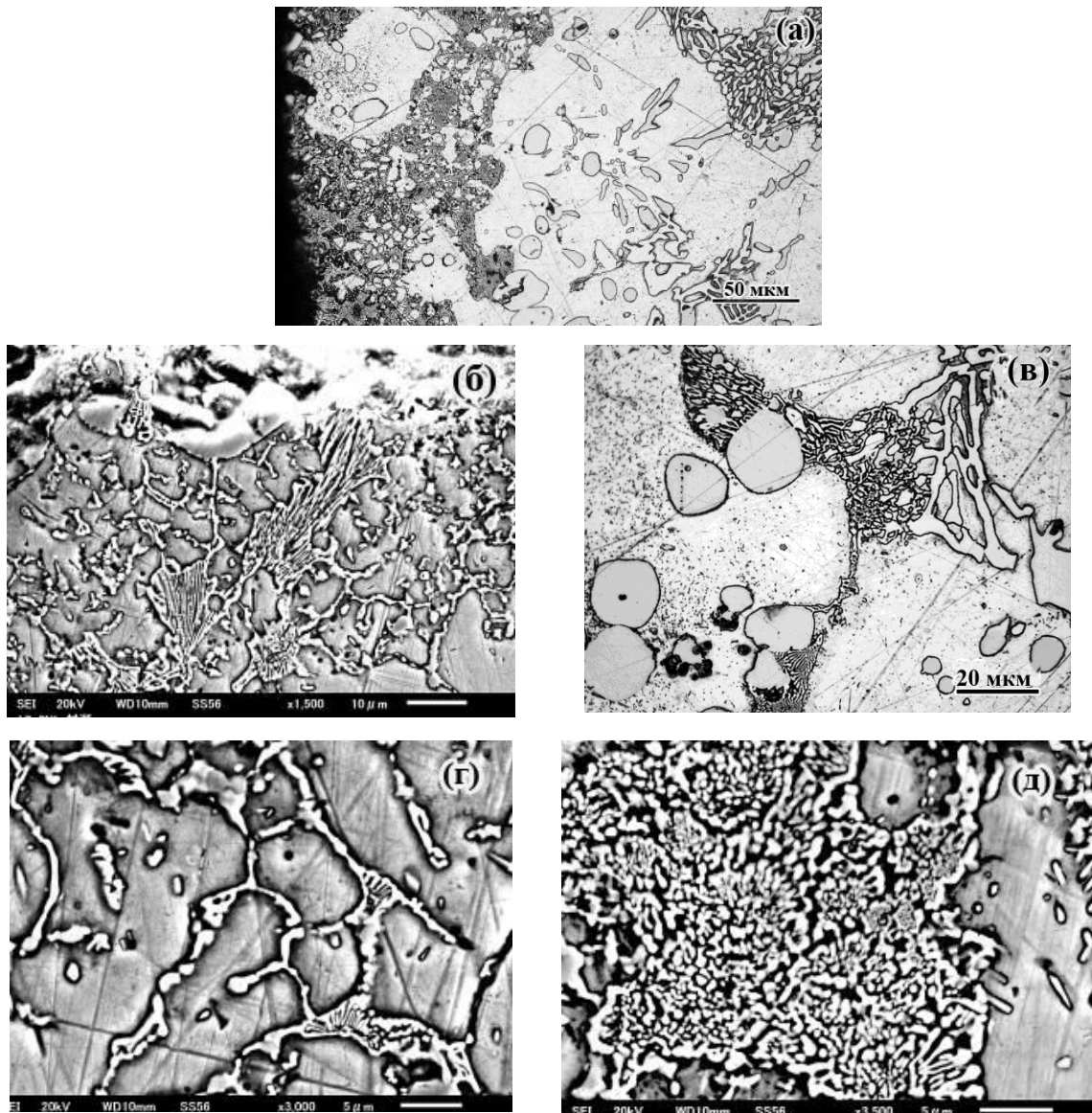


Рис. 3.17. Структура чавуну SCI-9 після плазмового оплавлення: оплавлений шар (а), оплавлений шар (а, б); структура на межі оплавлення (в); тонка сітка карбідів по границях дрібних дендритів (г); евтектична колонія з дисперсними карбідами (д)

У порівнянні з литим станом на дифрактограмі оплавленого зразка з'явилися додаткові лінії карбиду M_7C_3 (при збільшенні їх інтенсивності), а також лінії карбиду ванадію V_2C і цементиту M_3C (див. рис. 3.16). Матриця стала повністю аустенітною. Мікротвердість великих (неоплавлених) дендритів склала 245-280 HV (середнє знач. – 262,8 HV); мікротвердість евтектики, що виникла після оплавлення становила 360-408 HV (середнє знач. – 389,7 HV).

Плазмова обробка за режимом № 4 мала приводити до нагріву поверхні до 1500-1550 °С, тобто до оплавлення чавуну. Втім, розчинення тугоплавких фаз (доевтектичного аустеніту і первинних карбідів VC) потребує певного часу, тому при короткочасному (плазмовому) нагріванні оплавлення зазнали лише ділянки евтектики «Аустеніт + M_7C_3 » і «Аустеніт + VC» – найбільш легкоплавкі структурні складові чавуну (температура їх плавлення становить 1250-1280 °С [154] і 1350 °С [2], відповідно), що забезпечило насичення рідини вуглецем та легуючими елементами. Більш тугоплавкі фази – доевтектичний аустеніт (інтервал плавлення 1300-1400 °С) і сфероїдальні карбіди VC (температура плавлення 1500-1600 °С [148]) залишились (частково або повністю) у вихідному стані.

Надшвидка кристалізація оплавлених ділянок йде за відсутності дифузії атомів легуючих елементів на велику відстань, тому формування твердих фаз в рідині відбувається *in situ* за умови дефіциту атомів навколо зародків. Це призводить до утворення нерівноважних фазових складових. Крім того, висока ступінь переохолодження робить термодинамічно вигідним зменшення критичного зародка (карбиду або аустеніту), тобто відбувається різке (на порядок) подрібнення структурних елементів: дендритів аустеніту, карбідів, евтектичних колоній. Необхідно відзначити, що надшвидка кристалізація підсилює неоднорідність у розподілі хімічних елементів. Це виражається в тому, що на місці колишніх великих ділянок евтектики виникли нові (дрібні) дендрити аустеніту, які при своєму зростанні відтіснили вуглець і карбідоутворюючі елементи (Cr, V, Mn) в мікрообласті, де потім виникли ділянки нової евтектики з дисперсними карбідними включеннями (див. рис. 3.17, д). Підвищена концентрація зазначених елементів могла виявитися тим фактором, який забезпечив високу щільність карбі-

дів в нових евтектичних колоніях (див. рис. 3.17, д).

Структура оплавленого чавуну SCI-9, підданого пост-плазмовій термічній обробці, представлена на рис. 3.18. Під зоною оплавлення по контуру евтектичних колоній і сфероїдальних карбідів виникла темна «облямівка», сформована великою кількістю високодисперсних вторинних карбідів зернистої (діаметром 1,0-2,5 мкм) або голчастої (довжина – 2-12 мкм, товщина ~1 мкм) форми (див. рис. 3.18, а). Вторинні карбіди залягають також і всередині дендритів, хоча і в меншій кількості. У оплавленій зоні процес розпаду аустеніту торкнувся тільки аустеніту, що входить до складу знов сформованих колоній «Аустеніт + M_7C_3 » (див. рис. 3.18, б). Про це свідчить потемніння всередині евтектичних областей; в той же час вираженої «облямівки» по зовнішньому контуру евтектики, як і карбідів всередині знову сформованих дендритів не спостерігалось. Аналіз, проведений при великих збільшеннях, дозволив встановити, що всередині евтектичних колоній в оплавленій зоні виділилися нанодисперсні карбіди голчастої (довжиною 0,4-0,8 мкм і товщиною 0,05-0,10 мкм) (див. рис. 3.18, в) або зернистої (діаметром 0,05-0,10 мкм) (див. рис. 3.18, г) форми. Розпад внутрішньо евтектичного аустеніту підвищив мікротвердість «нової» евтектики до 370-572 HV (середнє значення – 450,7 HV). Досить великий розкид в значеннях мікротвердості окремих евтектичних колоній пояснюється значною нерівномірністю в розподілі вуглецю і легуючих елементів, що виникла в умовах швидкої кристалізації. Слід відзначити, що всередині дендритних областей не відбулося виділення вторинних карбідів з наступним перетворенням аустеніту на мартенсит, що спостерігалось для високохромистого чавуну. Причиною цього може бути підвищений вміст аустенітоутворюючих елементів в сплаві SCI-9 (3,97 % Mn, 1,59 % Ni), що розширило γ -область та збільшило граничну розчинність вуглецю в аустеніті, унеможливаючи виділення вторинних карбідів за температури витримки.

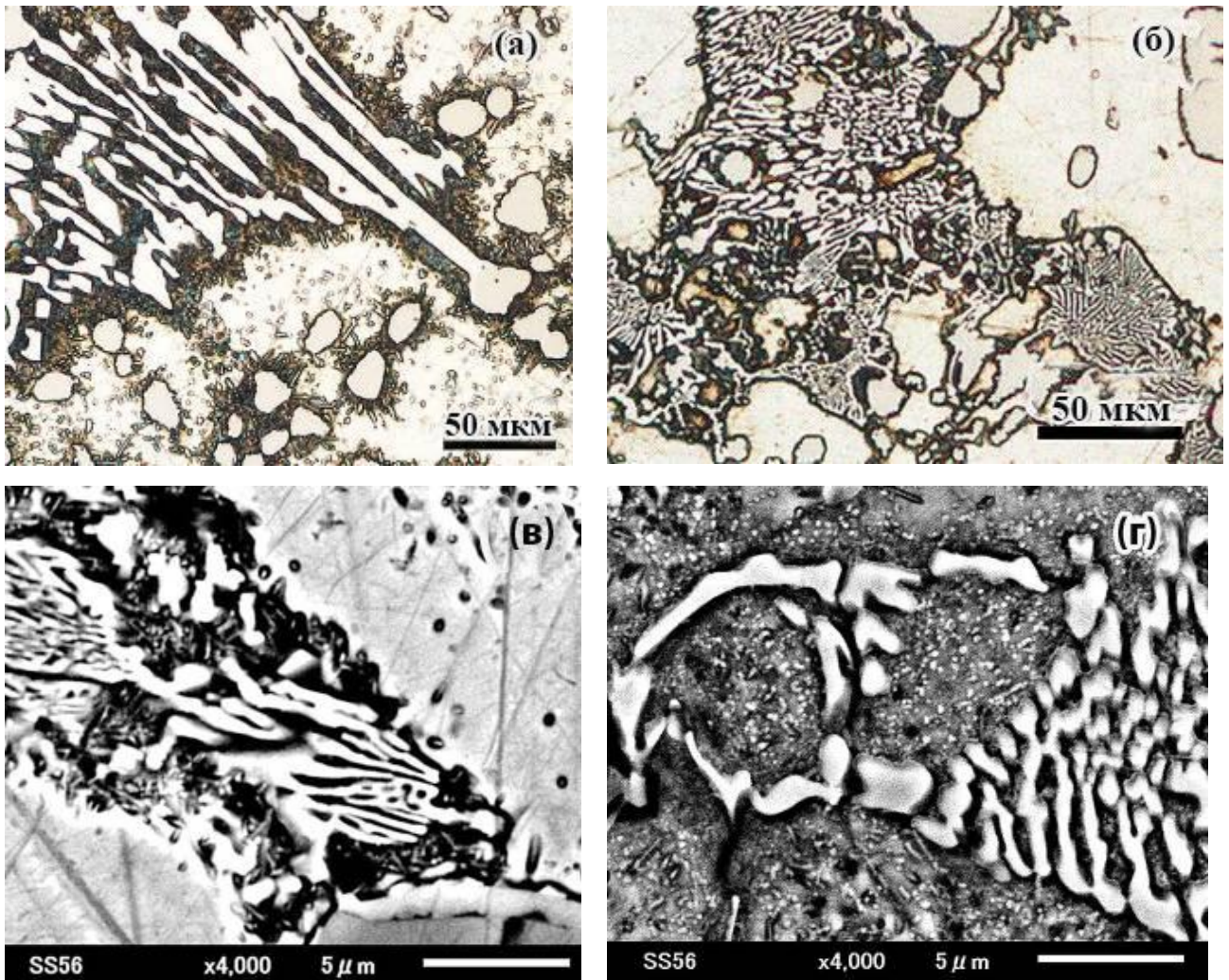


Рис. 3.18. Мікроструктура чавуну SCI-9 після плазмового оплавлення і витримки при 950 °С: внутрішні шари (а), оплавлений шар (б-г)

Виконані дослідження показали, що плазмова обробка з оплавленням призводить до модифікації поверхневого шару хромо-ванадієвого чавуну зі сфероїдальними карбідами ванадію. Як у випадку високохромистого чавуну, цей вплив виражається в різкому подрібненні структурних складових – карбідної евтектики і аустенітних дендритів, що може підвищити експлуатаційну довговічність чавуну в умовах контактних навантажень або інтенсивного зношування. Після подвійної обробки «Плазмове оплавлення + Пост-плазмове об'ємне гартування» твердість чавунів, попередньо гартованих від 760 °С, зростає на 2-8 HRC (тобто в більшій мірі, ніж після ПО за режимом № 2), що пов'язано з подрібненням дендритів, евтектичних і вторинних карбідів, а також збільшенням твердості евтектичних колоній, де відбулось виділення вторинних карбідів.

Вплив ПО на зносостійкість SCI-чавунів оцінювали в умовах абразивного та абразивно-ерозійного зношування. Випробуванням на абразивне зношування (див. розд. 2) піддавали зразки чавуну SCI-2, оброблені за такими режимами: а) об'ємне гартування від 760 °С; б) об'ємне гартування від 760 °С, ПО за режимом № 2; в) об'ємне гартування від 760 °С, ПО за режимом № 4, гартування від 950 °С. Тривалість випробувань на зношування становила 60 хв. Як випливає з рис. 3.19, ПО без оплавлення (режим № 2) зменшила знос гартованого від 760 °С зразка на 19,4 %, а ПО з оплавленням у комплексі з пост-плазмовою обробкою – на 29,4 %. Таким чином плазмове модифікування підвищує абразивну зносостійкість SCI-чавунів з великим вмістом ванадію, але в більшій мірі – при застосуванні комплексної поверхнево-об'ємної обробки.

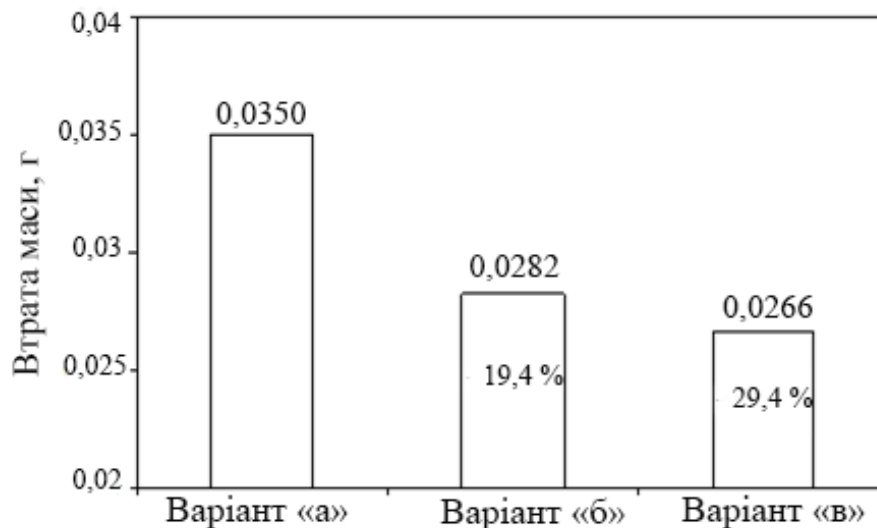


Рис. 3.19. Абразивний знос чавуну SCI-2 після обробки за варіантами: (а) гартування від 760 °С; (б) гартування від 760 °С, плазмова обробка за режимом № 2; (в) гартування від 760 °С, плазмова обробка за режимом № 4, гартування від 950 °С

SCI-чавуни були також випробувані на ерозію кварцовим піском за методикою, описаною в розділі 2; результати випробувань представлені на рис. 3.20 у вигляді зміни коефіцієнта відносної зносостійкості E , розрахованого відносно еталону – чавуну SCI-VMn). В литому стані безхромисті сплави з 7,5-10,0 % V

(SCI-1, SCI-4) мали невисоку зносостійкість ($E = 0,85-0,88$), що пояснюється зниженою (відносно SCI-VMn) кількістю сфероїдальних карбідів VC. Безхромистий сплав SCI-7 (5,0 % V), навпаки, перевершив еталон на 25 % ($E=1,25$), що пов'язано з присутністю в його структурі значної кількості карбідів M_3C в складі ледебуритної евтектики. Леговані хромом чавуни мали в литому стані або близьку до еталону ($E=1,05-1,15$), або більш високу ($E=1,25-1,39$) зносостійкість, рівень якої був зворотно пропорційний вмісту ванадію. Перевага хромвмісних SCI-сплавів перед еталоном і сплавами SCI-1, SCI-4 пояснюється наявністю евтектичних карбідів M_7C_3 . Після гартування від 760 °C коефіцієнт зносостійкості чавунів з 0-4,5 % Cr зріс на 13-63 % відносно литого стану. Більш високою зносостійкістю відрізнялися SCI-сплави, що містять у своїй структурі карбідну евтектику, при цьому максимальні значення коефіцієнту E досягнуті в сплавах SCI-7 (1,88) і SCI-8 (1,90). Зносостійкість безхромистих сплавів SCI-1 і SCI-4 зросла в результаті гартування не так суттєво, лише наблизившись до рівня еталону ($E = 0,88-1,05$). У чавунах з 9,0 % Cr гартування від 760 °C підвищило ерозійну зносостійкість на 14-23 % відносно литого стану. Додаткова плазмова обробка (по режиму № 2 (без оплавлення)) забезпечила подальше зростання ерозійної зносостійкості сплавів. Найбільший приріст коефіцієнта E (відносно гартування 760 °C) відносився для сплавів з 4,5 % Cr (21-29 %). В безхромистих чавунах SCI-1 і SCI-2, а також в чавунах з 9,0 % Cr коефіцієнт зносостійкості підвищився меншою мірою (6-13 %).

Результати випробувань на ерозійне зношування були оброблені відповідно до процедури повного факторного експерименту 3^2 . В результаті були отримані регресійні вираження, що описують вплив ванадію і хрому на ерозійну зносостійкість SCI-сплавів:

$$\begin{aligned} & \text{- гартування від 760 °C: } E_1 = 1,53 - 0,21X_1 + 0,12X_2 + 0,14X_1X_2 + \quad (3.14) \\ & 0,080X_1^2 - 0,14X_2^2 + 0,039X_1^2X_2^2 - 0,06X_1X_2^2 - 0,076X_2X_1^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{- гартування від 760 °C + ПО (режим № 2): } E_2 = 1,76 - 0,24X_1 + \quad (3.15) \\ & 0,17X_2 + 0,0128X_1X_2 + 0,133X_1^2 + 0,082X_2^2 - 0,25X_1^2X_2^2 + 0,022X_1X_2^2 - \end{aligned}$$

$$0,043X_2X_1^2.$$

де X_1 , X_2 – кодовані значення вмісту ванадію та хрому, відповідно.

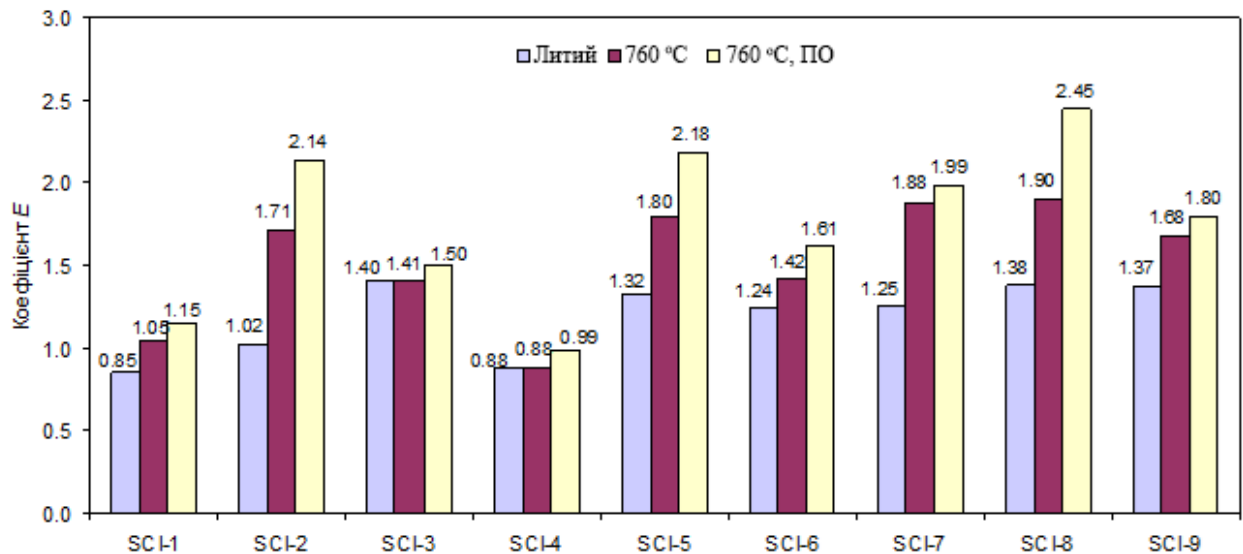


Рис. 3.20. Абразивно-ерозійна зносостійкість SCI-чавунів в стані лиття, гартування від 760 °C, гартування від 760 °C та ПО (режим № 2)

За рівнянням (3.14) і (3.15) були побудовані поверхні відгуку отриманих моделей. Як впливає з рис. 3.21, для випадку гартування від 760 °C поверхня відгуку має перегин при 4-6 % Cr. Точка оптимуму має координати 5,0 % V і 4,5 % Cr ($E_1 = 1,92$). Приблизно такий же характер і координати оптимуму має і поверхня відгуку моделі (3.18), що відноситься до плазмової обробки (рис. 3.22). Зона мінімальної зносостійкості (близька до рівня еталону – $E=0,9-1,2$) відповідає безхромистим SCI-сплавам із 7,0-10,0 % V. Всі чавуни (за винятком SCI-4) мають перевагу в ерозійній стійкості (в 1,2-2,6 рази) перед еталоном (SCI-VMn).

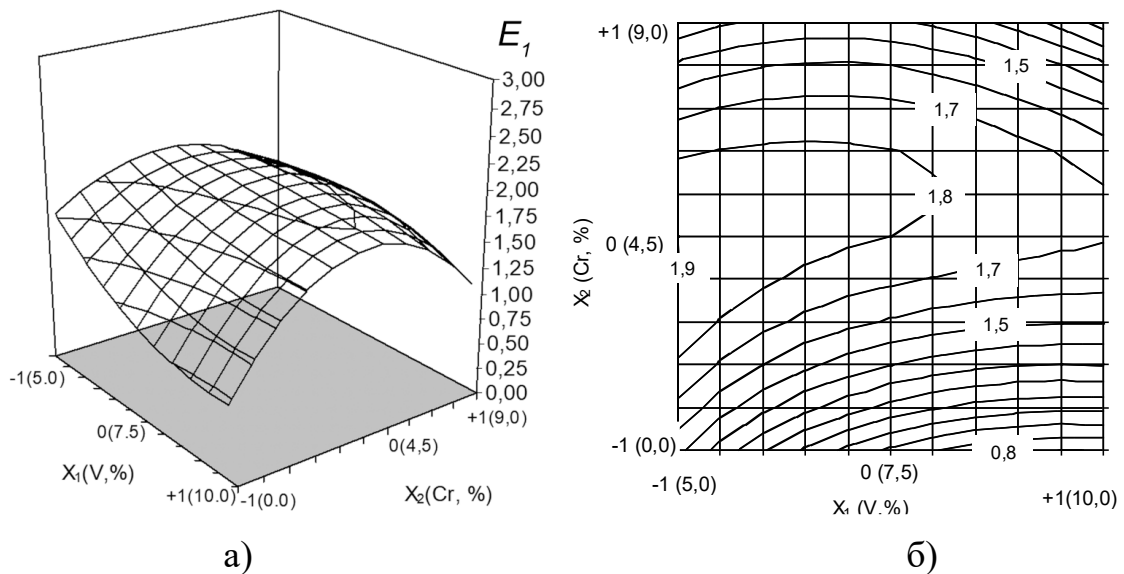


Рис. 3.21. Поверхня відгуку моделі (3.14) (а) та її проекція на координатну площину «вміст ванадію – вміст хрому» (гартування від 760 °С) (б)

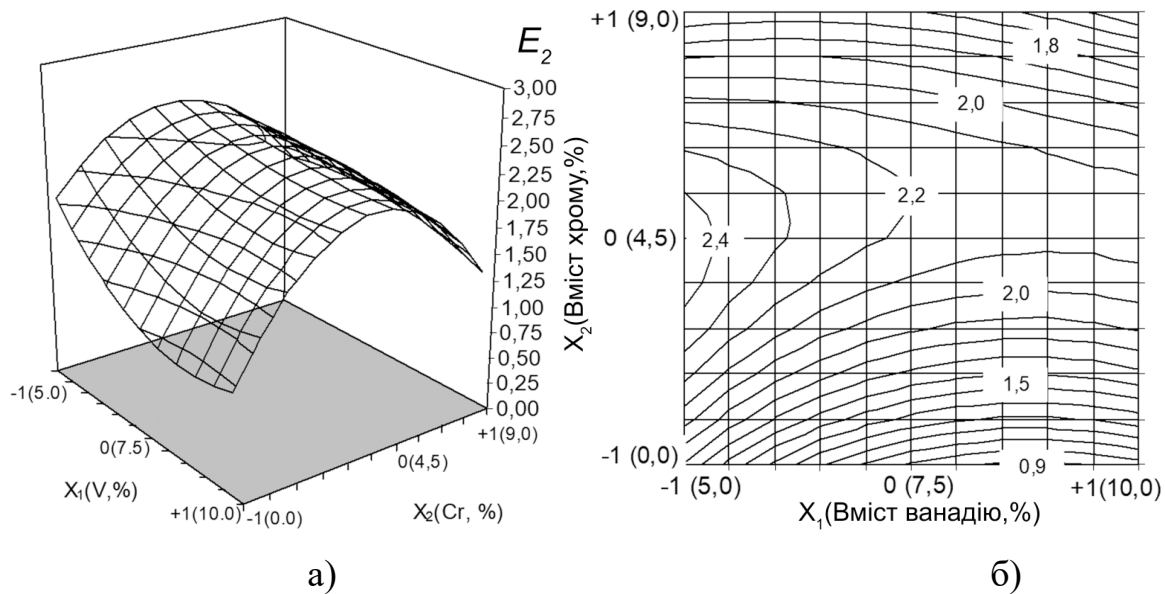


Рис. 3.22. Поверхня відгуку моделі (3.13) (а) та її проекція на координатну площину «вміст ванадію – вміст хрому» (гартування від 760 °С + ПО) (б)

Зношена поверхня сплавів характеризується рельєфом, який складається з конусоподібних виступів, що чергуються зі западинами з різним перепадом висот (рис. 3.23). Скануюча електронна мікроскопія показала, що на вершинах виступів знаходяться сфероїдальні карбіди ванадію (рис. 3.24, а), а також ділянки карбідної евтектики (див. рис. 3.24, б). Западини рельєфу відповідають матричним ділянкам і мають субмікрорельєф, сформований фрагментованими ділянками

ми поверхні зі слідами пластичної деформації і продуктами зносу (див. рис. 3.24, в) (подібний характер рельєфу є характерним для багатоциклового зношування індентуванням поверхні). На поверхні сфероїдальних карбідів, в основному, відсутні будь-які елементи руйнування, за винятком окремих випадків сколювання (див. рис. 3.24, г). На відміну від VC, на евтектичних карбідах виявлені у великій кількості мікротріщини, що формують ділянки відколів в напрямку, паралельно-му поверхні (див. рис. 3.24, д). На зношеній поверхні присутні місця викришування, з яких було видалено карбіди VC (див. рис. 3.24, є). На всіх зображеннях структури присутні світлі плями, які є шаржованими абразивними частками (див. рис. 3.24, д); щільність їх розподілу зменшується в міру зростання твердості чавуну, а в плазмовомодифікованих зразках їх кількість була мінімальною. Поверхня зразків, підданих плазмової обробці, мала меншу шорсткість, тобто менший перепад висот виступів і западин.

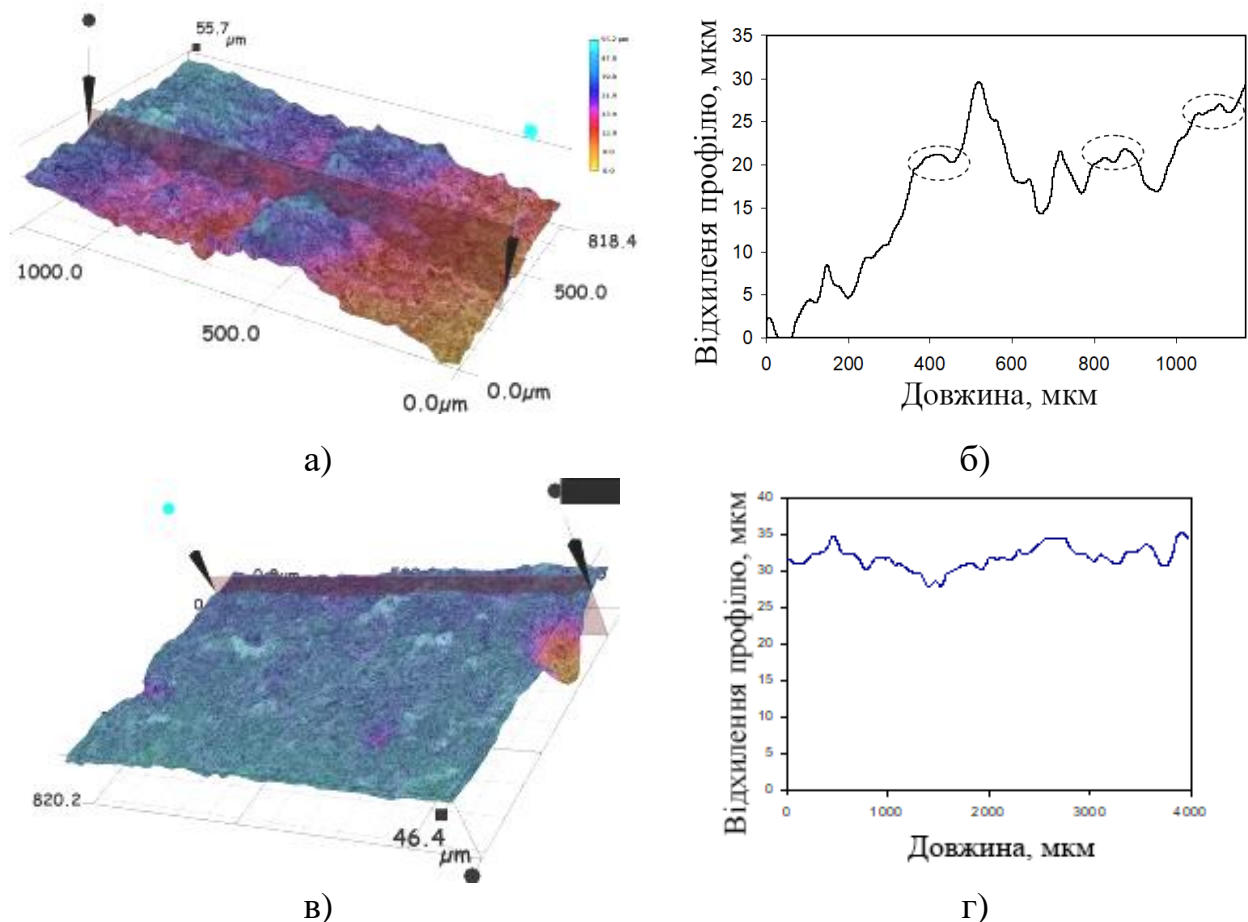


Рис. 3.23. 3D-зображення (а, в) і профілограми (б, в) зношених поверхонь сплаву SCI-2: гартування від 760 °С (а, б), гартування від 760 °С+ПО (в, г)

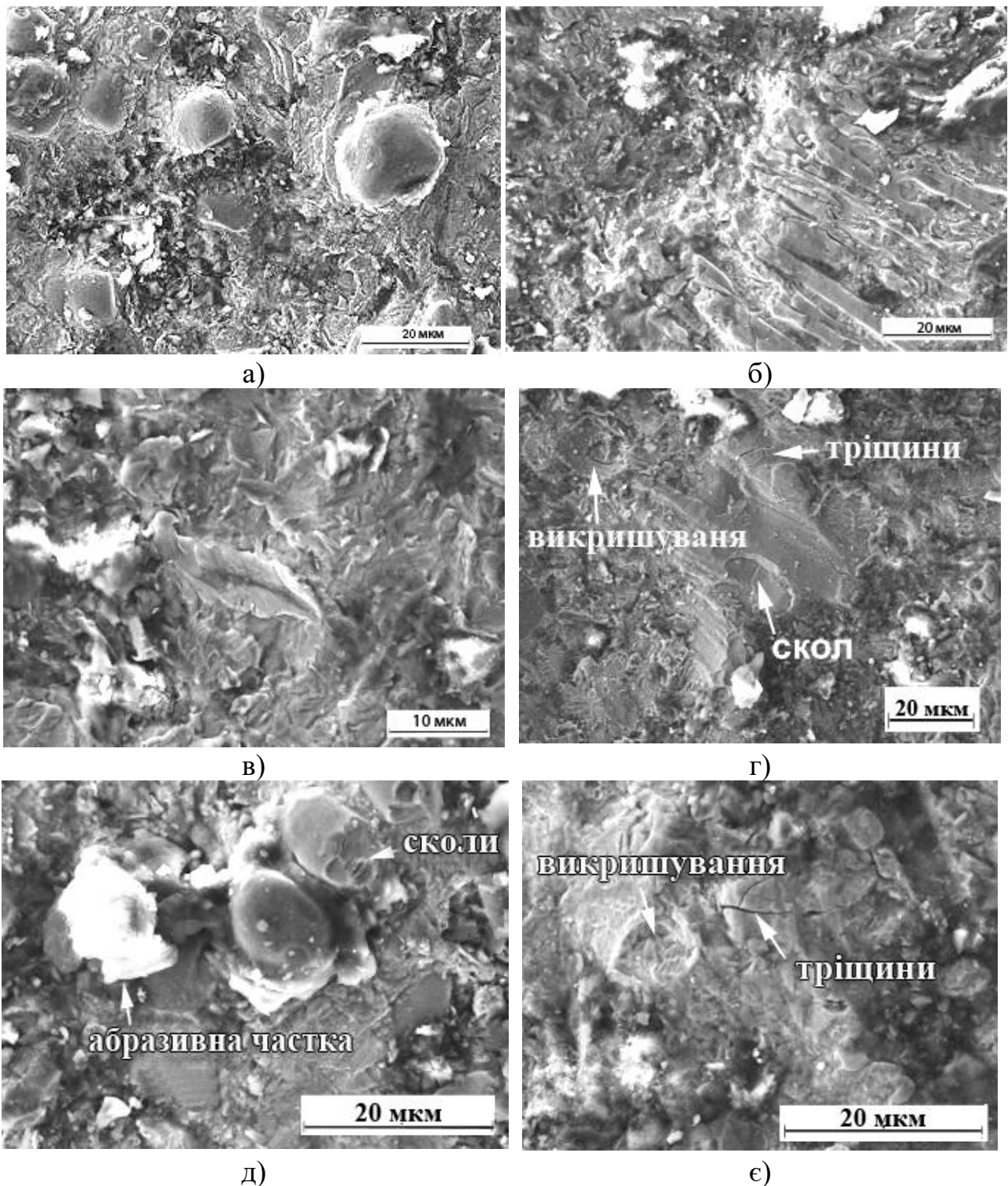


Рис. 3.24. Зношена поверхня SCI-сплавів: SCI-1 (а), SCI-3 (б), SCI-1(в); SCI-5 (г); SCI-4 (д); SCI-9 (є) (гартування 760 °С+плазмова обробка – а, б, г, є; гартування 760 °С – в, д)

Аналіз профілограм і зображень поверхні зношування вказує на те, що сфероїдальні карбіді, не руйнуються при нормальній атаці абразивних частинок і формують за собою конусоподібну «тіньову зону», в якій матриця виявляється за-

хищеною від ударів абразиву. У той час, як профілограми безхромистих SCI-сплавів відрізняються гостротою виступів, профілограми V-Cr-чавунів мають більш «тупі» виступи з відносно плоскими вершинами (показані пунктиром на рис. 3.23, б). Це вказує на те, що якщо в першому випадку матрицю екранували тільки карбіди ванадію, то в другому випадку її захищали більш протяжні ділянки карбідної евтектики, що підвищувало площу «тіньової зони».

Відкриті ділянки матриці зношуються під ударами абразивних частинок за механізмом передеформування з відділенням мікролусок металу. При критичному зношуванні матричних ділянок відбувається викришування сфероїдальних карбідів; руйнування евтектичних карбідів протікає шляхом зародження і розвитку мікротріщин. Рентгеноструктурний аналіз поверхні показав, що в SCI-чавунах із 0-4,5 % Cr і гартованих від 760 °С, аустеніт зазнавав деформаційне мартенситне перетворення, про що свідчить зміна інтенсивності піків (111) аустеніту та (110) α -фази (рис. 3.25, а). Легування SCI-чавунів хромом підвищує стабільність аустеніту до фазового $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення, тому в сплавах з 9,0 % Cr аустеніт не проявляв схильність до ДМП (рис. 3.25, б).

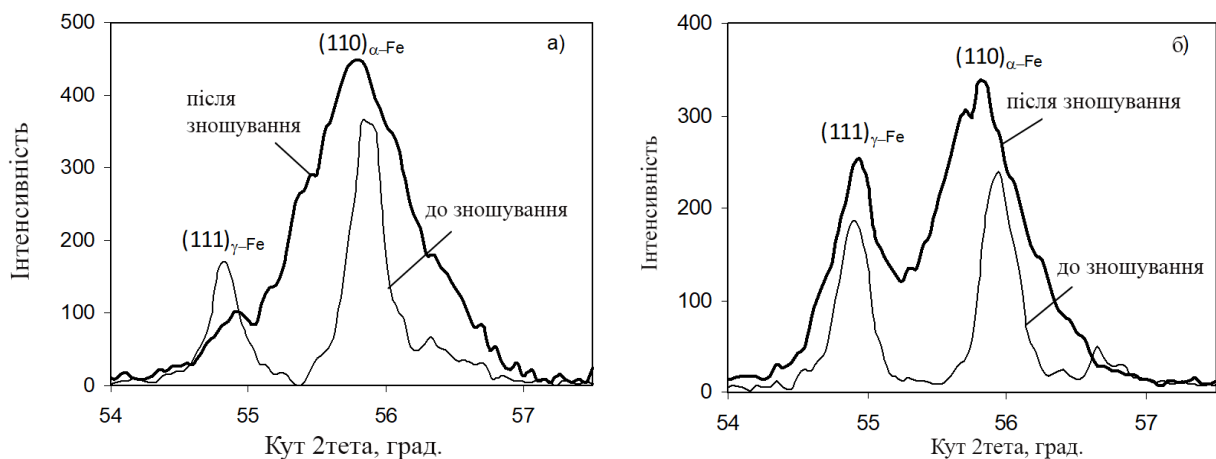


Рис. 3.25. Зміна виду дифрактограм SCI-чавунів після зношування: SCI-1 (гартування від 760 °С) (а); SCI-9 (гартування від 760 °С) (б)

Можна вважати, що ДМП вносить певний внесок у ерозійну стійкість SCI-чавунів за рахунок зміцнення поверхні і протікання релаксаційних процесів

[156]. У тих випадках, коли аустеніт є стабільним до ДМП, оптимальною є мартенситна матриця. Мартенсит зменшує глибину індентування матриці абразивом в порівнянні з аустенітом, про що свідчить знижена кількість шаржованих частинок і менша шорсткість зношеної поверхні в зразках з переважно мартенситною структурою. З цієї причини плазмове гартування, яке підвищує вміст мартенситу в структурі, позитивно впливає на ерозійну зносостійкість SCI-чавунів.

Підвищена абразивно-ерозійна зносостійкість досліджених чавунів обумовлена особливостями розподілу в них карбідних фаз. Вивчення мікроструктури SCI-сплавів дозволяє припустити, що сфероїдизуюча обробка розплаву змінює характер кристалізації чавуну, і виділення карбідів VC з рідини відбувається не в інтервалі температур евтектичного перетворення, а при температурах вище ліквідусу сплаву. Після кристалізації сфероїдальні карбіди грають роль «підкладок» для аустенітних дендритів; після збільшення навколишніх аустенітних зародків сфероїдальні карбіди залишаються всередині дендритних областей. При більш низьких температурах на карбідах VC зароджуються колонії карбідної евтектики. Відносно рівномірний розподіл сфероїдальних включень VC в об'ємі сплаву забезпечує ефективний захист матричних ділянок від зношування. У немодифікованих Cr (V)-чавунах дендритні ділянки не захищені карбідами, тому вони піддаються інтенсивному зношуванню (дисперсні вторинні карбіди, що виділяються в цих областях при термічній обробці, не чинять суттєвого опору ріжучій дії абразиву; їх вплив обмежується зміцненням матриці). На відміну від цього, в SCI-сплавах дендрити зношуються повільніше завдяки присутності в них сфероїдальних карбідів, що вирівнює швидкості ерозійного руйнування дендритних і евтектичних ділянок. Таким чином, в хромвмісних SCI-чавунах має місце синергія впливу сфероїдальних (VC) і евтектичних (M_7C_3 , M_3C) карбідів, яка забезпечує зростання ерозійної зносостійкості в порівнянні з безхромистими SCI-чавунами. Додатковий внесок в цю синергію вносить подрібнення мартенситних кристалів під впливом плазмового гартування і пост-плазмової термообробки.

3.4 Плазмове модифікування Cr-V-B-Si сталей ледебуритного класу

Високовуглецеві леговані сталі ледебуритного класу (X12, X12Ф1, P18, P6M5 та інші) знаходять застосування в якості матеріалу для виготовлення інструменту і деталей, що працюють в умовах інтенсивного зношування [142]. Відмінною рисою мікроструктури цих сталей є карбідна евтектика, що робить їх схожими на білі чавуни [1]. Наявність карбідної евтектики за відносно невисокого вмісту вуглецю обумовлено введенням значної кількості легуючих елементів (Mn, Si, Cr, W, Mo), що зміщує точку E діаграми Fe-C в бік меншої концентрації вуглецю. Відомо застосування плазмової зміцнювальної обробки поверхні інструменту із деформованих швидкорізальних та штампових сталей без оплавлення та з оплавленням (мікро і макро) [156-158]. Втім, існують ливарні ледебуритні сталі, з яких виливають колеса насосів, броні, лопаті мішалок, елементи конвєєрів, деталі прокатного інструменту тощо. Застосування плазмової поверхневої обробки до литих високолегованих сталей ледебуритного класу наразі залишається недостатньо вивченим. Результати дослідження цього питання наведені нижче в даному розділі.

3.4.1 Структура сталі 170X14ГЗСЗН1ФР1 в литому стані

На рис. 3.26 представлено мікроструктуру ледебуритної сталі 170X14ГЗСЗН1ФР в литому стані (хімічний склад наведено в табл. 2.1). Структура має заевтектичний характер та складається з евтектики і крупних первинних включень гексагональної або прямокутної форм. Гексагональні включення мають в перетині 10-40 мкм, в довжину – до 170 мкм; сторона прямокутних включень становить 8-30 мкм. Евтектичні включення мають волокнисту форму при наступних розмірах: товщина – 2-5 мкм, довжина – до 30 мкм. Твердість сталі в литому стані становить 55 HRC. Рентгеноструктурний аналіз показав наявність в сталі карбідів M_7C_3 , боридів $(Fe,Cr)_5B_6$; матриця складається із фериту (переважно) та аустеніту (рис. 3.27).

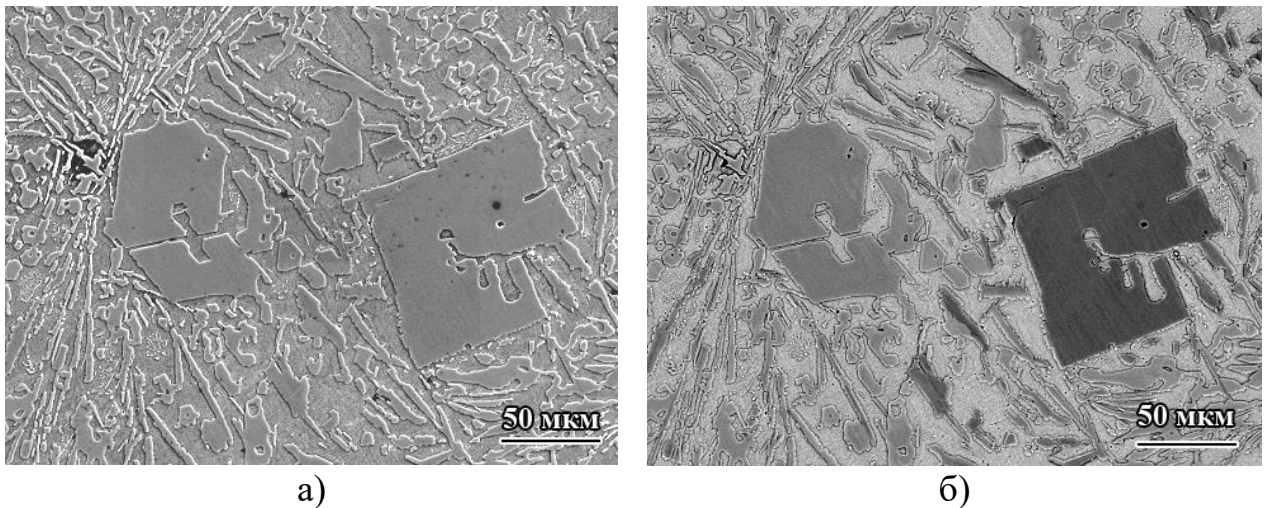


Рис. 3.26. Мікроструктура сталі 170X14Г3С3Н1ФР в литому стані: зображення у вторинних електронах (а), BSE-зображення (б)

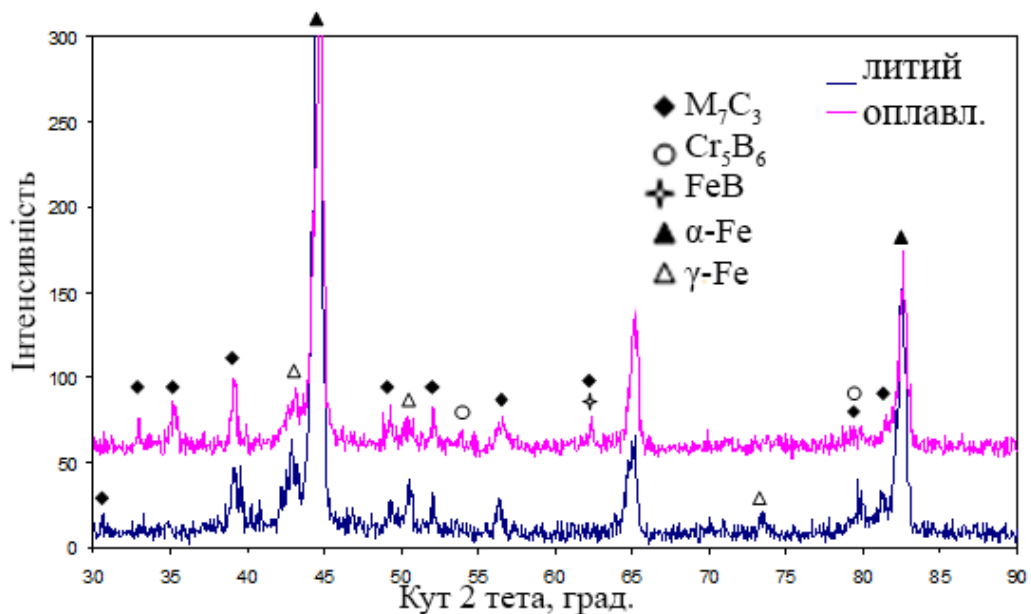


Рис. 3.27. Дифрактограми сталі 170X14Г3С3Н1ФР в литому стані та після плазмової обробки за режимом № 4 (оплавлення) ($\text{CuK}\alpha$)

Аналіз мікроструктури в режимі «Back-Scattered Electron» (BSE) (див. рис. 3.26, б) дозволив диференціювати карбіди та бориди завдяки різному забарвленню включень: світлі включення гексагональної форми є первинними карбідами хрому M_7C_3 , а темні прямокутні включення – первинними боридами хрому Cr_5B_6 . Серед евтектичних включень більша частина мають світліший BSE-контраст, тобто вони збагачені на хром; відповідно, менша частина включень має

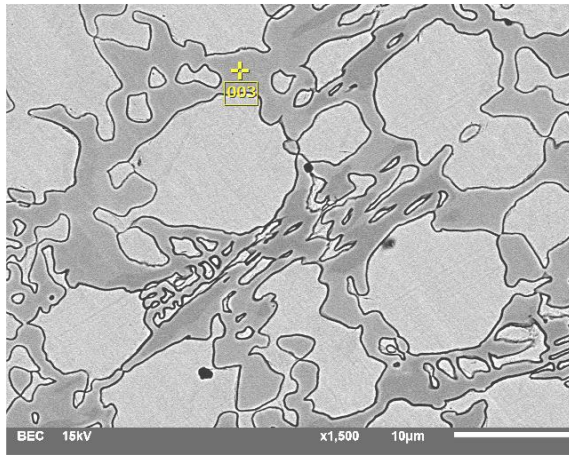
підвищений вміст бору, тобто сталь містить дві різні евтектики – на базі карбіду хрому і на базі бориду хрому. Це підтверджується даними локального ЕДА-аналізу. Карбіди хрому вміщують 39-40 % Cr, 3,0-3,3 % Mn та 47-48 % Fe; бориди вміщують 9,3-9,4 % B та мають нижчу концентрацію хрому і марганцю – 28,5 % та 2,85 %, відповідно, при 55 % заліза. В боридах також виявлено 4,3 % C, тобто вони фактично є карбоборидами $(Fe,Cr)_5(C,B)_6$. Мікротвердість первинних карбідів M_7C_3 коливається від 1245 HV до 1738 HV (середнє значення – 1469,4 HV), мікротвердість евтектики від 398 HV до 687 HV (540,3 HV).

3.4.2 Структура сталі 160X11Г6С2ФМР в литому стані

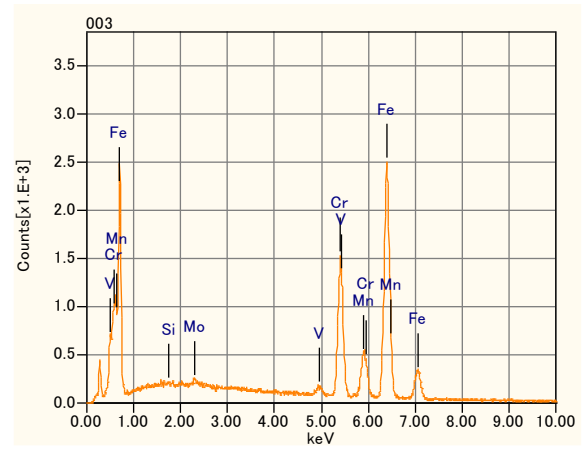
Сталь 160X11Г6С2ФМР відноситься до доевтектичних сплавів; її мікроструктура в литому стані складається із дендритів аустеніту (58,5 %) та аустеніто-карбідної евтектики (41,5 %) (рис. 3.28, а). Мікротвердість аустеніту знаходиться в межах 355-390 HV (середнє значення – 375,5 HV), мікротвердість евтектики – 598-787 HV (689,3 HV). Твердість сталі в литому стані – 52 HRC. Дендрити є збагачені кремнієм та залізом, але збіднені на хром, ванадій та молібден (див. рис. 3.28, в-г). Вміст хрому в евтектичних карбідах становить ~20 %, в аустеніті – біля 8 %. Карбіди мають неоднорідний розподіл хрому і заліза, що впливає з аналізу ЕДА-мап на рис. 3.28, г, д.

3.4.3 Структура сталі 160X9Г9С3МР в литому стані

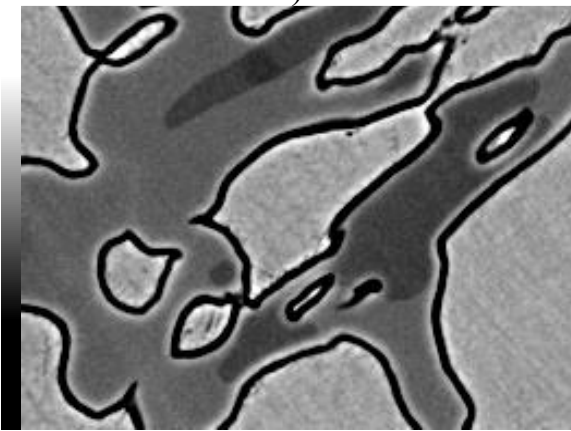
Ця сталь також є доевтектичною і відрізняється від сталі 160X11Г6С2ФМР більшою об'ємною часткою карбідної евтектики (50,5 %) (рис. 3.29). Мікротвердість аустеніту знаходиться в межах 360-385 HV (372,4 HV), мікротвердість евтектики – 615-750 HV (668,3 HV). Аустенітна матриця збагачена кремнієм (5,2 %); на відміну від сталі 160X11Г6С2ФМР в ній присутня менша кількість хрому (5,9 %). Також нижчим є вміст хрому і в карбідах (14 %), що пов'язано зі збільшенням їх об'ємної частки. В карбідах спостерігається нерівномірний розподіл молібдену та заліза (див. рис. 3.29, д,є). Твердість сталі в литому стані становить 53 HRC.



а)



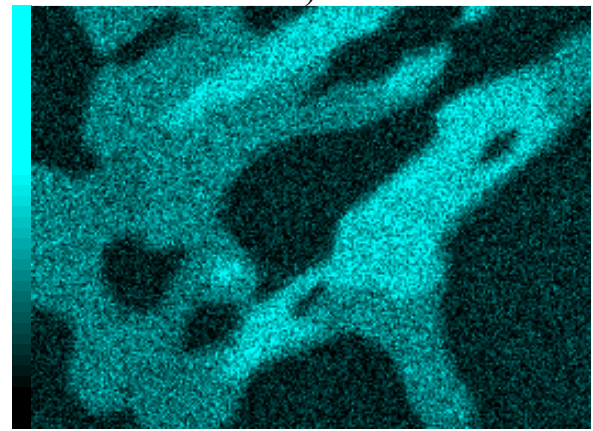
б)



10 µm

BEC

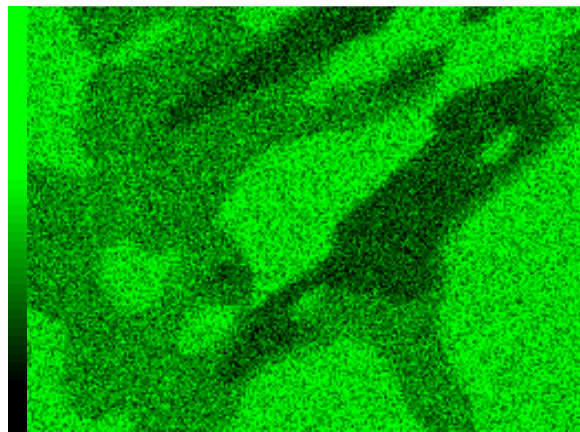
в)



10 µm

Cr K

г)



10 µm

Fe K

д)

Рис. 3.28. Мікроструктура сталі 160X11Г6С2ФМР (а), ЕДА-спектр карбіду (б), BSE-зображення (в), розподіл хрому (г) та заліза (д)

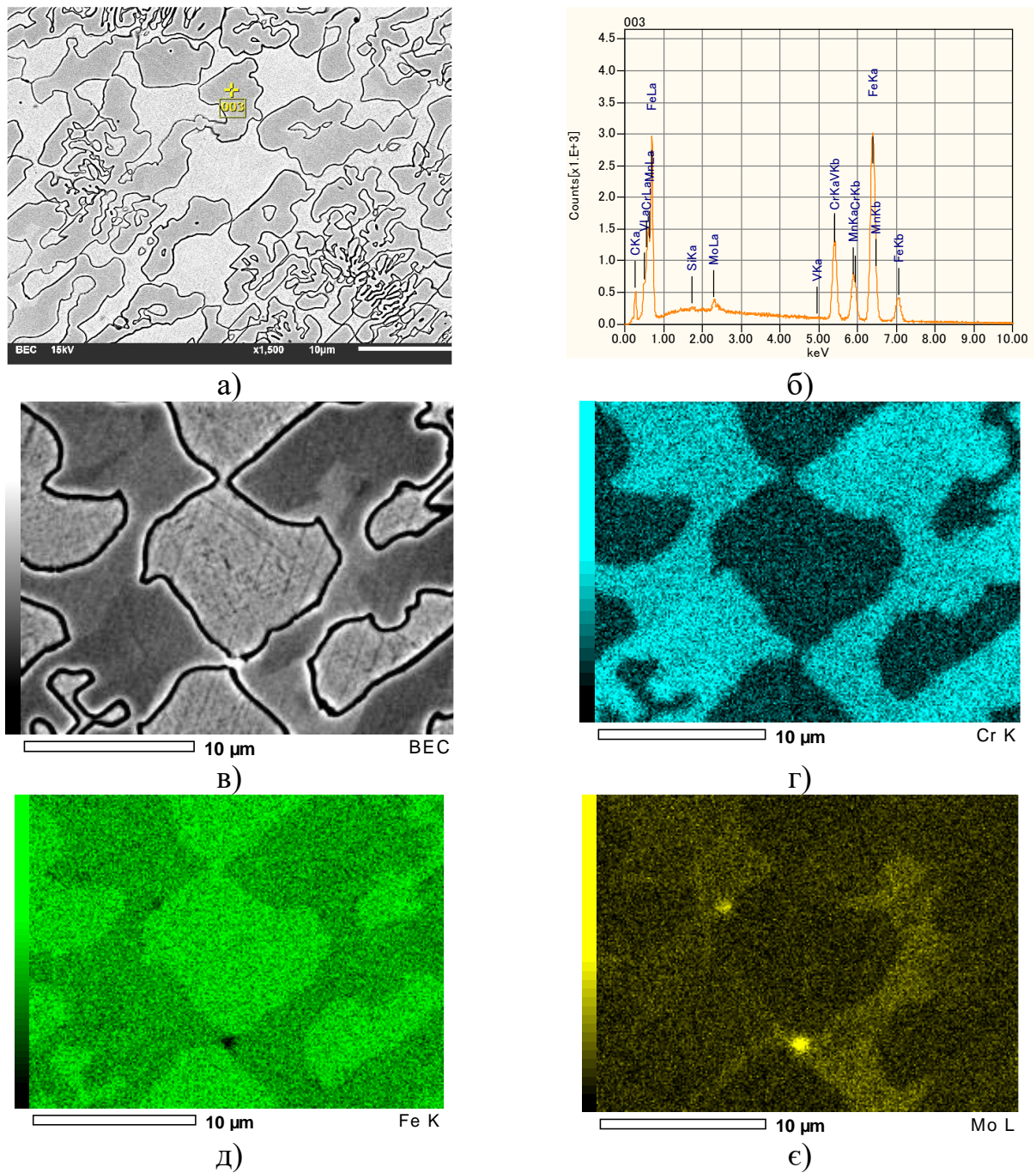


Рис. 3.29. Мікроструктура сталі 160X9Г9С3МР (а), ЕДА-спектр карбіду (б), BSE-зображення (в), розподіл Cr (г), Fe (д), Mo (е)

3.4.4 Вплив гартування на мікроструктуру та твердість сталей

Було досліджено вплив температури гартування в діапазоні 800-1000 °С (витримка при температурі гартування – 1 год) на мікроструктуру і твердість ледебуритних сталей. Встановлено, що в процесі витримки при температурі аустенізації в сталях 160X11Г6С2ФМР і 160X9Г9С3МР відбувався розпад первородного аустеніту. Після гартування від 800 °С в дендритних ділянках сталей

зафіксовано появу дисперсних карбідних включень, що декорувало та візуалізувало смуги ковзання дислокацій (рис. 3.30, а,б). В ході витримки при 850 °С виділення вторинних карбідів йшло більш інтенсивно, в основному – в межах дендритів (з утворенням безперервних ланцюжків уздовж смуг ковзання), в меншій мірі – всередині евтектичних колоній (див. рис. 3.30, б). При нагріві до 900-950 °С процес розпаду аустеніту супроводжувався коалесценцією і коагуляцією вторинних карбідів, що призвело до їх укрупнення (див. рис. 3.30, в). На відміну від названих сталей, гартування сталі 170X14ГЗСЗН1ФР1 майже не вплинуло на її мікроструктурний стан. Як видно з рис. 3.30, г, д в матричних ділянках не відбулося виділення вторинних карбідів.

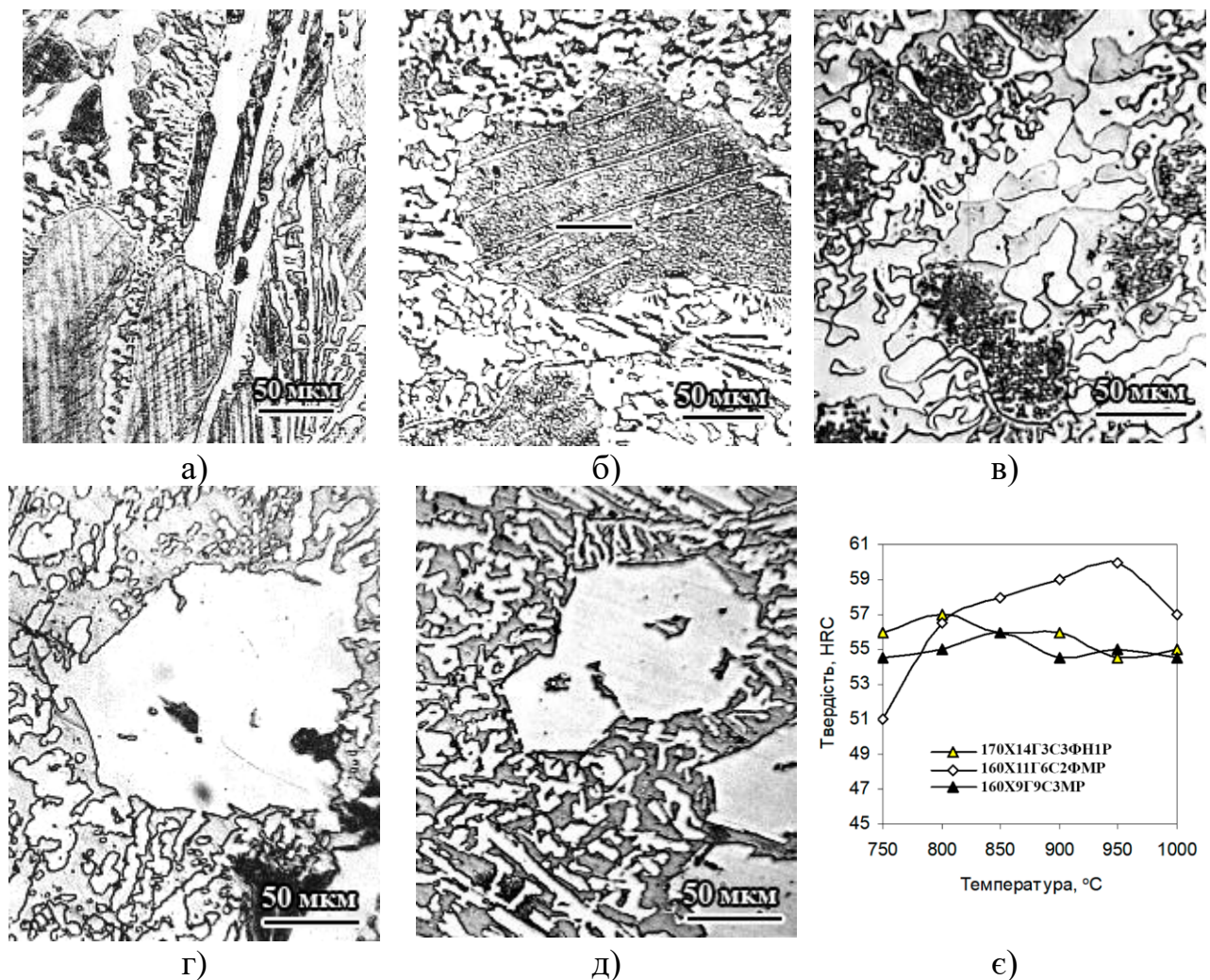


Рис. 3.30. Вплив температури гартування на мікроструктуру сталей 160X11Г6С2ФМР (а-в) і 170X14ГЗСЗН1ФР1 (г, д): 800 °С (а, г), 850 °С (б), 950 °С (в, д). Вплив температури гартування на твердість сталей ледебуритного класу (е)

Описані зміни мікроструктури привели до підвищення твердості сталі 160X11Г6С2ФМР, максимум якої (60 HRC) відповідав гартуванню від 950 °С (див. рис. 3.30, є). В сталі 160X9Г9С3МР, незважаючи на виділення вторинних карбідів, а також у сталі 170X14Г3С3Н1ФР1, в якій не відбулось дестабілізації аустеніту, твердість внаслідок гартування практично не змінилась, що вказує на відсутність мартенситного перетворення при охолодженні.

3.4.5 Вплив плазмової обробки на мікроструктуру, твердість та абразивну зносостійкість ледебуритних сталей

Згідно з результатами, наведеними вище, ефективність плазмової обробки високохромистих чавунів визначається їх вихідною мікроструктурою. Оскільки хімічний склад та мікроструктура досліджених сталей є подібними до високохромистих чавунів, було доцільним застосувати ті ж самі підходи до «підготовки» мікроструктури перед ПО, що й у випадку ВХЧ. З цією метою сталь 160X11Г6С2ФМР було попередньо гартовано на максимальну твердість (виримка при температурі від 950 °С) із формуванням структури «Мартенсит + Аустеніт + Вторинні карбіди». Після цього було проведено плазмову обробку за режимом № 2 (без оплавлення). В сталі 160X9Г9С3МР з більшим вмістом марганцю (8,4 %) досягнення мартенситної структури виявилось неможливим внаслідок суттєвої стабілізації аустеніту; це ж стосується й сталі 170X14Г3С3Н1ФР1. Таким чином, підвищення властивостей поверхневих шарів цих двох сталей шляхом плазмово-стимульованого утворення дисперсного мартенситу було неможливим. Для сталей 170X14Г3С3Н1ФР1 та 160X9Г9С3МР модифікування проводили плазмовим оплавленням (ПО за режимом № 4) та пост-плазмовою термообробкою задля подрібнення мікроструктурних складових (за аналогією з високохромистими та ванадістими чавунами).

Мікроструктура сталі 160X11Г6С2ФМР, підданої ПО за режимом № 2, представлена на рис. 3.31. Глибина модифіковано шару становить близько 250 мкм, його структура складається із дендритів твердого розчину та карбідної евтектики по їх границях. В межах дендритів виявлено велику кількість вторинних карбідів, більш дрібних у порівнянні з об'ємним гартуванням. Очевидно, по-

дрібнення вторинних карбідів відбулося внаслідок їх часткового розчинення при плазмовому нагріві з подальшим виділенням на дефектах кристалічної ґратки при охолодженні. Матриця має інтенсивне забарвлення, що вказує на підвищену дисперсність її структурних складових. Мікротвердість матричних ділянок становить 880-955 HV, що значно вище аніж після об'ємного гартування (675-735 HV); мікротвердість евтектичних ділянок зросла до 1185-1290 HV. Зростання твердості свідчить про утворення мартенситу, розмір кристалів якого обмежений відстанню між вторинними карбідами. Таким чином, внаслідок ПО без оплавлення в сталі 160X11Г6С2ФМР відбулась модифікація поверхневого шару на глибину до 250 мкм за рахунок утворення дрібноголчастого мартенситу, зміцненого наддисперсними вторинними карбідами.

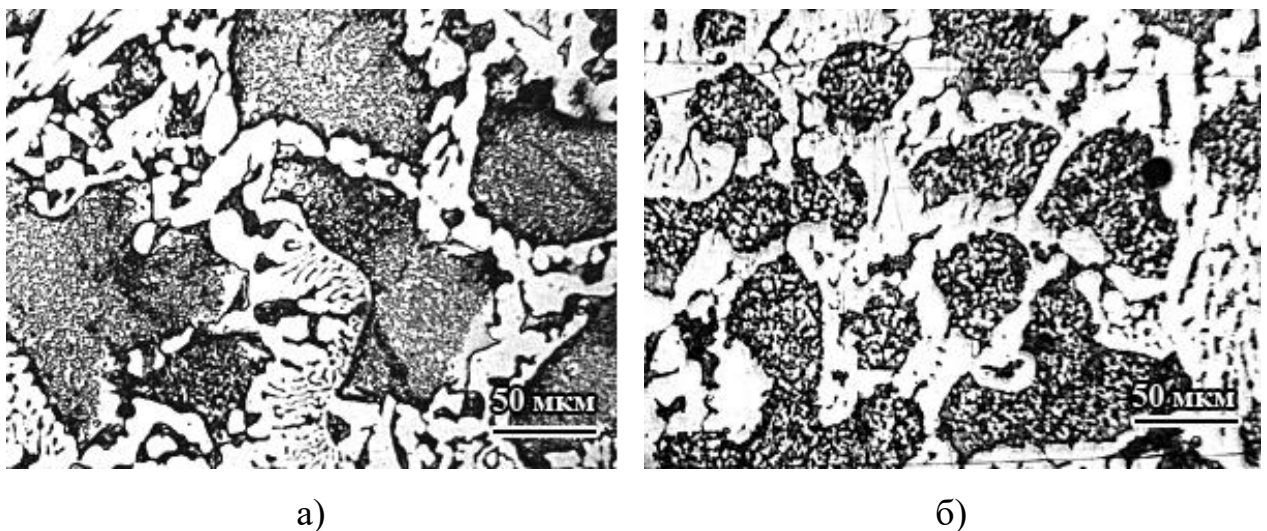


Рис. 3.31. Мікроструктура сталі 160X11Г6С2ФМР на глибині 50 мкм (а) та 100 мкм (б) після обробки «Гартування від 950 °С + ПО за режимом № 2»

Плазмова обробка сталі 170X14Г3С3Н1ФР1 за режимом № 4 та пост-плазмова об'ємна термообробка призвели до часткового оплавлення поверхні сталі на глибину до 250-300 мкм (рис. 3.32), де сформувався модифікований шар, який різко відрізняється за своєю будовою від основної структури. У цьому шарі збереглися окремі великі первинні карбіди і карбобориди, проте відбулося їх часткове оплавлення з округленням граней (див. рис. 3.32, а, в). Крім того, в структурі виникли дрібні первинні карбіди (показані на рис. 3.32, б стрілками); їх роз-

мір склав в перерізі 2-6 мкм, в довжину – не більше 30 мкм. Змінилося будова евтектики: набагато підвищилась її дисперсність, різко зросла щільність розташування карбідних (карбоборидних) включень в межах евтектичних колоній, а розміри самих включень зменшилися на порядок відносно литого стану: їх товщина склала 0,15-0,30 мкм, довжина – 2-4 мкм. Відбулася різка диференціація евтектичних колоній на світлі і темні ділянки. Зображення у вторинних електронах показує, що в світлих ділянках карбіди мають витягнуту віялоподібно, а в темних – скелетоподібну будову (див. рис. 3.32, в).

В світлих евтектичних колоніях матриця практично не травиться та залишається світлою, в темних – спостерігається її сильне розтравлення, внаслідок чого вона набуває темного відтінку. Дослідження цих же ділянок у BSE-режимі дозволяє бачити, що світлі ділянки мають підвищений вміст елементів з більшим атомним номером (Ni ($Z_{Ni}=28$), Fe ($Z_{Fe}=26$), Cr ($Z_{Cr}=24$)). У свою чергу, темні ділянки збагачені елементами з меншим атомним номером, ймовірно, кремнієм ($Z_{Si}=14$) і бором ($Z_B=5$). Формуванню двох типів евтектики в оплавленої зоні, очевидно, передувало розшарування рідини за хімічним складом, викликане первинним нерівномірним розподілом елементів в карбідах і матриці, і, можливо, процесами гідродинамічного перемішування під тиском плазмового струменя на «ванну» розплаву. Мікротвердість «світлої» евтектики склала 568-848 HV (середнє значення – 698,9 HV), «темної» – 649-822 HV (731,3 HV). Таким чином, відбулося суттєве підвищення мікротвердості евтектичної складової в порівнянні з вихідною структурою. Це може бути пов'язано як з диспергуванням евтектичних карбідів, так і зі збільшенням їх кількості, що збіднило матрицю по C, Cr і Mn і полегшило протікання мартенситного перетворення в евтектичному аустеніті при охолодженні з рідкого стану.

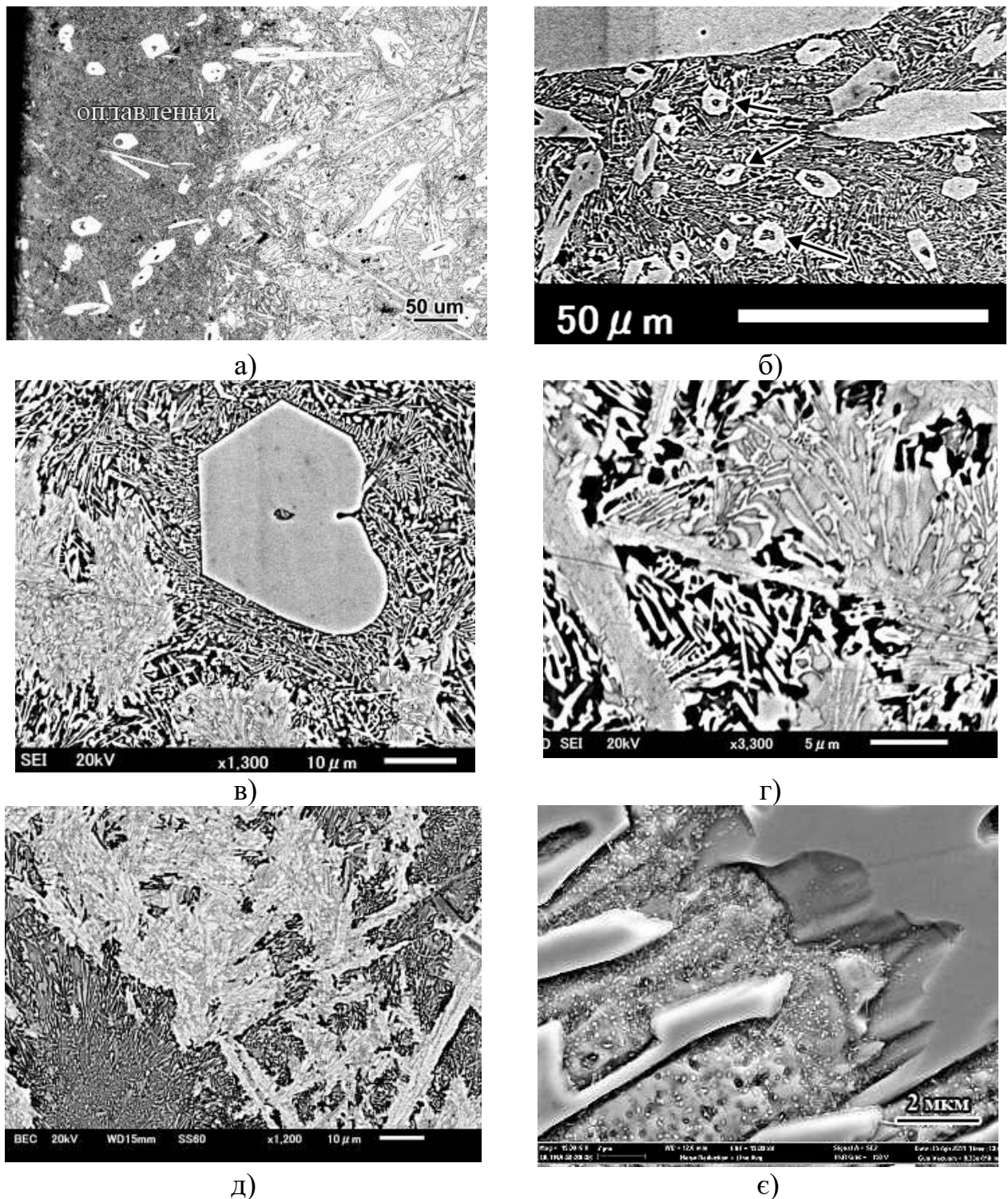


Рис. 3.32. Мікроструктура оплавленого поверхневого шару сталі 170X14ГЗСЗН1ФР1: загальний вигляд оплавленої зони і вихідної структури (а); дрібні первинні карбіди в зоні оплавлення (показано стрілками) (б); карбідо-боридні евтектики в межах оплавленого шару сталі (в-д); виділення вторинних карбідів в оплавленій зоні після гартування від 950 °С (є). Зображення у вторинних електронах (а, б, є), BSE-зображення (в-д)

Після пост-плазмового об'ємного гартування від 950 °С в межах евтектичних колоній в оплавленій зоні (рис. 3.33, а, б) відбулося виділення нанодисперсних вторинних карбідів (див. рис. 3.33, в), що призвело до часткового перетворення аустеніту в дрібноголчастий мартенсит. Це додатково підвищило мікротвердість евтектик в сплаві 170X14ГЗСЗН1ФР1: «світлої» – до 950-1120 HV (1098,9 HV), «темної» – до 1030-1150 HV (1128,9 HV). Виділення вторинних карбідів знайшло відображення на рентгенограмі сталі 170X14ГЗСЗН1ФР1 (див. рис. 3.27), на якій з'явилася велика кількість піків карбиду M_7C_3 і карбобориду $(Fe,Cr)_5(C,B)_6$; також з'явився пік бориду заліза FeB був відсутній в литому стані.

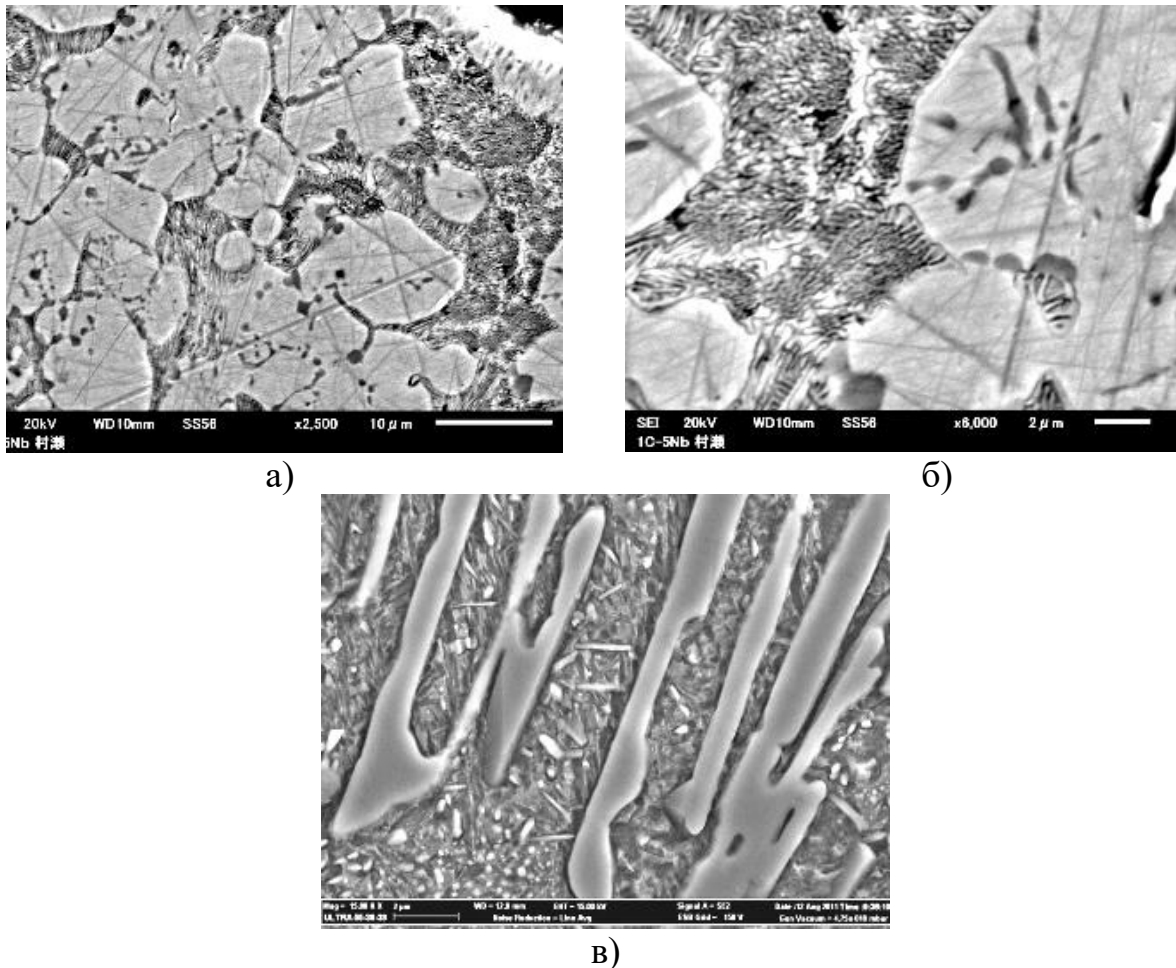


Рис. 3.33. Мікроструктура оплавленого поверхневого шару сталі 160X9Г9С3МР до (а, б) та після (в) пост-плазмового гартування від 950 °С

Мікроструктура сталі 160X9Г9С3МР після плазмової обробки із оплавленням показана на рис. 3.33. Як і у випадку високохромистих (високованадис-

тих) чавунів, в сталі 160X9Г9С3МР при оплавленні відбулося суттєве зменшення розмірів аустенітних дендритів (до 3-6 мкм) та евтектичних колоній (карбідів) відносно литого стану. По границях дрібних дендритів утворилась тонка евтектика з нанорозмірними волокнистими карбідами (50-100 нм у перерізі) (див. рис. 3.33, а, б). Після пост-плазмового гартування від 950 °С в оплавленій зоні в матриці виділились дисперсні вторинні карбіди зернистої та голчастої форм (див. рис. 3.33, в), що підвищило мікротвердість аустенітних ділянок до 450-505 НV (середнє значення – 487,3 НV), а мікротвердість евтектичних колоній – до 785-860 НV (745,8 НV). Втім, ці значення є нижчими відносно сталі 170X14Г3С3Н1ФР1; це пов'язано з більш високим вмістом марганцю в сталі 160X9Г9С3МР, який стабілізує аустеніт до мартенситного перетворення при термічній обробці.

Таким чином, плазмова обробка з оплавленням поверхні литих ледебуритних сталей 170X14Г3С3Н1ФР1 і 160X9Г9С3МР призвела до позитивних змін в їх мікроструктурі і твердості. Це виражається в підвищенні однорідності структури, зменшення кількості і сфероїдизації великих первинних карбідів і боридів, підвищенні дисперсності і мікротвердості карбідно-боридних евтектик. Для оцінки ефективності застосування плазмової обробки для підвищення властивостей сталей ледебуритного класу було проведено дослідження їх абразивної зносостійкості після поверхневої плазмової обробки. Сталь 160X11Г6С2ФМР піддали гартуванню від 950 °С та ПО за режимом № 2, сталі 170X14Г3С3Н1ФР1 і 160X9Г9С3МР – ПО за режимом № 4 з пост-обробкою (гартування від 950 °С). В якості еталона при випробуваннях використовували армко-залізо ($E=1,0$). Результати наведено на рис. 3.34, з якого видно, що плазмова обробка (в усіх випадках) забезпечила приріст зносостійкості усіх трьох досліджених сталей. Для сталі 160X11Г6С2ФМР він склав 45 %, чому сприяло утворення дрібноголчастого мартенситу підвищеної твердості в модифікованому шарі. Максимальний приріст зносостійкості було досягнуто в сталі 170X14Г3С3Н1ФР1 (+53 %); в ній модифікація поверхні відбулась за рахунок плазмового диспергування дендритів і евтектики у поєднанні із виділенням вторинних карбідів та мартенситним перетворен-

ням аустеніту при пост-плазмовій термообробці. В ледебуритній сталі 160X9Г9С3МР ефект від ПО був відчутно меншим (лише +19 %); в цій сталі застосована поверхнево-об'ємна обробка не забезпечила утворення мартенситу в модифікованому шарі, внаслідок чого зносостійкість зростає в недостатній мірі.

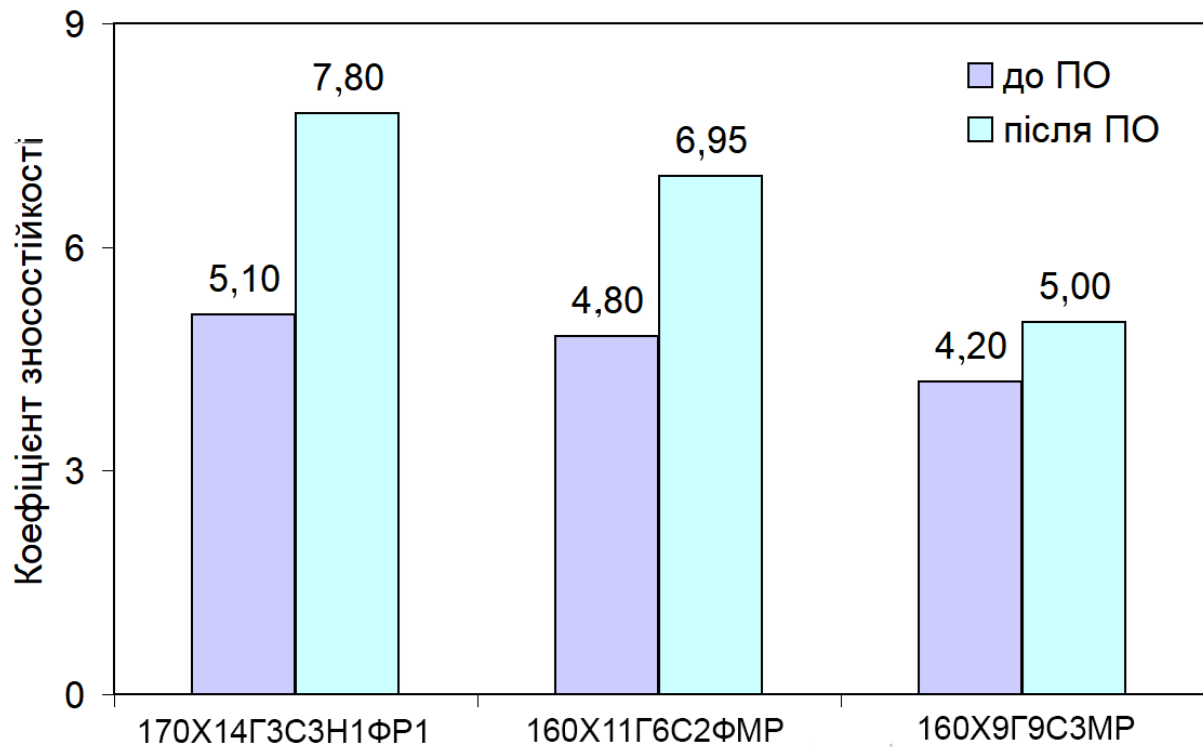


Рис. 3.34. Абразивна зносостійкість досліджених сталей у вихідному (перед ПЗ) стані та після плазмової обробки

Отримані результати показують, що плазмове гартування забезпечує підвищення абразивної зносостійкості поверхні ледебуритних ливарних сталей. Найбільший ефект від ПЗ може бути отриманий в разі поєднання диспергування складових первинної структури (дендритів, евтектичних колоній, евтектичних карбідів) із вторинним твердінням і зсувним фазовим перетворенням у поверхневих шарах. Це досягається в сталях, в яких вміст сильних аустенітостабілізуючих елементів (марганець, нікель) не перевищує 6-7 %.

Висновки до розділу

1. Розроблено математичну модель та проведено моделювання нагріву металеві поверхні плазмовим струменем постійної дії, на основі чого вибрано режими плазмового модифікування легованих чавунів та сталей ледебуритного класу без оплавлення та з оплавленням поверхні.

2. Досліджено вплив параметрів нагріву поверхні плазмовим струменем постійної дії на мікроструктуру та трибологічні властивості високохромистого чавуну із різним вихідним мікроструктурним станом. Встановлено, що при застосуванні плазмового гартування без пост-плазмової термообробки найбільший зміцнювальний ефект (твердість 1000-1080 HV) досягається при вихідній мікроструктурі «Мартенсит + Вторинні карбіди» та плазмовому нагріві до 1000-1200 °C без оплавлення поверхні. Застосування ПО для високохромистого чавуну з аустенітною структурою матриці є недоцільним, оскільки не викликає ефекту зміцнення, приводячи до виникнення тріщин на поверхні.

3. Плазмова обробка з оплавленням (1500-1550 °C) забезпечує суттєве (до 10 разів) подрібнення мікроструктурних складових (дендритів, евтектичних колонії, евтектичних карбідів) у високохромистих (15 % Cr) та ванадистих V-Cr-Mn-Ni чавунах із сфероїдальними карбідами ванадію, але супроводжується зниженням твердості і зносостійкості поверхні сплавів у зв'язку із частковим розчиненням карбідів та формуванням аустенітної матриці. Наступний пост-плазмовий нагрів при 800-950 °C забезпечує суттєве зростання мікротвердості та зносостійкості сплавів за рахунок виділення з аустеніту нанодисперсних вторинних карбідів і перетворення збідненого аустеніту на мартенсит.

4. Показано, що плазмова обробка без оплавлення поверхні підвищує абразивну зносостійкість високохромистого чавуну максимально на 17-22 %, а V-Cr-Mn-Ni чавунів із сфероїдальними карбідами ванадію – на 19 % (для останніх ерозійна стійкість зростає на 6-29 %). Плазмова обробка з оплавленням поверхні і пост-плазмовим гартуванням від 950 °C збільшує абразивну зносостійкість високохромистого чавуну на 29-31 %, а V-Cr-Mn-Ni чавуну – на 29 %. Найбільший

ефект від плазмової обробки забезпечується в SCI-чавунах, що містять 4-5 % Cr.

5. Встановлено, що плазмова обробка Cr-Mn-Si-Ni-V-Mo-W сталей ледебуритного класу (з оплавленням) формує модифікований шар на глибину до 300 мкм з підвищеною однорідністю структури та подрібненням структурних складових (карбідів M_7C_3 і карбоборидів $(Fe,Cr)_5(C,B)_6$). В результаті обробки розміри евтектичних карбідів зменшилися на порядок, а мікротвердість евтектики зросла на 150-200 HV в порівнянні з литим станом. Пост-плазмове гартування від 950 °C забезпечило виділення вторинних карбідів із евтектичного аустеніту, що додатково підвищило мікротвердість евтектики до 1000-1150 HV.

6. Показано, що обробка сталю плазмовим струменем підвищує на 19-53 % трибологічні властивості високолегованих ливарних сталей ледебуритного класу. Для цих сталей доцільним є використання ПО за двома схемами: 1) попереднє об'ємне гартування на максимальну твердість + ПО з нагрівом до 1000-1200 °C (без оплавлення); 2) ПО з оплавленням + пост-плазмове гартування від температур виділення вторинних карбідів із пересиченого аустеніту. У першому випадку реалізується модифікація поверхні утворенням дисперсних мартенситних кристалів, у другому – подрібненням складових первинної структури та мартенситним перетворенням збідненого аустеніту. Застосування ПО до сталей з підвищеним (>6-7 %) вмістом аустеніто-стабілізуючих елементів не є ефективним, оскільки не супроводжується зсувним фазовим перетворенням в нагрітому плазмовим струменем поверхневому шарі.

РОЗДІЛ 4

ЗАСТОСУВАННЯ ІМПУЛЬСНО-ПЛАЗМОВОЇ ОБРОБКИ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ СТАЛЕВИХ ТА ЧАВУНИХ ПОВЕРХОНЬ

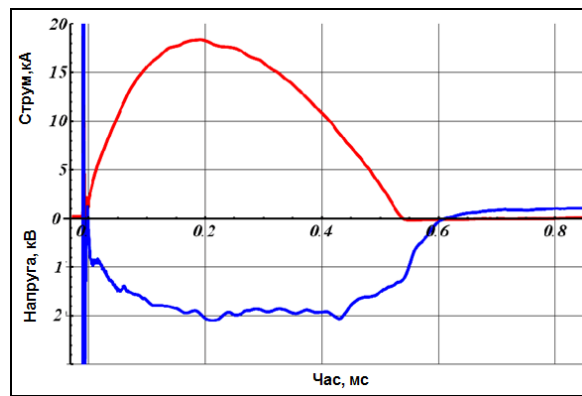
Відомо, що плазмова обробка застосовується для поверхневого зміцнення сталевих поверхонь за рахунок модифікації поверхневих шарів [32]. Модифікація поверхні є наслідком швидкісного нагріву при плазмовому впливі та охолодження за рахунок відведення тепла вглиб виробу [50]. В результаті утворюється поверхневий змінений шар, який має дрібногочасту мартенситну структуру і підвищену щільність дефектів кристалічної решітки, що забезпечує високу твердість і підвищений опір крихкому руйнуванню [32, 33, 50]. Окрім сталого плазмового струменю для модифікування металевих виробів використовують ще й імпульси високоенергетичної плазми, які генерують в плазмових прискорювачах різної конструкції. В розділі 2 описано конструкцію та принцип роботи нового типу прискорювача – електротермічного аксіального, який працює в атмосфері повітря і не потребує складного лабораторного обладнання. Застосування цього прискорювача в практиці модифікування сталей і чавунів залишається майже недослідженим, що становило науковий інтерес і обумовило проведення досліджень, описаних в данному розділі.

4.1 Моделювання нагріву металевої поверхні плазмовим імпульсом, генерованим в електротермічному аксіальному плазмовому генераторі

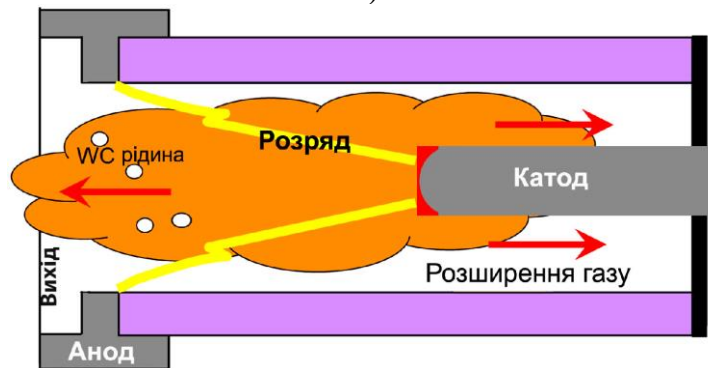
Теоретичні передумови поверхневого модифікування (температурно-часові параметри нагріву та охолодження поверхні), обумовлюються особливостями виникнення плазми в електротермічному плазмовому прискорювачі і характером взаємодії плазмового імпульсу з оброблюваною поверхнею. Робота електротермічного аксіального плазмового генератора (див. розділ 2) полягає в накопиченні достатньої електричної енергії та ініціації між катодом і анодом по-

тужнострумового імпульсного дугового розряду, обмеженого вузьким діелектричним каналом. Так, при напрузі попередньої зарядки накопичувача енергії 4 кВ тривалість розряду становить близько 0,6 мс, при цьому електричний струм досягає максимуму (18 кА) через 0,2 мс після ініціації розряду (рис. 4.1, а). Під час горіння дуги в камері ЕАПП об'ємом $\sim 10 \text{ см}^3$ за короткий проміжок часу ($\sim 10^{-3} \text{ с}$) виділяється енергія, що дорівнює $\sim 10 \text{ кДж}$; внаслідок цього відбувається різке підвищення температури в прискорювачі (до 10-15 тис. К) [85]. Іонізовані атоми й електрони взаємодіють один з одним і з іншими атомами, що призводить до виділення тепла і додаткового підвищення температури плазми. Під дією нагріву відбувається інтенсивне випаровування (сублімація) матеріалу електродів і речовини стінок діелектричної камери ЕАПП (виготовленого з бакеліту, посиленого паперовою фіброю), продукти випаровування надходять до каналу розряду, де розігріваються та іонізуються. В результаті відбувається стрибкоподібне підвищення тиску в каналі прискорювача до 100-150 атм, що стимулює імпульсну інжекцію утвореного газоплазмового згустку через кільцевий анод в навколишнє середовище (рис. 4.1, б). При цьому високоентропійний плазмовий імпульс несе в собі атоми і іони атмосферних газів, матеріалів електродів та стінок камери. Як показала високошвидкісна зйомка в ультрафіолетовому світлі, зроблена за допомогою світлофільтру ФС8 (рис. 4.2), інтенсивний вплив плазмового потоку на зразок триває не більше 1 мс.

При падінні плазмового струменя на велику грань сталевого зразка (сталь 75Г) розмірами $7 \times 10 \times 25 \text{ (мм)}$ за допомогою термопарних вимірювань було зареєстровано збільшення його температури на перші десятки градусів. Так, при вищезгаданому режимі роботи ЕАПП підвищення температури поверхні зразка склало $16 \text{ }^\circ\text{C}$, що дозволило оцінити передану потоком плазми енергію, як $\sim 110 \text{ Дж}$. Найбільший інтерес становить розподіл температури в зразку впродовж його нагріву плазмовим імпульсом [159].



а)

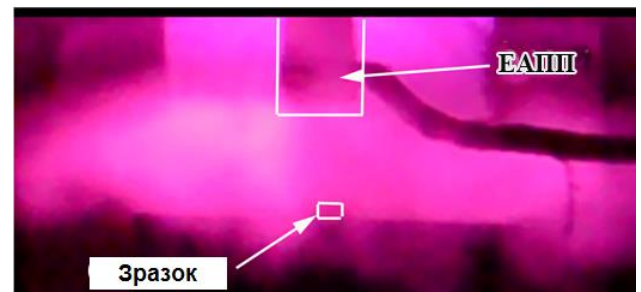


б)

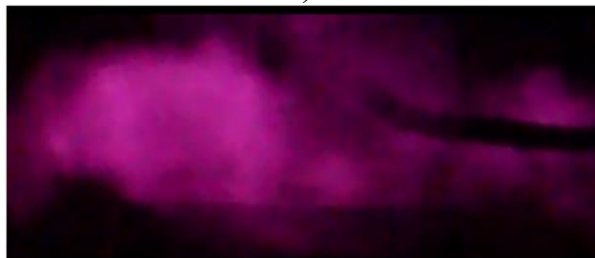
Рис. 4.1. Осцилограми розряду в ЕАПД (напруга зарядки накопичувача енергії – 4 кВ) (а) та схема формування плазмового струменю в камері ЕАПД (б)



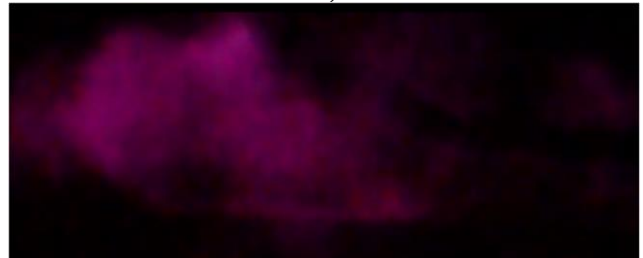
а)



б)



в)



г)

Рис. 4.2. Фотореєстрація опромінення зразка плазмовим струменем в ультрафіолетовій частині спектру (інтервал між кадрами – 1/1200 с)

Побудову температурних полів в зразку при ПЮ проводили чисельним методом шляхом розв'язання задачі теплопровідності Кірхгофа при наявності короткочасних розподілених джерел теплоти [160]:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (4.1)$$

де ρ , λ , c – щільність, питома теплопровідність та коефіцієнт теплоємності зразку, відповідно.

Швидкість V_f просування кордону розділу «рідина - тверде тіло» описували як [160]:

$$\rho \Lambda V_f = \lambda_l \left[\frac{\partial T}{\partial x} \right] - \lambda_c \left[\frac{\partial T}{\partial x} \right] \quad (4.2)$$

де Λ - теплота плавлення;

λ_c і λ_l - коефіцієнти теплопровідності кристалічної і рідкої фаз, відповідно.

Для розглянутих режимів обробки граничні умови визначали поверхневою щільністю $q_{(t,x)}$ теплових джерел:

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = q_{(t,x)} = \begin{cases} q_0 \sin(\pi t / \tau), & 0 < t \leq \tau, \\ 0, & t > \tau, \end{cases} \quad (4.3)$$

а початкові умови - розподілом температури по глибині зразка:

$$T(x,0) = T_0 = 300 \text{ K} \quad (4.4)$$

Величину q_0 в умові (4.3) знаходили з рівняння теплового балансу, представленого у вигляді [159]:

$$\rho_p c_p S_p h_p \Delta T = S_p \int_0^{\tau} [q_0 \sin(\frac{\pi t}{\tau})] dt . \quad (4.5)$$

де ρ_p – щільність;

c_p – питома теплоємність;

S_p – площа підложки;

h_p – висота зразка;

ΔT – зміна температури зразка, визначена експериментальним шляхом (із застосуванням термопари).

Ліва частина рівняння (4.5) являє собою зміну внутрішньої енергії зразка, а права - кількість теплоти, отриману зразком від потоку плазми за час дії розряду (τ). Слід зазначити, що в рамках даної моделі не враховується охолодження зразка навколишнім середовищем (атмосферою).

Після інтегрування вираз (4.5) набув вигляду:

$$q_0 = \frac{\pi \rho_p c_p h_p \Delta T}{2\tau} . \quad (4.6)$$

В якості модельного сплаву було обрано сталь 75Г. Для зразку з цієї сталі ($\rho_p=7830$ кг/м³, $c_p=420$ Дж/(кг·К), $h_p=10$ мм, $\Delta T\sim 16$ К) величина q_0 склала $\approx 1,4 \cdot 10^9$ (Вт/м²). При розрахунках приймали значення фізичних величин, взяті з літературних джерел [161].

Завдання побудови температурного поля вирішували методом кінцевих різниць за явною схемою [160]. Нижче наведені результати чисельного експерименту для різних режимів ППО, що відрізняються щільністю теплового потоку q_0 . Результати моделювання показали, що в режимі I ($q_0=1,4 \cdot 10^9$ Вт/м²) температура поверхні максимально зростає до 1400 °С впродовж 440 мкс після зіткнення з плазмовим імпульсом (рис. 4.3, а). Оскільки ця температура не перевищує температуру солідус сталі 75Г (1410 °С), то оплавлення приповерхневих

шарів виключається. Максимальні значення швидкості нагріву поверхні наближались до $4,5 \cdot 10^6$ K/c, а швидкості її охолодження – до $3,7 \cdot 10^6$ K/c (див. рис. 4.3, б). У більш глибоких шарах ці швидкості також сягали високих значень: так, на глибині 40 мкм швидкість нагріву складала $\sim 1,7 \cdot 10^6$ K/c, а охолодження – $\sim 0,3 \cdot 10^6$ K/c.

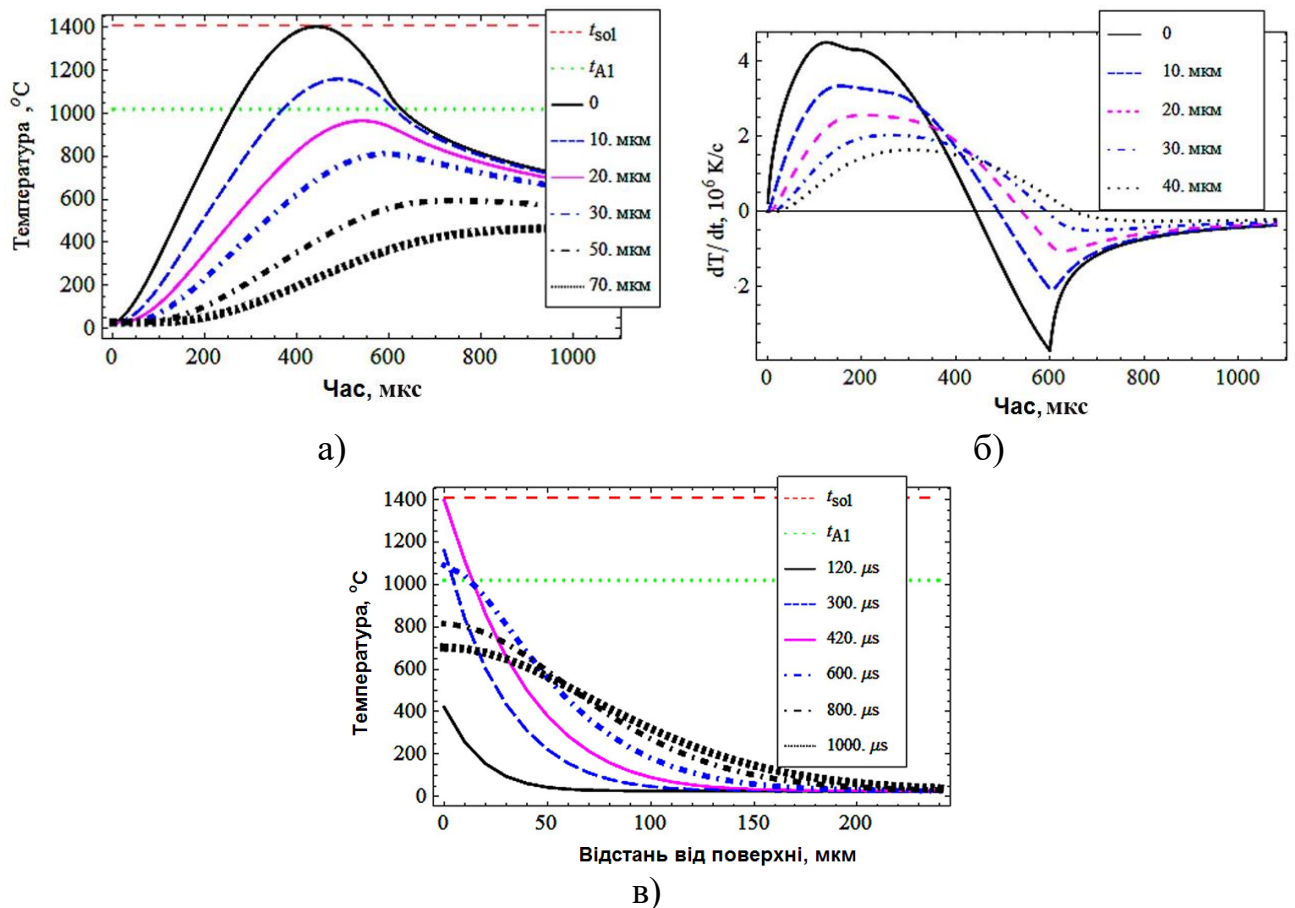


Рис. 4.3. Температурне поле в зразку зі сталі 75 Г в контактi із плазмовим імпульсом (ПІО за режимом І): пошарова зміна температури зразка(а), швидкість пошарової зміни температури (б), розподіл температури по перетину зразку (в)

Проведені розрахунки показують можливість надшвидких нагріву і охолодження поверхневих шарів сталевого зразка в результаті його зіткнення з плазмовим імпульсом. Для визначення глибини, на яку можливо модифікувати поверхню шляхом мартенситного перетворення, температурне поле в зразку треба співставити із положенням критичної точки A_{c1} . Відомо, що точка A_{c1} в

сталях зростає з підвищенням швидкості нагріву, що пов'язано з відставанням процесів поліморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення і перерозподілу вуглецю в аустеніті [162]. В роботі [163] показано, що при нагріванні відпаленої сталі У8 (близької до 75Г) зі швидкістю $\sim 10^6$ К/с точка A_{c1} зміщується від рівноважного значення 727 °С до 1021 °С. Останнє значення було прийнято в якості критичної точки сталі 75Г для випадку плазмового нагріву. Оскільки розрахована температура на глибині 10 мкм від поверхні зразка перевищує A_{c1} (див. рис. 4.3, а), а швидкість охолодження - критичну швидкість загартування сталі 75Г (35 К/с [164]), то у нагрітому поверхневому шарі товщиною ≥ 10 мкм має відбуватись мартенситне перетворення зі зміною (модифікуванням) структури і властивостей металу. Глибину модифікування поверхні можна визначити з рис. 4.3, в, на якому показано розподіл температури по перетину зразка в різні проміжки часу. З цього рисунку видно, що зразок прогрівається до температури $\geq A_{c1}$ на глибину не більше ~ 15 мкм, що становить прогнозовану товщину модифікованого шару. Максимальна глибина прогріву зразка не перевищує ~ 230 мкм.

У режимі II ($q_0 = 1,75 \cdot 10^9$ Вт/м²) збільшується тепловкладення в поверхню зразка, що призводить до більшого прогріву поверхневих шарів. Температура поверхні сягає 1680 °С, перевищуючи температуру плавлення сталі, при цьому зразок має оплавитися на глибину ~ 10 мкм (рис. 4.4, а). Час перебування сталі в рідкому стані становить близько 300 мкс, при цьому початок плавлення приблизно збігається з максимумом теплового потоку, тобто через 250-300 мкс після початку нагрівання. У цей момент швидкість нагріву поверхні сягає $\sim 5,5 \cdot 10^6$ К/с, а на глибині 40 мкм – $\sim 2,0 \cdot 10^6$ К/с (див. рис. 4.4, б). Глибина прогріву зразка на температуру понад A_{c1} зростає в порівнянні з режимом I і складе (включаючи розплавлений шар) ~ 27 мкм (див. рис. 4.4, в).

Плазмовий нагрів змінюється охолодженням: на поверхні – зі швидкістю $\sim 5 \cdot 10^6$ К/с, на глибині 40 мкм – зі швидкістю $\sim 0,5 \cdot 10^6$ К/с, що на кілька порядків перевищує критичну швидкість гартування сталі 75Г [164]. Таким чином, глибина модифікованого шару при реалізації режиму II може скласти ~ 27 мкм. В межах цього шару приповерхневих шари на глибину до 10 мкм

будуть оплавлятися і піддаватися гартуванню з рідкого стану, а нижні шари будуть перебувати у твердофазному стані.

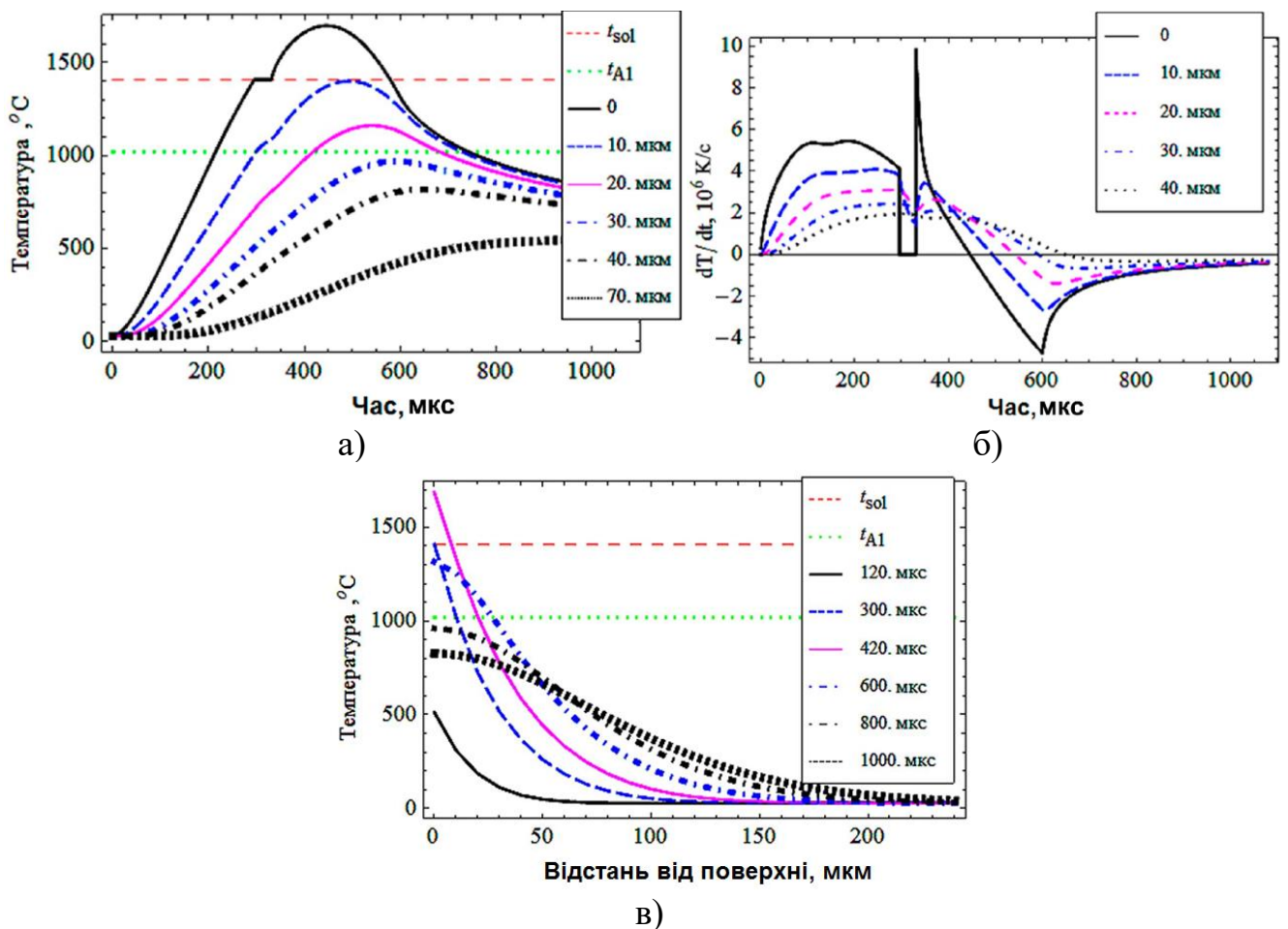


Рис. 4.4. Температурне поле в зразку зі сталі 75 Г в контакті із плазмовим імпульсом (режим II): пошарова зміна температури зразка(а), швидкість пошарової зміни температури (б), розподіл температури по перетину зразку (в)

4.2 Зміна мікроструктури та властивостей сталевих та чавунних поверхонь імпульсно-плазмовим модифікуванням

4.2.1 Модифікування поверхні сталі 75Г

Результати чисельного експерименту перевіряли в ході натурального експерименту, в ході якого виконали ІПО сталевого зразка (сталь 75Г) в режимі I (катодом слугувала сталь СтЗсп). У вихідному стані сталь мала перлітну структуру із розірваною сіткою фериту по межах колишніх аустенітних зерен. Після одно-

го плазмового імпульсу на поверхні сформувався модифікований шар, будова якого різко відрізняється від перлітної структури основи (рис. 4.5, а). На його поверхні було зафіксовано тонке покриття, що складається з речовини катода. Границя між основою та модифікованим шаром є рівною, що вказує на відсутність оплавлення при модифікуванні. Товщина модифікованого шару становить 20-23 мкм, що на 43 % перевищує розрахункові результати (15 мкм). Причиною розбіжності могла бути невідповідність обраної температури (1021 °С) реальному значенню критичної точки A_{c1} . Ймовірно, вона була дещо завищена, що «зменшило» при розрахунках товщину шару, який прогрівається до аустенітного стану (з урахуванням корекції реальне значення A_{c1} для обраних умов експерименту складає ~950 °С). Після шести імпульсів товщина модифікованого шару практично не змінилася, однак різко збільшилася товщина покриття (див. рис. 4.5, б). Теплове травлення дозволило чітко ідентифікувати границю між модифікованим шаром і покриттям (див. рис. 4.5, в).

Як видно з рис. 4.6, ІПО привела до різкого зміцнення поверхні зразка: мікротвердість модифікованого шару, сформованого одним імпульсом, склала 900-1000 HV (вище 65 HRC), що в 3-4 рази вище, аніж в основі зразку (220-300 HV). За межами модифікованого шару мікротвердість різко знижується, виходячи на глибині >40 мкм на рівень вихідної немодифікованої основи.

Відомо, що в сталях з 0,7-0,8 % С при гартуванні формується голчастий мартенсит. У разі плазмового гартування голчастий мартенсит в модифікованому шарі не виявляється оптичною мікроскопією (див. рис. 4.5, а); це пов'язано із його високою дисперсністю, обумовленою дрібним зерном аустеніту безпосередньо перед мартенситним перетворенням. Відповідно до теорії гомогенного зародження [140] критичний радіус зародку (r^*) і енергетичний бар'єр його зародження (ΔG^*) є обернено пропорційними до ступеню перегріву при фазовому переході:

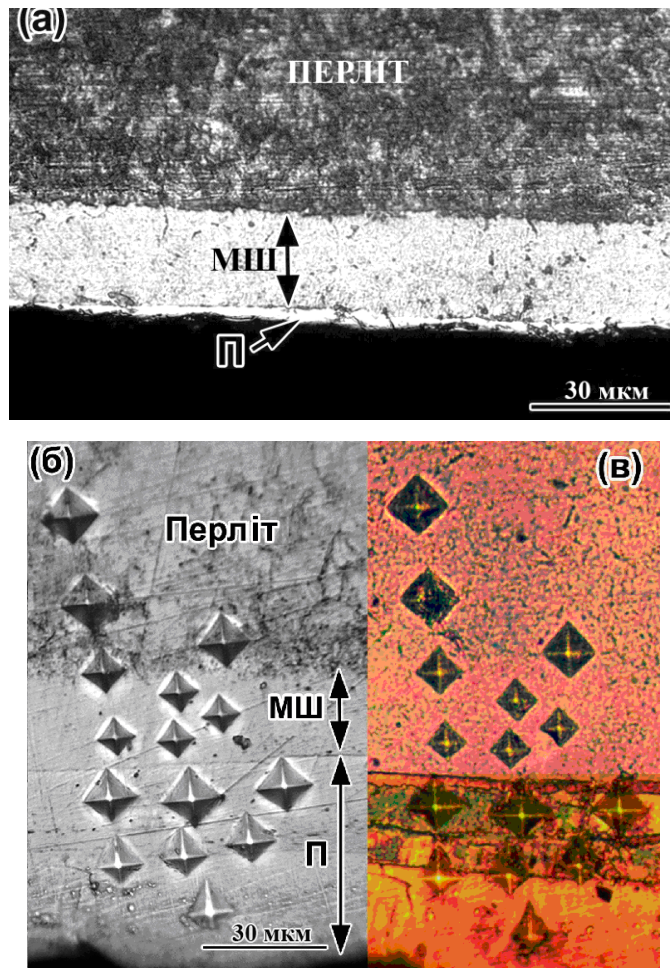


Рис. 4.5. Мікроструктура зразка після ІПО за режимом І: один імпульс (хімічне травлення) (а); шість імпульсів (хімічне травлення) (б); шість імпульсів (теплове травлення) (в). (МШ - модифікований шар, П – покриття)

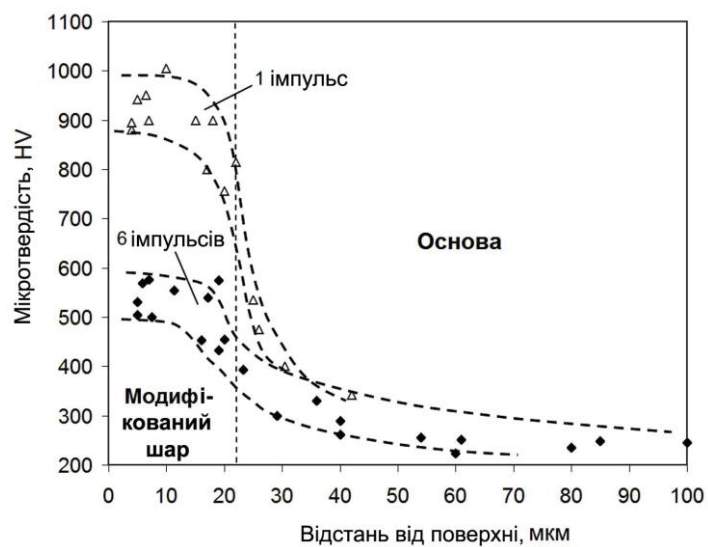


Рис. 4.6. Розподіл мікротвердості по перетину модифікованого шару в сталі 75Г (ІПО за режимом І)

$$r^* = \left[\frac{2\gamma T_0}{\Delta H} \right] \cdot \frac{1}{\Delta T_o}, \quad \Delta G^* = \left[\frac{16\pi(\gamma)^3 T_0^2}{3(\Delta H)^2} \right] \cdot \frac{1}{(\Delta T_o)^2} \quad (4.7)$$

де γ – поверхнева енергія;

ΔH – зміна ентальпії;

T_o – критична температура фазової рівноваги;

ΔT_o – ступінь перегріву.

У свою чергу, ступінь перегріву зростає зі збільшенням швидкості нагріву. Оскільки плазмовий нагрів протікає з високою швидкістю, критичний радіус аустенітних зародків при IPO повинен зменшуватися, приводячи до різкого збільшення кількості аустенітних зерен з відповідним зменшенням їх розміру. З дрібнозернистого аустеніту утворюється «безструктурний» мартенсит, голчасту структуру якого вдалося виявити лише за допомогою електронного мікроскопу [165] при збільшенні 3300 раз (показано в правому верхньому куту на рис. 4.7, а). Довжина мартенситних голок в модифікованому шарі становить 0,6-1,1 мкм, що свідчить про формування наддрібного аустенітного зерна при дуже швидкому нагріві поверхні плазмовим імпульсом.

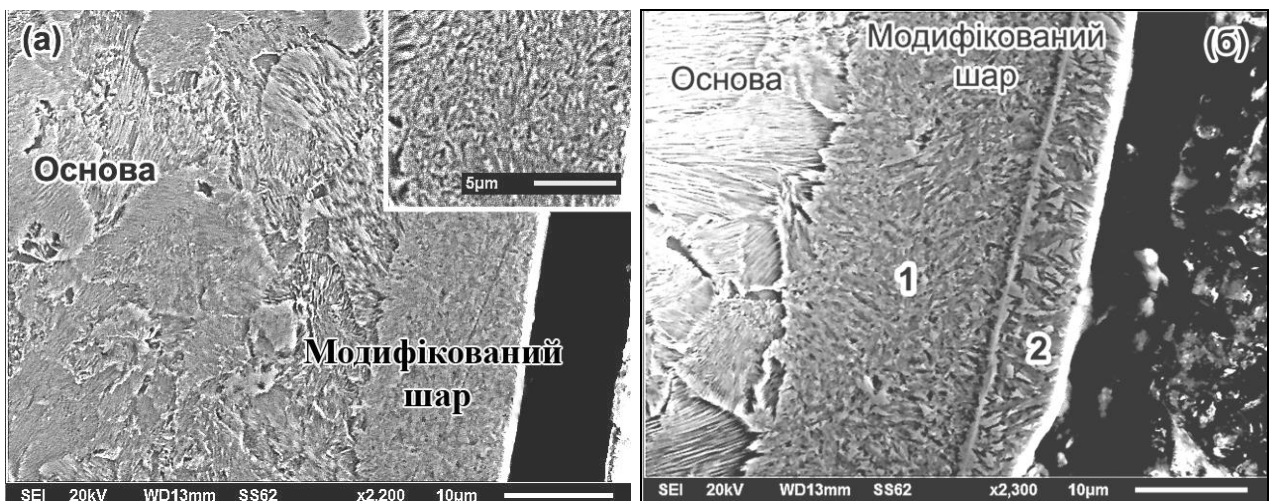


Рис. 4.7. Електронно-мікроскопічні зображення поверхневих шарів сталі 75Г, модифікованих плазмовим імпульсом за режимом I (а) и II (б) (1-дрібноголчастий мартенсит, 2 - крупноголчастий мартенсит+А_{зал})

Зі збільшенням числа імпульсів твердість модифікованого шару знизилась внаслідок циклічної зміни температури та напружень, що могло викликати як повторне загартування, так і відпуск у раніше сформованому загартованому шарі. Із збільшенням кількості імпульсів товщина покриття наростала, що призводило до екранування поверхні та зниження максимальної температури циклу, тобто відпуск превалував над повторним гартуванням, призводячи до загального зниження мікротвердості модифікованого шару.

Порівняння результатів розрахунків для двох режимів ППО показує, що збільшення щільності теплового потоку в більшій мірі підвищує температуру приповерхневих шарів і швидкість нагріву і в меншій мірі - глибину прогріву до аустенітного стану. Це пов'язано з обмеженою теплопровідністю сталі, в зв'язку з чим швидкість накопичення тепла в поверхневих шарах істотно випереджає швидкість його відводу в тіло зразка. Результатом стає оплавлення зразка (з небажаною зміною мікрогеометрії поверхні) без істотного приросту глибини модифікування. Таким чином, підвищення щільності теплового потоку при імпульсно-плазмовому модифікуванні має свою раціональну межу, величина якої залежить від хімічного складу оброблюваного сплаву.

При ППО за режимом II (один імпульс) на поверхні зразку сформувався модифікований шар товщиною 22-26 мкм (див. рис. 4.7, б), який складався з двох шарів. Перший з них (2), товщиною 4-6 мкм, залягає на самій поверхні та має аустенітно-мартенситну структуру (довжина мартенситних голок становить 1,2-3,3 мкм). Середня мікротвердість шару №2 становить 670 HV. Під ним розташований шар №1 товщиною 16,5-20 мкм з дещо дрібнішим мартенситом (довжина голок – 0,9-2,5 мкм). Середня мікротвердість шару №1 становить 963 HV. Шари № 1 і № 2 розділені аустенітним прошарком товщиною 0,3-0,5 мкм.

Рентгеноструктурний аналіз дозволив встановити (рис. 4.8), що ППО викликало значне викривлення кристалічної решітки α -Fe, про що свідчать збільшення ширини піків α -Fe та їх зміщення в бік менших кутів 2θ . Крім того, структура вміщувала залишковий аустеніт в кількості 15,9 % (режим I) і 32 % (режим II), що суттєво перевищують вміст $A_{\text{зал}}$ в об'ємно-гартованій сталі 75Г [164].

Підвищення кількості аустеніту могло відбутися тільки внаслідок зниження температури M_s , що могло спричинитися насиченням в процесі ІПО поверхневого шару вуглецем. Джерелом атомів вуглецю могла бути речовина стінок діелектричної камери ЕАПП (фібробакеліт), який випарувався під час електричного розряду. Вивільнені при цьому атоми та іони вуглецю могли потрапити в плазмовий потік і бути перенесені (імплантовані) у поверхню сталевго зразку.

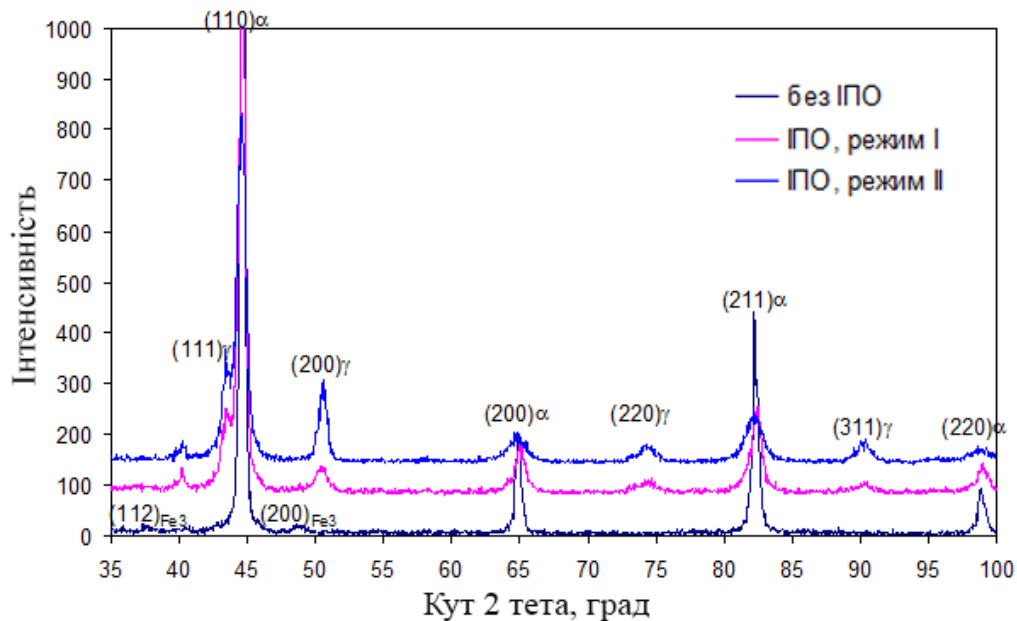


Рис. 4.8. Дифрактограми сталі 75Г у вихідному стані та після ІПО за різними режимами ($\text{CuK}\alpha$)

Оскільки режим II згідно із розрахунками супроводжується оплавленням поверхні, то могло відбуватися безпосереднє насичення рідини атомами вуглецю, перенесеними плазмою. За цією логікою саме шар № 2 із підвищеною кількістю аустеніту був оплавлений під час ІПО; його товщина (4-6 мкм) є досить близькою до розрахункової (10 мкм) (див. рис. 4.4). Це припущення підтверджується збільшеним розмірами мартенситних голок в шарі № 2, що могло бути наслідком зростання аустенітних зерен при кристалізації із рідкої фази. Оскільки між шарами №1 і №2 залягає тонкий аустенітний прошарок, можна припустити, що саме в ньому кількість вуглецю сягає максимуму, впливаючи на температуру M_s , яку можна розрахувати за формулою Попова [166]:

$$M_S(^{\circ}\text{C}) = 520 - 320 \cdot [\%C] - 50 \cdot [\%Mn] - 30 \cdot [\%Cr] - 20 \cdot [\%(Ni+Mo)] - 5 \cdot [\%(Cu+Si)], \quad (4.8)$$

де в дужках позначено вміст хімічних елементів в сталі, в мас. %.

Якщо прийняти, що M_S в пограничному прошарку складала 20°C ($100\% A_{\text{зал}}$), то згідно із формулою (4.8) вміст вуглецю в ньому становив $1,41\%$, що вдвічі перевищує середній вміст вуглецю в сталі 75Г. Оскільки аустенітний прошарок залягає на границі оплавленого шару, можна припустити, що при взаємодії плазмового імпульсу із поверхнею відбулося неоднакове розподілення перенесеного вуглецю по глибині розплавленого шару. За рахунок високої кінетичної енергії атоми вуглецю імпантувались в рідину на значну глибину, накопичившись на границі між рідиною та твердою фазою. З віддаленням від аустенітного прошарку до поверхні зразку кількість аустеніту (світлих ділянок) в структурі зменшується, тобто знижується і кількість розчиненого вуглецю. Таким чином, існує градієнт концентрації вуглецю за перетином шару № 2 із зниженням в напрямку поверхні зразку. Насиченню рідкої фази значною кількістю вуглецю сприяла більш висока поверхнева щільність енергії за режимом II, що підвищило температуру в розрядній камері, збільшило інтенсивність випаровування стінок, і, відповідно, підвищило концентрацію вуглецю в плазмовому потоці.

4.2.2 Імпульсно-плазмове модифікування поверхні сірого чавуну

Поверхнєве імпульсно-плазмовє модифікування сірого чавуну СЧ-35 проводили одним імпульсом за допомогою ЕАПП при використанні вольфрамового катоду. Було застосовано два режими ІПО: (а) № 1 (напруга розряду $3,0\text{ кВ}$, $q_0=1,0 \cdot 10^9\text{ Вт/м}^2$), (б) № 2 ($4,0\text{ кВ}$, $q_0=1,4 \cdot 10^9\text{ Вт/м}^2$). Початкова мікроструктура чавуну складалася з фериту і пластинчастого графіту; мікротвердість фериту становила $223 \pm 25\text{ НВ}$. Після ІПО за режимом № 1 на поверхні чавуну утворився тонкий модифікований шар глибиною до 12 мкм (рис. 4.9, а). Здебільшого цей шар був вільний від графіту, але на деяких ділянках всередині нього спостерігалися графітові пластинки. Мікротвердість модифікованого шару варіювалась в діапазоні $359\text{--}652\text{ НВ}$, при цьому середнє значення мікротвердос-

ті (535 ± 88 HV) було в 2,5 рази вищим за ферит. Такий рівень мікротвердості є характерним для мартенситу із вмістом вуглецю 0,3-0,4 % C. Беручи до уваги високу швидкість нагріву/охолодження при ППО, можна припустити, що при модифікуванні з напругою розряду 3,0 кВ у підповерхневому шарі, нагрітому вище A_{c1} , відбувались послідовні фазові перетворення «ферит \rightarrow аустеніт \rightarrow мартенсит». Оскільки вихідна феритна матриця містила низьку концентрацію вуглецю, утворення мартенситу зазначеної твердості проходило через збагачення аустеніту вуглецем при частковому розчиненні графіту. Візуально модифікований шар мав однорідну структуру, що відображає його ультрадрібнозернистий стан.

Мікроструктура зразка, обробленого при напрузі заряду 4,0 кВ, показана на рис. 4.9, в. Як видно, на поверхні зразка утворився модифікований шар товщиною 14-28 мкм. Виступи рельєфу поверхні набули модифікованої «косіркової» структури, що на глибину 10-12 мкм складалась із чарунок діаметром 0,5-1,0 мкм (див. рис. 4.9, г), які являли собою дрібні колонії ледебуритоподібної евтектики «Аустеніт + Fe_3C ». Поява ледебуриту була зумовлена повним розчиненням графіту при плазмовому оплавленні з подальшою кристалізацією за нерівноважним механізмом [168-170], на що вказувала відсутність графіту в модифікованому шарі. Висока швидкість охолодження призвела до формування дисперсних евтектичних колоній. До коміркових ділянок примикали ділянки дрібнопластинчастого перліту, що також підтверджує збагачення поверхні вуглецем за рахунок розчинення графіту. Мікротвердість модифікованого шару поза «комірковою» структурою становила 697-817 HV (середнє значення 747 ± 52 HV), що характерно для мартенситу із вмістом вуглецю не менше 0,6 %. Крім того, в модифікованому шарі були виявлені світлі глобули діаметром 2,5-10 мкм, одна з яких показана стрілкою на рис. 4.9, г.

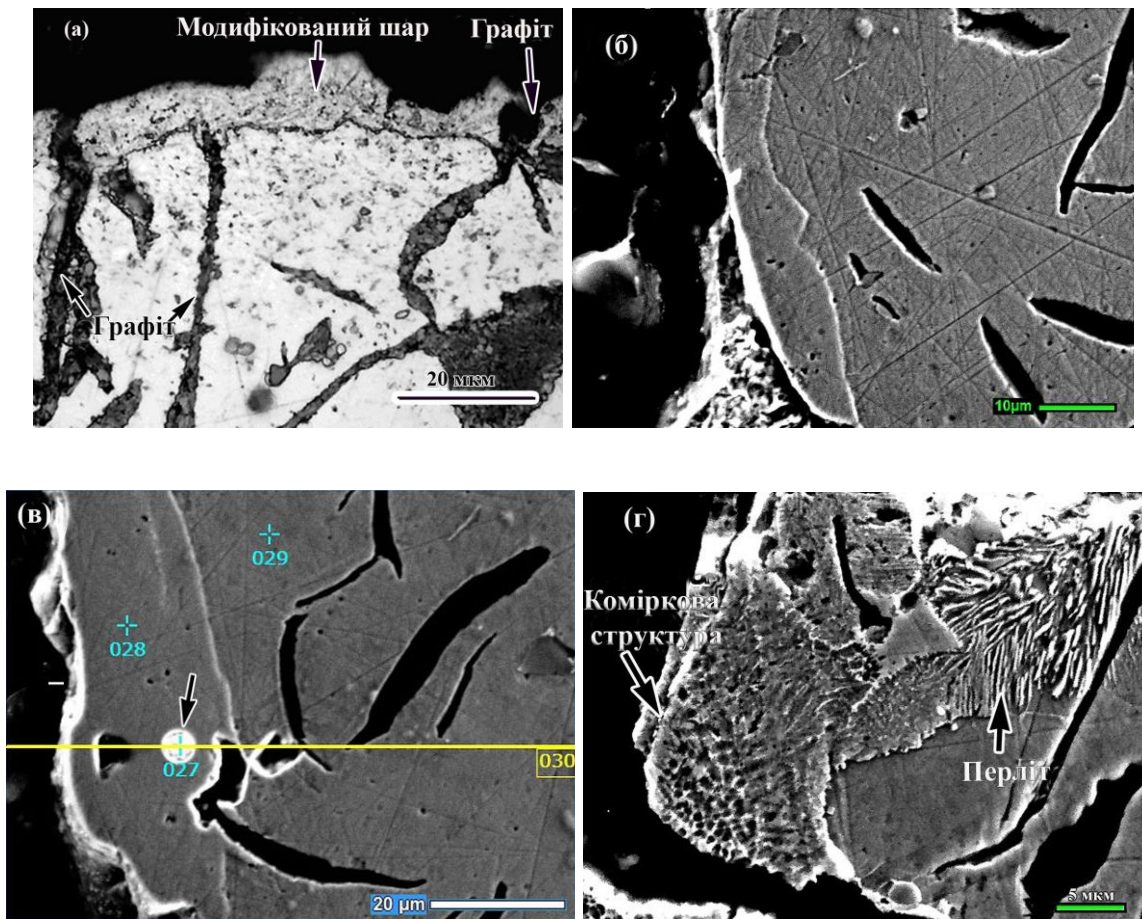


Рис. 4.9. Мікроструктура чавуну СЧ-35 після імпульсно-плазмової обробки з $q_0=1,0 \cdot 10^9$ Вт/м² (а, б) та $q_0=1,75 \cdot 10^9$ Вт/м² (в, г)

Рентгенограма зразка, обробленого при 3,0 кВ, показала наявність дифракційних максимумів α -Fe, γ -Fe та графіту (рис. 4.10). Аустеніт є нетиповою фазовою складовою для сірого нелегованого чавуну; його поява була викликана частковим розчиненням графіту при нагріві, що призвело до зниження температури M_s . Після ППО з напругою заряду 4,0 кВ на дифрактограмі з'явився пік цементиту (200), що відображає зміну фазово-структурного стану чавуну (від сірого до білого). Крім того, зросла інтенсивність піку аустеніта (111), при цьому з'явилися інші, менш інтенсивні, піки γ -фази (200), (220) та (311); натомість, пік графіту (002) став менш вираженим порівняно з попереднім режимом.

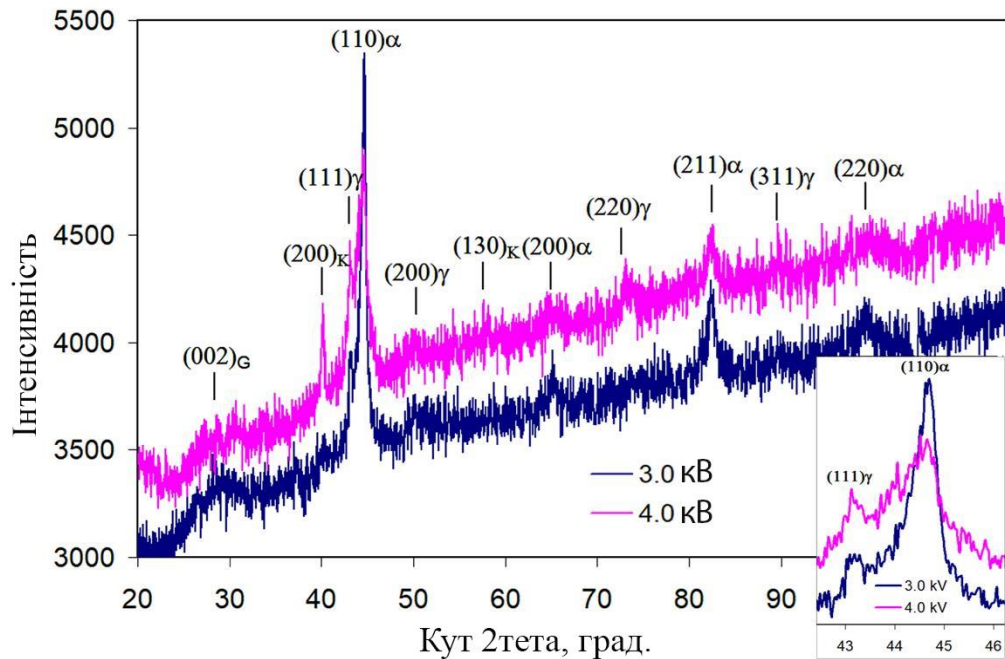


Рис. 4.10. Дифрактограми ІПО-модифікованого чавуну СЧ-35 (G – графіт, К – карбід (цементит)) ($\text{CuK}\alpha$)

Зміна характеру рентгенограми свідчить про те, що ІПО з напругою заряду 4,0 кВ ініціювала: а) плавлення фериту, б) плавлення графіту зі збагаченням розплаву вуглецем, в) кристалізацію високовуглецевого аустеніту, г) евтектичну реакцію «Рідина \rightarrow Аустеніт + Fe_3C », д) перетворення «Аустеніт (високовуглецевий) \rightarrow Мартенсит (високовуглецевий) + $\text{A}_{\text{зал}}$ ».

На рис. 4.9, в показано місця локального енергодисперсійного аналізу. Було встановлено, що модифікований шар (точка 028) містить 3,29 % Cu і 0,22 % W , хоча ці елементи відсутні в немодифікованій основі чавуну (точка 029) (табл. 4.1). Світла глобула (точка 027) вміщувала 88,3 % W та 8,80 % C , тобто являла собою карбід WC . Сліди вольфраму (0,22 %) також були виявлені в матриці модифікованого шару. Наявність Cu і W в модифікованому шарі підтверджується ЕДА-спектрами, показаними на рис. 4.11, а, б. Ці дані свідчать про те, що ІПО супроводжувалась плазмовим переносом речовини катоду (W , Cu), які імплантувалися в розплав на поверхні зразка. Атоми вольфраму потрапляли в плазму за рахунок випаровування з вольфрамового катоду, а атоми міді – з поверхні мідної втулки, яка кріпить вольфрамовий стрижень до катоду.

Локальний хімічний склад (мас. %) в точках на рис. 4.9, в

Номер точки	C	Mn	Si	Cu	W	Fe
027	8,80	-	-	-	88,29	2,91
028	5,64	0,91	1,45	3,29	0,22	88,50
029	4,97	0,85	1,35	0,02	-	92,81

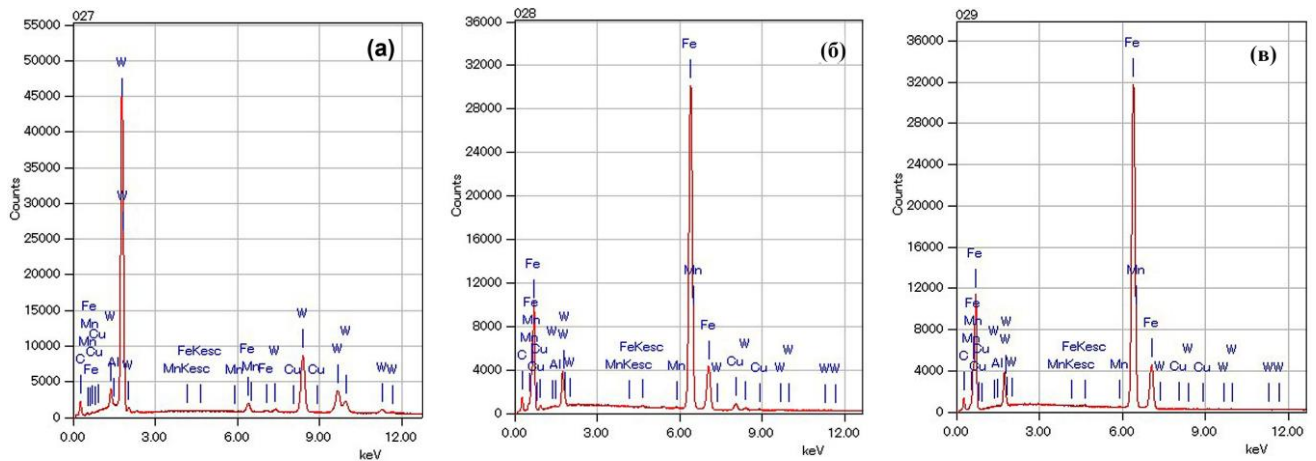


Рис. 4.11. ЕДА-спектри з точок 027 (а), 028 (б), 029 (в)

Після плазмового переносу і конденсації на поверхні, атоми вольфраму утворювали включення WC в місцях, збагачених на вуглець, або легували ферит при їх нестачі. Вміст міді в модифікованому шарі (~3 %) перевищував межу її розчинності в α -заліза (0,5 мас.% при 700 °C [171]), проте мідь не виділялась з фериту внаслідок швидкої кристалізації покриття. Натомість, мідь забезпечувала підвищення мікротвердості фериту за механізмом твердорозчинного зміцнення. Таким чином, імпульсно-плазмова обробка дозволила поєднати модифікацію поверхні з її легуванням, що підвищило властивості чавуну.

4.2.3 Імпульсно-плазмове модифікування поверхні високохромистого чавуну

Імпульсно-плазмове модифікування високохромистого чавуну проводили на зразках чавуну 270X14Г4ФТ (див. табл. 2.1). Зразки розмірами 10 x 10 x 25 мм піддали відпалу при 650 °C впродовж 10 год, після чого його мікрострук-

тура складалась з карбідної евтектики і металевої матриці, представленої дрібнопластинчастим перлітом з мікротвердістю 400–450 HV (мікротвердість карбідної евтектики становила 540–660 HV). IPO проводили при напрузі розряду 2–4 кВ та відстані між електродами 50 мм з використанням від трьох до вісімнадцяти імпульсів. Обробку проводили, використовуючи катода з різною температурою плавлення, а саме: графітовий ($t_{пл} \sim 3700 \text{ }^\circ\text{C}$), вольфрамовий ($t_{пл} \sim 3422 \text{ }^\circ\text{C}$) та сталевий (СтЗсп, $t_{пл} \sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$).

При IPO за напруги розряду 4 кВ графітовий електрод руйнувався після першого ж імпульсу, не витримуючи підвищення тиску в камері прискорювача. Тому IPO з графітовим катодом проводили за напруги 2 кВ, застосувавши два режими обробки: з дев'ятьма і вісімнадцятьма імпульсами. Після дев'яти імпульсів на поверхні виник шар неоднорідної товщини ($<15 \text{ мкм}$) з розривами (рис. 4.12, а). В результаті застосування 18-ти імпульсів істотних змін в товщині шару не відбулося, проте шар став більш рівномірним з меншою кількістю розривів (див. рис. 4.12, б). Шар являв собою модифікований чавун, в якому відбулося швидкісне гартування, внаслідок чого структура змінилася з перлітної на мартенситну. В межах цього шару хромисті карбіди не виявляються; це говорить про те, що в процесі нагрівання відбулося розчинення частини карбідів, що насатило матрицю хромом і підвищило її стійкість до травлення. У зв'язку з малою товщиною шару виміряти його мікротвердість не вдалося. В результаті IPO з вольфрамовим катодом (4,0 кВ) на поверхні сформувався шар товщиною - від 10 мкм до 20 мкм (рис. 4.13, а). Після трьох імпульсів шар був не суцільним, він мав нерівний край внаслідок перенесення і закріплення на поверхні чавуну мікрокрапель електродного матеріалу. Крім того, в модифікованому шарі спостерігалися тріщини, які поширювалися вглиб зразку. Збільшення кількості імпульсів до шести призвело до певного збільшення товщини шару і підвищення однорідності покриття (з усуненням розривів) (див. рис. 4.13, б). На окремих ділянках поверхні були присутні крупні глобулі нанесеного металу. Оскільки вольфрам має високу температуру плавлення, глобули являли собою мікрокраплі, які виникли при оплавленні поверхні сталевий оболонки (анода). Між шаром і основою чітка границя була

відсутня, а в межах шару і глобулів ніякі елементи мікроструктури не спостерігались.

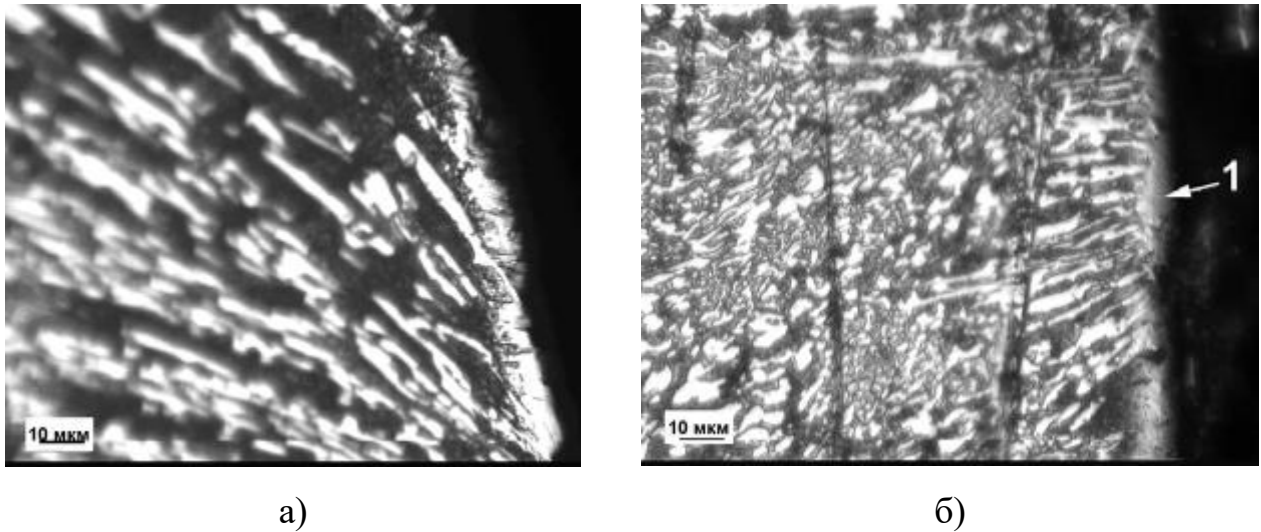


Рис. 4.12. Мікроструктура чавуну 270X14Г4ФТ після ІПО графітовим катодом (2 кВ): 9 імпульсів (а); 18 імпульсів (б) (1 – модифікований шар)

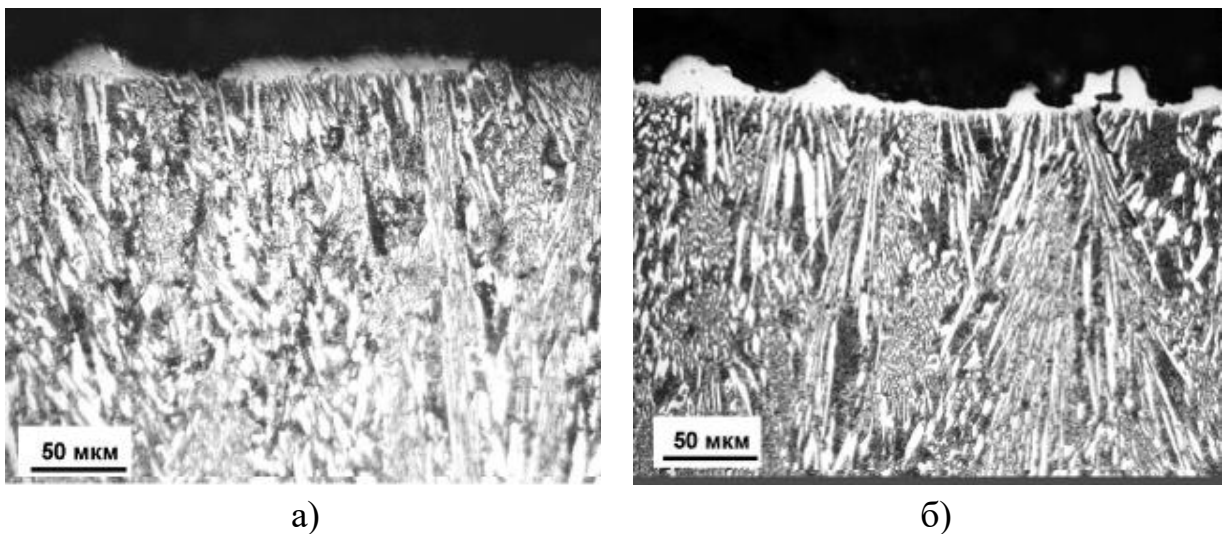


Рис. 4.13. Мікроструктура чавуну 270X14Г4ФТ після ІПО вольфрамовим катодом (4 кВ): 3 імпульси (а); 6 імпульсів (б)

Застосування сталевого катода (СтЗсп) здійснювали в три і шість імпульсів за напруги розряду 4 кВ. Як впливає з рис. 4.14, перехід від вольфрамового до сталевого катода різко збільшив товщину шару, яка сягала 50-60 мкм вже після трьох імпульсів (див. рис. 4.14, а). Границя між шаром і основою була від-

сутня, карбіди основи плавно «переходили» в модифікований шар; тріщини в шарі спостерігалися лише в окремих місцях. Зовнішній шар покриття (приблизно $2/3$ товщини) протравлювався більш сильно, ніж шар, прилеглий безпосередньо до основи, тобто покриття було неоднорідним по товщині. Збільшення кількості імпульсів до шести забезпечило потовщення шару до 70-95 мкм (див. рис. 4.14, б), при цьому шар став більш рівномірним за товщиною. Після травлення шар мав неоднорідну структуру з чергуванням світлих і темних ділянок, орієнтованих уздовж поверхні. У деяких місцях темні смуги мали структуру голчастого мартенситу на тлі залишкового аустеніту. В покритті були відсутні тріщини і чітка границя між шаром і основою, що вказує на міцний зв'язок між ними.

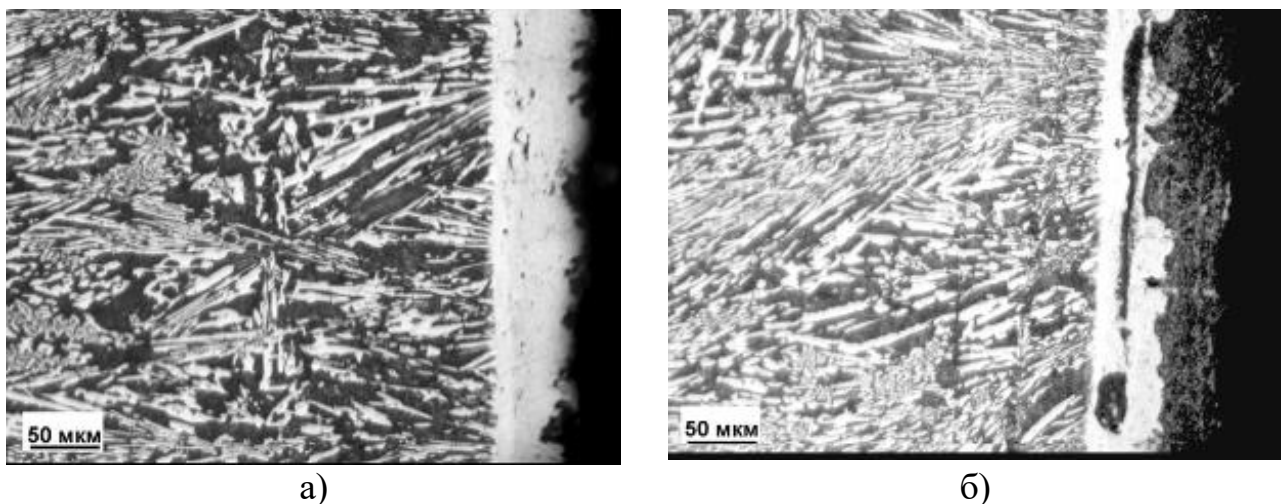


Рис. 4.14. Мікроструктура чавуну 270X14Г4ФТ після ІПО сталевим (СтЗсп) катодом (4 кВ): 3 імпульси (а); 6 імпульсів (б)

На рис. 4.15 представлено розподіл мікротвердості по перетину зразків чавуну 270X14Г4ФТ, обробленого різними катодами шістьма плазмовими імпульсами. З цього рисунка випливає, що у разі застосування вольфрамового катода мікротвердість шару біля самої поверхні (10-15 мкм) складає 580-670 НV, на глибині ~ 20 мкм вона підвищується до 870-900 НV, після чого знижується вглиб зразка, стабілізуючись на рівні 550-645 НV на глибині > 30 мкм від поверхні. При використанні сталевого катода мікротвердість поверхневого шару коливається в межах 620-914 НV (із середнім значенням 800 НV). Найбільш твер-

дою є зона, що не травиться, шириною до 10 мкм в межах шару, безпосередньо прилегла до границі з основою: її мікротвердість становить 942-1047 НV (рис. 4.16). За межами цієї зони мікротвердість знижується до 599-707 НV, що відповідає вихідній структурі чавуну.

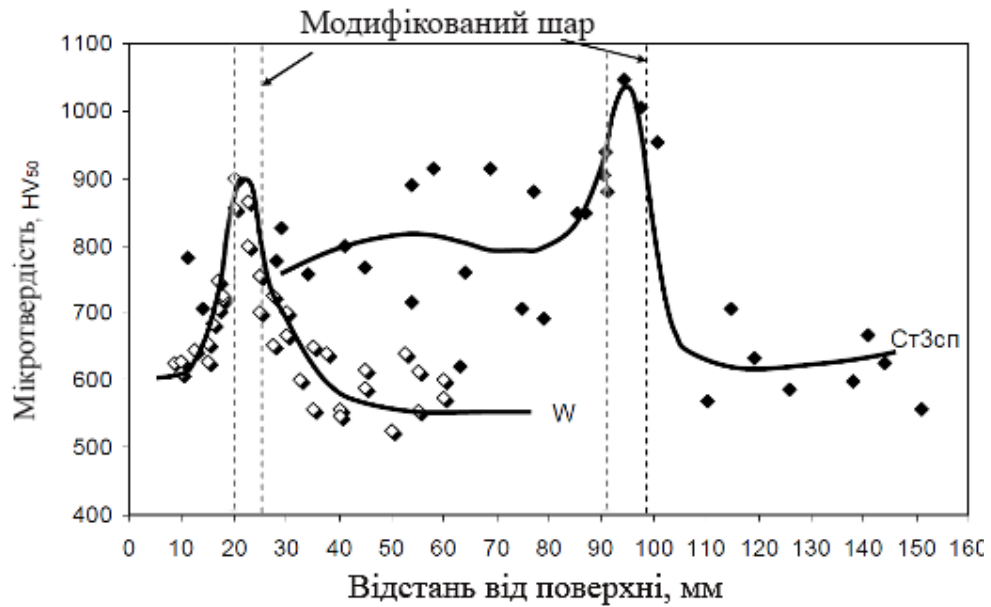


Рис. 4.15. Розподіл мікротвердості по перетину чавуну 270X14Г4ФТ , обробленого вольфрамовим і сталевим катодом (6 імпульсів)

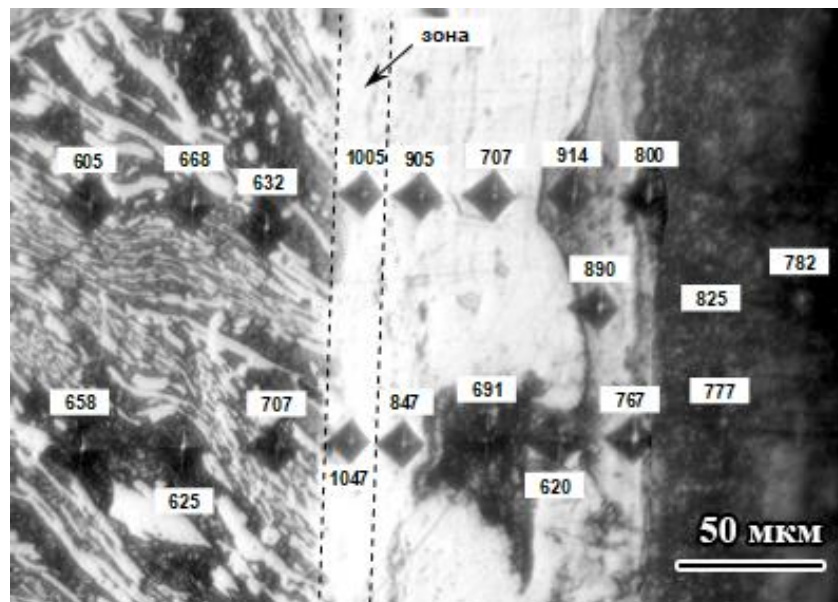


Рис. 4.16. Розподіл мікротвердості (НV) по перетину покриття та модифікованого шарів на поверхні чавуну 270X14Г4ФТ (катод – сталь Ст3сп, 6 імпульсів)

Оскільки покриття, отримане з застосуванням катода зі сталі СтЗсп, є неоднорідним за своєю будовою, представляло інтерес дослідити мікротвердість в різних ділянках в межах шару (рис. 4.16). У зовнішніх шарах покриття (найбільш темних, які сильно розтравлюються) мікротвердість становить 707-825 HV. У менш темних («сірих») зонах, розташованих під темними зонами, зафіксовано 767-914 HV. У темних зонах, розташованих біля границі з основою, мікротвердість є дещо зниженою – 620-690 HV, в той час, як в світлих ділянках поряд із зоною, показаною на рис. 4.16, мікротвердість є більш високою – 707-880 HV. Таким чином, в межах всього покриття (за винятком «зони») мікротвердість коливається в межах 691-914 HV, при цьому як світлі, так і темні зони характеризуються приблизно однаковим інтервалом розкиду її значень.

Найбільш висока мікротвердість (>1000 HV) була зафіксована в тонкій модифікованій «зоні», розташованій на самій поверхні зразка, під покриттям (див. рис. 4.16). «Зона» являє собою оплавлений поверхневий шар чавуну товщиною до 10 мкм, насичений вуглецем (що забезпечило високу твердість при загартуванні) і хромом (стійкість до травлення). Високої твердості сприяло подрібнення структури (формування дрібногочастого мартенситу), який не виявлявся в оптичному мікроскопі.

На рис. 4.17 представлено дифрактограми поверхні чавуну 270Х14Г4ФТ, обробленого вольфрамовим і сталевим електродами. При використанні вольфраму на поверхні сформувався шар, що складається з α -Fe, аустеніту та карбідів цементитного типу (див. рис. 4.17, а). Судячи з інтенсивності дифракційних піків, карбіди присутні в невеликій кількості, а в матриці переважає α -фаза (кількість аустеніту становить 26,5 %). При використанні сталевого катода дифракційна картина змінюється: різко збільшилася кількість карбідів (про що свідчить поява сильної лінії цементиту при $2\Theta = 50,8^\circ$), а об'ємна доля аустеніту зменшилася до 7,4 %.

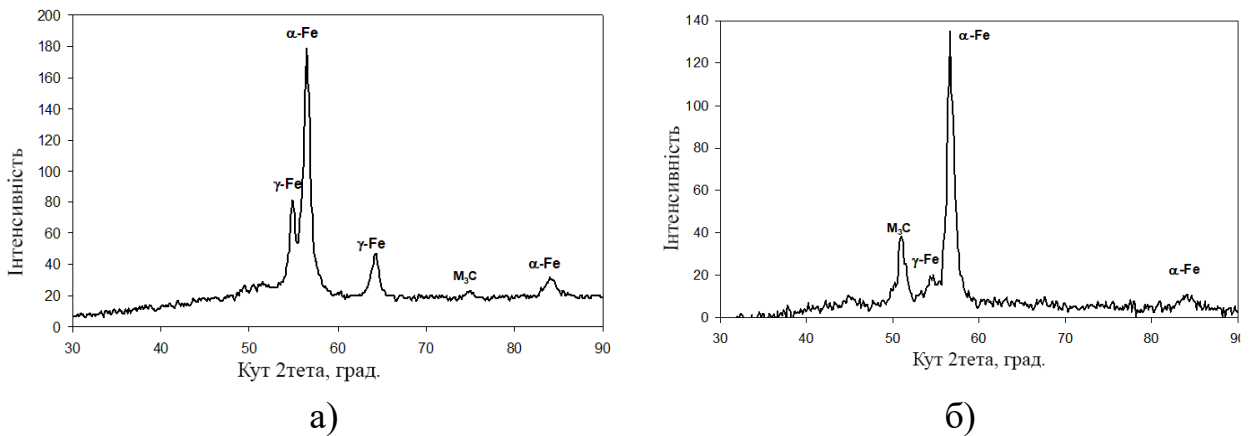


Рис. 4.17. Дифрактограми поверхні чавуну 270X14Г4ФТ, обробленого з використанням вольфрамового (а) и сталевго (б) катодів (шість імпульсів) (FeK_{α})

Таким чином, основною фазою в покриттях є α -фаза, яка, з огляду на досить високу твердість покриття (≥ 600 HV) має мартенситну природу. Оскільки анод і катод виготовлені з низьковуглецевої сталі СтЗсп, твердість покриття в загартованому стані не повинна перевищувати 420-430 HV. Насправді ж вона склала 700-900 HV, що відповідає в 2-3 рази більше високому вмісту вуглецю (0,50-0,80 % C), аніж в сталі СтЗсп. Це дозволяє припустити, що в процесі формування плазми речовина катоду, що переноситься плазмовим потоком, збагатилась елементами, які утворюють твердий розчин впровадження в решітці α -заліза (C, N, O, H). Джерелом цих атомів можуть бути атмосферні гази всередині камери ЕАПП, а також матеріал стінок («папір/бакеліт»). При електричному розряді відбувається випаровування поверхні паперу, і атоми вуглецю (основного компонента целюлози та бакеліту) потрапляють в плазму, насичуючи сталеві мікрокраплі. Таким чином, в результаті ПЮ на поверхні сформувалося покриття зі сталі з більш високим вмістом домішкових атомів відносно матеріалу катоду.

Покриття, отримане обробкою сталевим катодом, має неоднорідну будову: для нього характерне більш темне забарвлення зовнішніх шарів і світле забарвлення внутрішніх. Можна припустити, що внутрішні шари покриття сформувалися при перших імпульсах в умовах високого ступеня перегріву і високих напруг (термічних, структурних), що різко подрібнило кристали, збільшило щільність

дефектів і забезпечило отримання стану з сильно деформованою решіткою, близького до аморфного. Внаслідок цього шари мають високу мікротвердість та погано травляться. При подальших імпульсах нові шари покриття формувалися в умовах менших ступенів перегріву (оскільки в покритті зберігалось тепло від попередніх імпульсів); при охолодженні в таких шарах формувався мартенсит з більшим розміром кристалів. Крім того, в зовнішніх шарах, очевидно, відбувався відпуск з виділенням дисперсних карбідів (про це свідчить поява ліній цементиту на рентгенограмі, див.рис. 4.17), що посилює їх травимість.

4.2.4 Трибологічні характеристики сплавів після імпульсно-плазмового модифікування поверхні

Нижче представлено результати випробувань на зношування чавунів, підданих імпульсно-плазмовому модифікуванню поверхні [167]. Чавунні зразки (СЧ-35 та 270Х14Г4ФТ) випробовували за схемою абразивного зношування. Результати випробувань модифікованого чавуну СЧ-35 показані на рис. 4.18, а у вигляді кумулятивних кривих втрати маси (зразки чавуну зважували після кожної хвилини випробувань, таких 10 циклів). Як видно, загальна втрата маси необробленого чавуну становила 0,0430 г. Меншу загальну втрату маси (0,0380 г) мав чавун, модифікований при напрузі заряду 3,0 кВ. Найкращу абразивну стійкість показали зразки, модифіковані при напрузі заряду 4,0 кВ (0,0368 г). Таким чином, імпульсно-плазмова модифікація поверхні підвищила абразивну зносостійкість сірого чавуну в середньому на 15-19,5 %. Більш об'єктивну оцінку впливу обробки дає аналіз втрати маси за кожний цикл випробувань (див. рис. 4.18 ,б). На початку випробування тиск у контакті зразка та гумового валика був найвищим, що спричиняло значну втрату маси необробленого чавуну - 0,0057 г, вдвічі перевищуючи знос модифікованих зразків (0,0033 г для $U=3,0$ кВ і 0,0027 г для $U=4,0$ кВ). При продовженні випробування площа контактної поверхні (а відповідно і площа зношування) зростає, що збільшило циклову втрату маси модифікованого шару. В міру зношування зміцненого шару перевага модифікованих зразків поступово зменшувалася, поки не вирівнялася з необробленим зразком через 6 хв випробування. Таким чином, допоки моди-

фікований шар не був зношеним, він демонстрував подвоєну абразивну зносостійкість порівняно із немодифікованою основою.

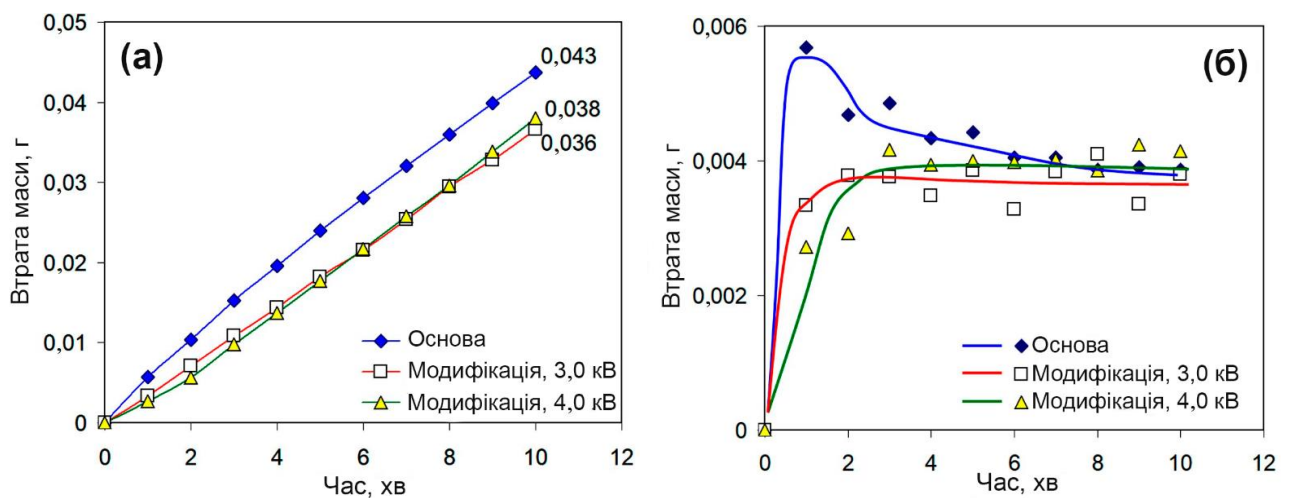


Рис. 4.18. Абразивний знос ПІО-модифікованого сірого чавуну СЧ-35: кумулятивні криві втрати маси (а), зміна величини абразивного зносу за кожний цикл випробувань (б)

Результати випробувань на абразивне зношування модифікованих зразків високохромистого чавуну 270Х14Г4ФТ показані на рис. 4.19 (тривалість випробувань – 30 хв). Як впливає з рисунку, ПІО із використанням графітового електроду практично не вплинула на зносостійкість чавуну (порівняно із вихідним станом) внаслідок дуже малої товщини модифікованого шару. Використанням ПІО із вольфрамовим катодом знизило знос на 10,5 %. При використанні катоду зі сталі СтЗсп відбулося більш істотне зменшення зносу – на 21,3 %. Наведені данні демонструють перспективність використання ПІО із сталевими електродами для підвищення абразивної зносостійкості сірого та високохромистого чавунів.

Зносостійкість плазмово-модифікованої сталі 75Г в умовах сухого тертя ковзанням «Ball-on-Disk» (диск – зразок, кулька – карбід кремнію). Результати випробувань показані на рис. 4.20, а, з якого випливає, що немодифікований зразок має найбільшу втрату маси: по завершенні випробувань (шлях тертя 250 м) його знос склав $1,33 \cdot 10^{-3}$ г. З меншою інтенсивністю зношувався зразок, поверхнево модифікований за режимом П (з оплавленням); його знос становив $1,10 \times$

10^{-3} г. Найбільшу зносостійкість продемонстрував зразок, модифікований за режимом I ($0,70 \cdot 10^{-3}$ г). Таким чином, модифікування без оплавлення поверхні забезпечило майже двохкратне підвищення зносостійкості сталі 75Г. У випадку модифікування із оплавленням приріст зносостійкості був меншим – лише 18 %.

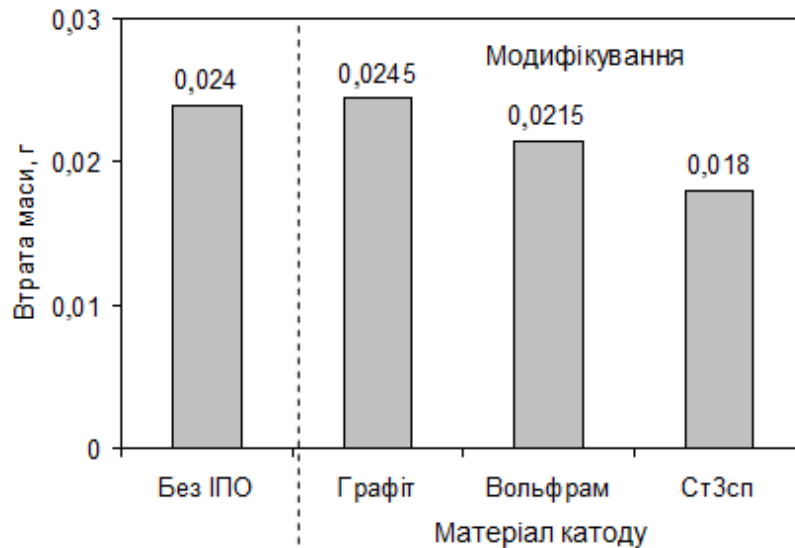
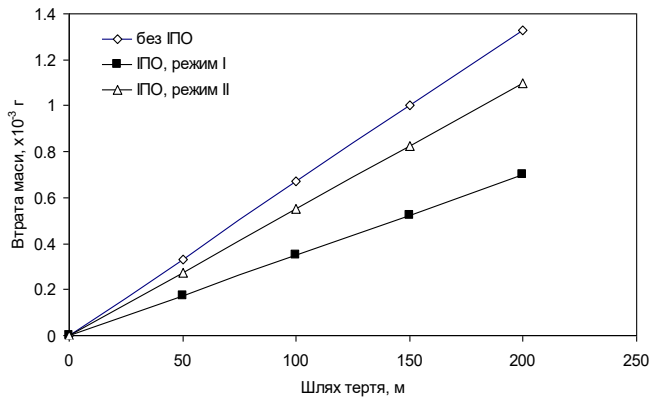


Рис. 4.19. Абразивна зносостійкість високохромистого чавуну 270X14Г4ФТ після плазмового модифікування з використанням різних матеріалів катоду

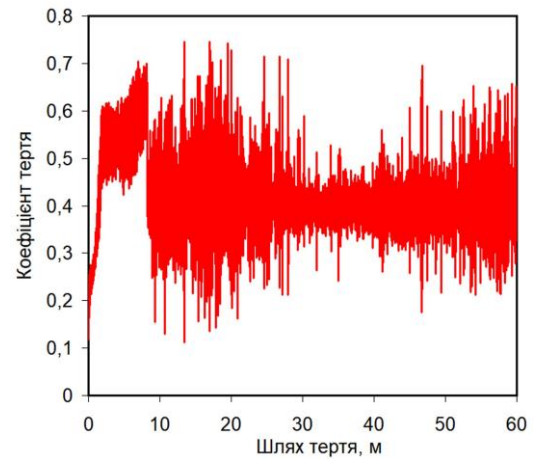
Зміна коефіцієнта тертя (μ) впродовж випробувань представлена на рис. 4.20, б-г. У всіх зразках на початковій стадії випробувань спостерігалось збільшення коефіцієнту тертя у зв'язку із поступовим заглибленням кульки в поверхню зразку та збільшенням площі контакту. У необробленому зразку коефіцієнт μ змінювався нестабільно: після підвищення до 0,54-0,70 він різко знизився до 0,36-0,44 після 8 м тертя. В подальшому коефіцієнт μ коливався біля середнього значення 0,40, хоча й спостерігався значний розкид μ в межах від 0,36-0,43 (31 м) до 0,14-0,75 (17 м). При збільшенні дистанції тертя від 10 м до 30 м розкид значень μ зменшився, а після приблизно 40 м знову поступово зріс.

В зразку, обробленому за режимом I, коефіцієнт μ демонстрував більш стабільну динаміку із меншим розкидом значень: збільшившись до 0,72 після ~33 м тертя, він стабілізувався на цьому значенні. Розкид значень μ поступово

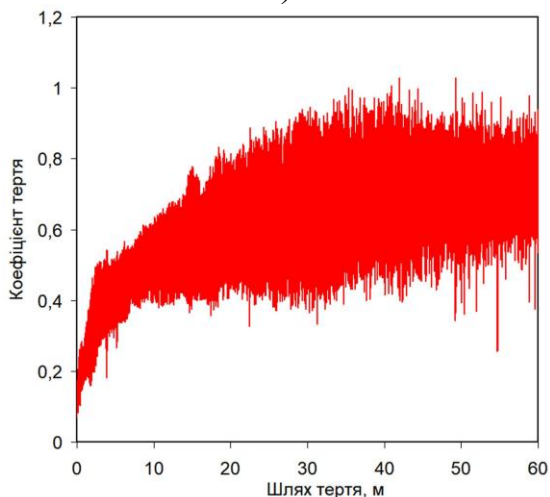
зріс від 0,21-0,34 (1 м тертя) до 0,55-0,91 після 30 м. Зразок, оброблений за режимом II, демонстрував приблизно таку ж саму динаміку, як і попередній зразок, але з меншим розкидом значень μ (середній коефіцієнт тертя на сталій ділянці становив $\sim 0,70$).



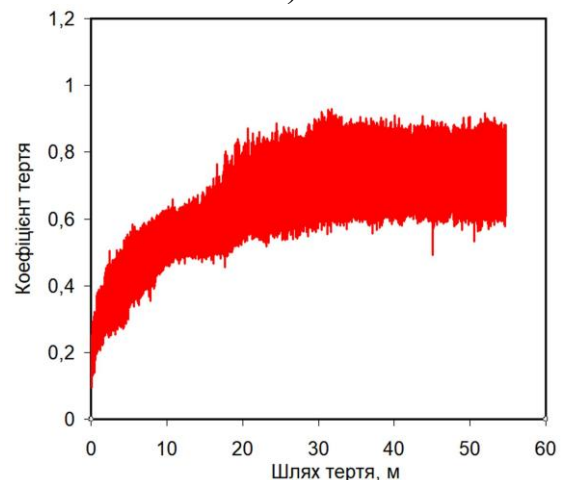
а)



б)



в)



г)

Рис. 4.20. Трибологічні характеристики плазмово-модифікованої сталі 75Г: кумулятивні криві зносу в залежності від шляху тертя (а), зміна коефіцієнту тертя впродовж випробувань: без IPO (б), IPO (режим I) (в), IPO (режим II) (г)

Очікувано, зразок без IPO показав найнижчу зносостійкість, втім для нього було відмічено мінімальний середній коефіцієнт тертя (0,40) при його нестабільності впродовж випробувань. Зменшений середній рівень коефіцієнту μ пояснюється тим, що м'яка (не модифікована) сталь 75Г досить легко деформувалась в контактi із корундовою кулькою. Це призводило до інтенсивного на-

сичення поверхні киснем із утворенням товстих окисних плівок, які деякий час грають роль твердого мастила, знижуючи силу тертя. Залпове відшарування окисних плівок з поверхні спричиняло стрибки в значеннях коефіцієнту μ і призводило до підвищеної втрати маси. Підтвердження такого механізму зношування немодифікованого зразку було отримано при аналізі поверхні тертя, який встановив наявність щільних окисних плівок на поверхні (рис. 4.21, а). На зображенні виявляються ділянки, вільні від окислів, на яких відбулося відшарування окисних плівок.

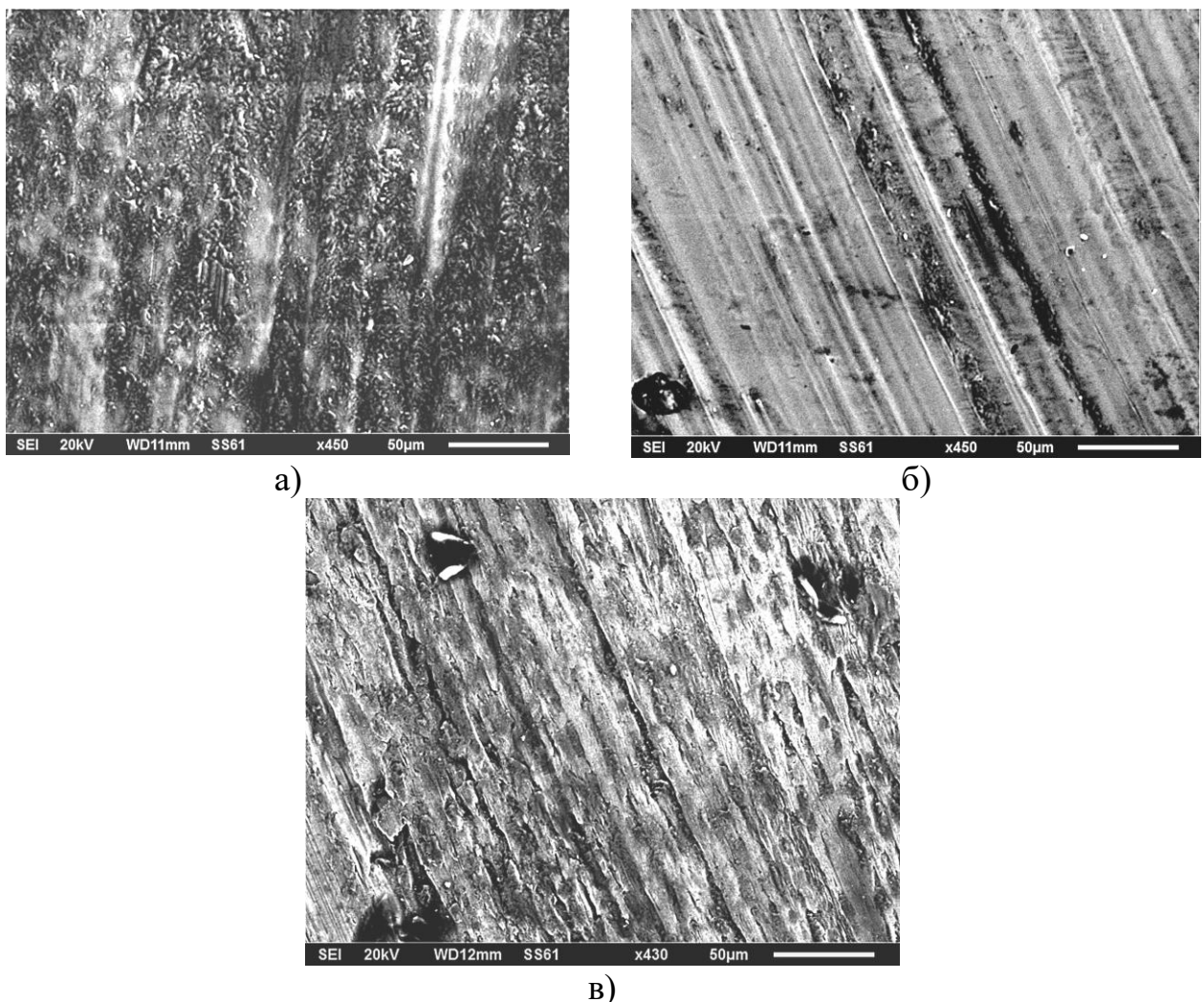


Рис. 4.21. Поверхня зносу сталі 75Г: без модифікування (а), після ПІО за режимами I (б) і II (в)

В зразках, модифікованих плазмовим імпульсом, внаслідок високої твердості зміцнена поверхня деформувалась менш інтенсивно, тобто вона піддава-

лась меншій структурно-термічній активації із відповідним зменшенням інтенсивності окислення. В результаті поверхня не була вкрита окисними плівками, що спричинило підвищення коефіцієнту тертя. Зразок, оброблений за режимом I, внаслідок високої твердості зношувався за абразивним механізмом із передформуванням елементів рельєфу (див. рис. 4.21, б). Більш м'який (внаслідок підвищеного вмісту $A_{\text{зал}}$) зразок, оброблений за режимом II, зношувався з утворенням більш глибоких рисок та інтенсивним деформуванням елементів рельєфу, з видаленням наклепаних мікрочасток металу (див. рис. 4.21, в). Це викликало початкову стадію окислення, що стабілізувало тертя та зменшило розкид коефіцієнту μ при випробуваннях. Більш низька зносостійкість цього зразку, можливо, була обумовлена тим, що в даних умовах випробувань залишковий аустеніт не перетворювався на мартенсит деформації при зношуванні, тому не було досягнуто рівень твердості, характерний для зразку, обробленого по режиму № 1.

Висновки до розділу

1. Розроблено та апробовано розрахункову модель температурного поля в сталях та чавунах при взаємодії з плазмовим імпульсом, що генерується високострумним імпульсним розрядом в камері ЕАПШ. Показано, що в залежності від щільності теплового потоку при ПЮ температура сталеві поверхні може підвищуватися до 1400-1680 °С, що створює умови для фазових перетворень, або навіть оплавлення приповерхневих шарів на глибину 15-27 мкм. Швидкість нагріву поверхні плазмовим імпульсом може сягати $4,5 \cdot 10^6$ К/с, а швидкість її охолодження – $3,7 \cdot 10^6$ К/с, створюючи умови для модифікування через подрібнення структури та мартенситне перетворення.

2. Показано, що імпульсно-плазмова обробка за режимами, що забезпечують щільність теплового потоку в межах $(1,4-1,75) \cdot 10^9$ Вт/м², забезпечує модифікування сталі 75Г на глибину 13-26 мкм з формуванням дрібнозернистого мартенситу та зростанням твердості до 670-985 НV. Це сприяє підвищенню зносо-

стійкості в умовах сухого тертя ковзанням на 18-100 % та зниженню коефіцієнта тертя. Аналогічні зміни структури відбуваються в приповерхневих шарах сірого чавуну СЧ-35 на глибину до 12 мкм при ІПО з $q_0=1,0 \cdot 10^9$ Вт/м². При збільшенні q_0 до $1,4 \cdot 10^9$ Вт/м² відбувається модифікація чавуну на глибину до 28 мкм з плавленням до глибини 10-12 мкм. Останнє приводить до формування наддрібних колоній ледебуритно-подібної евтектики та утворення високовуглецевого мартенситу із імплантуванням твердого розчину продуктами випаровування електродів та речовини стінок камери ЕАПП (атомами С, W, Cu). Це підвищує мікротвердість модифікованого шару до 697-817 НV та забезпечує дворазове зниження абразивного зносу чавуну.

3. В результаті імпульсно-плазмового модифікування за режимом із $q_0=1,4 \cdot 10^9$ Вт/м² поверхня високохромистого чавуну набуває твердості 1000-1050 НV на глибину до 15 мкм. Застосування сталевго катоду при ІПО підвищує абразивну зносостійкість високохромистого чавуну на 20 % внаслідок суміщення модифікації із нанесенням твердого сталевго покриття (700-900 НV).

РОЗДІЛ 5

ЗАСТОСУВАННЯ ІМПУЛЬСНО-ПЛАЗМОВОЇ ОБРОБКИ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ ЧАВУНОПОДІБНИХ ПОКРИТТІВ «МАТРИЦЯ+КАРБІДИ»

Особливості конструкції електротермічного аксіального плазмового прискорювача та умови генерації в ньому плазмового потоку дозволяють використовувати ЕАПП не тільки для модифікації приповерхневих шарів, але й для нанесення покриттів різного функціонального призначення. В цьому розділі представлено результати досліджень з формування захисних імпульсно-плазмових покриттів трибологічного призначення зі структурою композитного типу, подібною до структури білих легованих чавунів.

5.1 Модель формування імпульсного-плазмового покриття з використанням ЕАПП

Конструкція і принцип роботи ЕАПП були описані в попередніх розділах, де вказано, що при ініціації електричного розряду майже миттєво виділяється значна кількість енергії, яка призводить до різкого підвищення температури у внутрішній камері ЕАПП. Це викликає випаровування речовини діелектричних стінок розрядної камери, а також випаровування та оплавлення електродів. Сублімована речовина стінок та електродів створює плазмовий газ, який внаслідок розігріву та виникнення в ньому тиску розширюється в усі боки, призводячи для швидкого викиду плазмового струменю із ЕАПП (рис. 5.1, а); при цьому частина плазмового газу прямує всередині ЕАПП в напрямку, протилежному вихідному отвору. Відбившись від торцевої (глухої) стінки внутрішнього каналу ЕАПП, потік плазми спрямовується до виходу, при цьому він зриває з поверхні електродів (головним чином – катода) розплавлений шар металу, що утворився під дією розряду. Мікрокраплі потрапляють в потік плазми і переносяться на оброблювану

поверхню. Таким чином, плазмовий потік інjektується із ЕАПП у дві стадії. На першій стадії оброблювана поверхня прогривається (оплавляється) в контактi із першою порцією плазми, а на другій стадії на прогріту (підготовлену) поверхню переноситься (другою порцією плазми) речовина електродів. Перенос речовини, можливо, має місце і на першій стадії, але в атомарній, а не крапельній, формі.

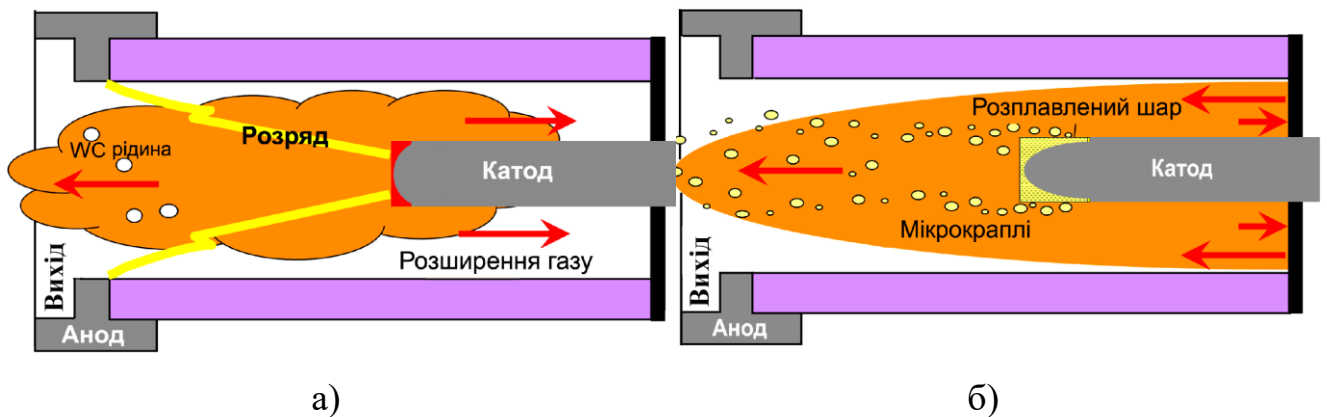


Рис. 5.1. Стадії викиду катодних матеріалів з каналу ЕАПП: випаровування стінок камери та електродів і викид першої порції потоку плазми (а), плавлення катода та відрив мікрокрапель (друга стадія) (б)

Математичний аналіз процесу масопереносу матеріалу катоду ЕАПП потребує вирішення завдань, що стосуються визначення: а) інтенсивності ерозії центрального електрода (катода); б) утворення та прискорення ерозійних крапель; в) теплової дії потоку плазми на поверхню зразка; г) формування на поверхні зразка покриття з матеріалу катода [173, 174].

Ерозія центрального електрода (катода). Було оцінено ерозійну витрату матеріалу центрального електрода – катода – при одному розряді. Для легкоплавких матеріалів метал помітно еродує з площі $\sim 1 \text{ см}^2$ (рис. 5.2). Очевидно, що через цю площу поверхні здійснюється основне перенесення заряду, що супроводжується інтенсивним бомбардуванням іонами. При цьому відбувається передача енергії поверхні катода як за рахунок кінетичної енергії іонів, так і за рахунок їх перезарядки [175]. Відповідно, в одиницю часу вся струмосприймаюча область катоду отримує енергію за рахунок передачі кінетичної енергії іонів:

$$g_k = I_+ U_c a_k, \quad (5.1)$$

і за рахунок перезарядки іонів:

$$g_n = I_+ (U_i - \varphi) a_n, \quad (5.2)$$

де I_+ – іонний струм, що становить $\sim 0,1$ від повного струму;

$U_c \cong 100$ В – катодне падіння потенціалу;

$U_i \cong 14$ В – потенціал іонізації газів – парів матеріалу діелектричної камери (N, H, CO₂, тощо);

φ – робота виходу електрона з матеріалу катода ($\varphi \cong 5-10$ В);

$a_k \cong 1$ та $a_n \cong 0,5$ – відповідні коефіцієнти акомодатії [175].

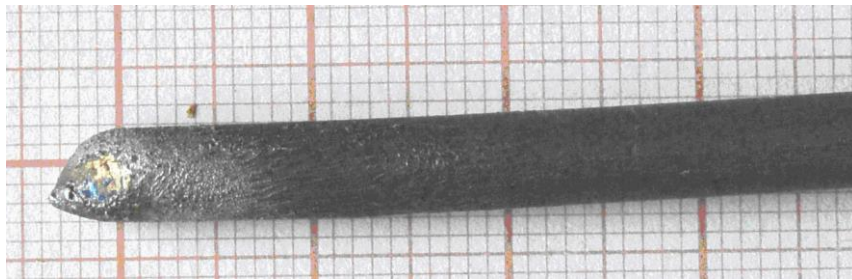


Рис. 5.2. Робоча частина катода ЕАПП (матеріал – сталь СтЗсп) зі слідами ерозії

Отже, на ділянку поверхні катода, що розглядається, за час розряду $t_p \approx (0,5-1)$ мс надходить енергія, що дорівнює:

$$E = \int_0^{t_p} (g_n + g_k) dt = \int_0^{t_p} I_+ (U_c a_k + (U_i - \varphi) a_n) dt \quad (5.3)$$

Вважаючи, що впродовж усього розряду величини U_c , U_i , φ , a_k і a_n залишаються незмінними, маємо:

$$E = 0,1(U_c a_k + (U_i - \varphi) a_k) q, \quad (5.4)$$

де q – електричний заряд, перенесений під час розряду.

Якщо вважати, що енергія E виділяється миттєво та локально на поверхні катоду, то згідно [175] масу (M) розплавленого матеріалу катода можна оцінити як:

$$M = 0,31 \frac{E}{c T_L}, \quad (5.5)$$

де c і T_L – питома теплоємність та температура плавлення матеріалу катоду, відповідно.

Тоді максимально можливе значення питомої ерозії становитиме:

$$\left[\frac{M}{q} \right]_{\max} = 0,031 \frac{(U_c a_k + (U_i - \varphi) a_k)}{c T_L}, \quad (5.6)$$

Розрахунок за виразом (5.6) для сталевого катода ($c=462$ Дж/(кгК), $T_L=1663$ К) дає значення максимально можливої питомої ерозії, що дорівнює $6,1 \cdot 10^{-6}$ кг/Кл, що близько до значення ерозії, визначеному дослідним шляхом (табл. 5.1). Ці результати показують, що розплавлений матеріал катода майже повністю виноситься плазмою центрального електрода. Деяка різниця, можливо, пов'язана з особливостями процесів утворення крапель та їх відрив газовим потоком.

На можливість утворення крапель за імпульсного розряду вказують наступні факти. По-перше, тонкий розплавлений шар має товщину h , яку можна оцінити виходячи з площі плавлення (S_{liq}) та густини розплаву (ρ_M):

$$h = \frac{M}{\rho_M S_{liq}} \approx \frac{\left[\frac{M}{q} \right]_{\max}}{\rho_M S_{liq}} q, \quad (5.7)$$

Таблиця 5.1

Ерозія матеріалу катоду при генеруванні плазмових імпульсів в ЕАПП

Матеріал катоду	Питома ерозія, мг/Кл	Температура плавлення, °С
Сталь Ст3сп	4,37	1440
Мідь	6,35	1083
Алюміній	24,7	660
Титан	20,7	1668
Ніхром	6,93	1390
Бронза	7,64	950

Наприклад, для характерних режимів роботи ЕАПП ($C_{SE} = 1,5$ мФ, $U_0 = 4$ кВ, $q = 6$ Кл) з використанням сталевго катоду ($\rho_M = 7850$ кг/м³) з характерною для ЕАПП площею плавлення ($\sim 10^{-4}$ м²) маємо $h \approx 5 \cdot 10^{-5}$ м. Формування краплі починається з утворення на поверхні рідини виступу, радіус якого для простоти вважатимемо рівним товщині розплавленого шару. Тоді необхідно, щоб перепад тиску газу Δp на вільному кінці катоду і найбільш віддаленій від нього межі розплаву дорівнював тиску Лапласа:

$$\Delta p_1 \geq \frac{\sigma}{h}, \quad (5.8)$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу рідкого металу (для сталей $\sigma \approx 1,8$ Н/м).

Для сталевго катоду вираз (5.8) дає значення падіння тиску:

$$\Delta p_1 \geq \frac{\sigma}{h} = \frac{1,8}{5 \cdot 10^{-5}} = 3,6 \cdot 10^4 \text{ Па}, \quad (5.9)$$

Прийmemo, що падіння тиску вздовж катода має рівномірний характер:

$$\frac{\Delta p_1}{\Delta p_K} = \frac{\Delta l_1}{\Delta l_K}, \quad (5.10)$$

де Δp_1 і Δp_K – падіння тиску вздовж розплаву і вздовж усього катода, відповідно;

Δl_1 і Δl_K – довжина розплавленої ділянки (~10 мм) і довжина всього центрального електрода (~300 мм), відповідно.

Розрахунки показують, що при виконанні умови (5.10) тиск всередині камери при утворенні крапель може відрізнятись від атмосферного на величину ~10 атм, що близько до даних, наведених у [176]. Як показано в роботі [177], із плазмового струменя діаметром h утворюються краплі діаметром $d_D = 1,89h$. Отже, діаметр крапель, що викидаються з ЕАПП, може досягати 100 мкм.

Рух краплі в камері прискорювача. Викид крапель з камери ЕАПП (див. рис. 5.1, б) забезпечується потоком газу, що витікає вздовж вісі камери прискорювача. Рух рідкої краплі забезпечується тиском газу на її поверхні та силою тяжіння. В даному випадку прискорення краплі набагато більше прискорення вільного падіння, отже, силою тяжіння можна знехтувати. Тоді, незважаючи на причину тиску на поверхню краплі, її рух можна описати рівнянням Ейлера:

$$\rho_D \frac{dv}{dt} = - \text{grad } p, \quad (5.11)$$

де ρ_D – густина матеріалу;

v – швидкість краплі.

Як показує високошвидкісна зйомка, при витіканні газу з камери впродовж кількох мілісекунд відбувається інжекція рідких металевих крапель. Динаміка викиду сталевих крапель з ЕАПП показана на рис. 5.3, часовий інтервал між кадрами становить 1/150 с. Обробка результатів високошвидкісної зйомки

показує, що швидкість вильоту крапель сягає приблизно 5 м/с, а час Δt_{exit} прольоту краплі всередині камери прискорювача майже на порядок менший за час викиду всіх крапель. Дійсно, на відстані між електродами $l_{KA} = 60$ мм величина $\Delta t_{exit} \approx 2l_{KA}/v \approx 2 \cdot 10^{-2}$ с, що на порядок перевищує час сильнострумового розряду, але є значно меншим за тривалість викиду всіх крапель. Тоді витік газу з ЕАПП у процесі викиду однієї краплі можна вважати квазистаціонарним. Оскільки траєкторії крапель збігаються із лініями струму газу всередині камери, то попереднє рівняння можна проінтегрувати вздовж траєкторії. В результаті отримуємо рівняння Бернуллі:

$$\rho_D \frac{v^2}{2} = p_K - p_0, \quad (5.12)$$

де p_K – тиск газу поблизу вістря катода;

p_0 – атмосферний тиск на виході камери (величина якого близька до атмосферного).

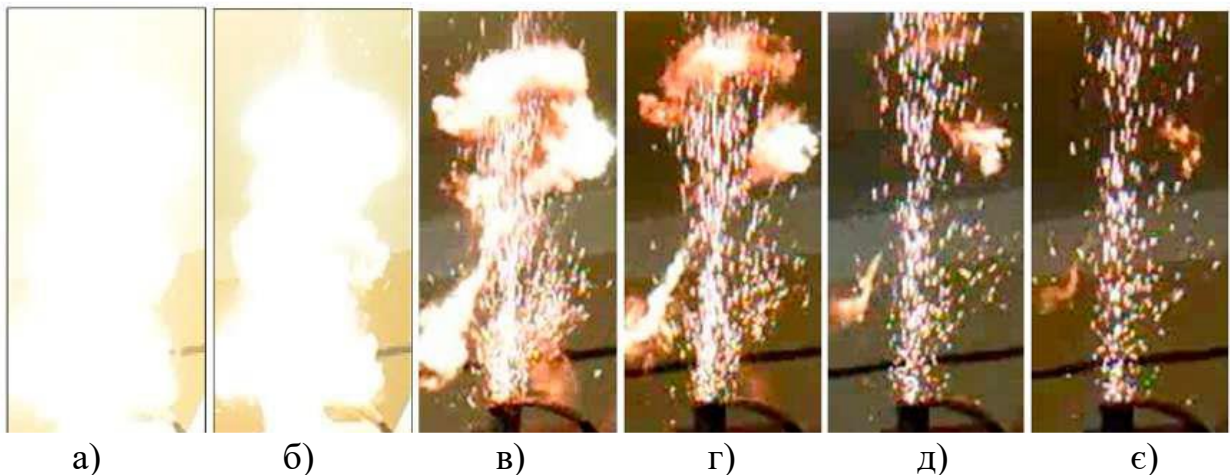


Рис. 5.3. Фотофіксація викиду крапель катода (СтЗсп) з ЕАПП. Час після розряду: 5 мс (а), 7,5 мс (б), 11,7 мс (в), 15 мс (г), 20,8 мс (д), 25 мс (е) ($U_0=4$ кВ)

Прийнявши, що швидкість сталевих крапель на виході з ЕАПП становить ~ 5 м/с, з урахуванням (5.12) перепад тиску становитиме $\approx 8 \cdot 10^4$ Па. Зазначимо, що величини перепадів тиску Δp_I і $(p_K - p_0)$, згідно з виразами (5.9) та (5.12), є

близькими за величиною.

Таким чином, ерозія центрального електрода (катода) обумовлена миттєвим (за час менше 1 мс) виділенням енергії на ділянці поверхні центрального електрода поблизу його торця. Величина ерозії визначається фізичними властивостями матеріалу катода, властивостями плазмоутворюючого газу та величиною заряду, що проходить через розрядний проміжок. Інтенсивність плавлення електроду є основним процесом, який визначає його ерозію. Через наявність у робочій камері ЕАПП градієнта тиску відбувається утворення, зрив і прискорення ерозійних крапель.

Зіткнення крапель із поверхнею зразка. На рис. 5.4 представлено зображення сталевих крапель на скляній підложці, отриманих шляхом ПЮ при напрузі заряду $U_0=2$ кВ. Цей режим роботи ЕАПП (зі зниженим U_0) було обрано з метою осадження відокремлених крапель. Як видно, при зіткненні з перешкодою крапля набуває форми, близької до диска. Оцінімо геометричні розміри таких дисків, простеживши за перетворенням енергії краплі.

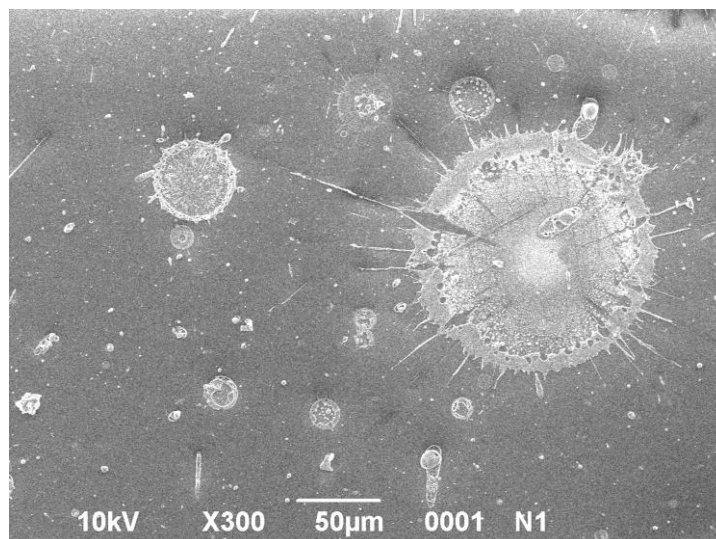


Рис. 5.4. Сталеві краплі СтЗсп на скляній підложці

Крапля, що вилетіла з ЕАПП, при підльоті до перешкоди має кінетичну енергію (E_k) і поверхневу потенційну енергію ($E_{пов}$):

$$E_{\kappa} = \frac{\rho_D V_D v^2}{2} = \frac{\rho_D \pi d_D^3 v^2}{12}, \quad E_{\text{пов}} = \sigma S_D = \pi d_D^2 \sigma \quad (5.13)$$

де V_D и S_D – об'єм та площа поверхні краплі.

При зіткненні з перешкодою крапля трансформується в тонкий нерухомий рідкий диск радіусом R_{DH} і товщиною $h_{DH} \ll R_{DH}$, поверхнева енергія якого дорівнює $\pi R_{DH}^2 \sigma$. Виключаючи з розгляду в'язкість, згідно із законом збереження енергії маємо:

$$\frac{1}{12} \rho_D \pi d_D^3 v^2 + \pi d_D^2 \sigma = \pi R_{DH}^2 \sigma, \quad (5.14)$$

або

$$\frac{1}{2} \rho_D \frac{1}{6} \pi d_D^3 v^2 + 6 \frac{1}{6} \pi d_D^3 \frac{\sigma}{d_D} = \pi R_{DH}^2 h_{DH} \frac{\sigma}{h_{DH}}, \quad (5.15)$$

При поділі виразу (5.15) на об'єм краплі ($V_D = \pi d_D^3 / 6 = \pi R_{DH}^2 h_{DH}$) маємо:

$$\frac{\rho_D v^2}{2} + 6 \frac{\sigma}{d_D} = \frac{\sigma}{h_{DH}}, \quad (5.16)$$

звідки знаходимо товщину диска:

$$h_{DH} \approx \frac{d_D}{6 + \frac{d_D \rho_D v^2}{\sigma}} \quad (5.17)$$

З виразу (5.17) видно, що товщина диска, який утворюється з краплі, не перевищує $1/6$ її діаметра. Тоді з урахуванням оцінок (5.8), (5.11) та (5.14), тов-

щина диска дорівнює:

$$h_{DH} \approx \frac{1,89 \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{6 + \frac{5 \cdot 10^{-5}}{1,8} \cdot 8 \cdot 10^4} \approx 10^{-5}, \text{ (м)}. \quad (5.18)$$

а його радіус:

$$R_{DH} = \sqrt{\frac{d_D^3}{6h_{DH}}} \cdot 10^{-4}, \text{ (м)}. \quad (5.19)$$

Розрахунок за (5.19) дає значення радіусу (≈ 100 мкм), що підтверджуються експериментальним шляхом. Як видно з рис. 5.4, радіус крапель, що затверділи при зіткненні зі скляною поверхнею, знаходиться в межах 10-145 мкм, що близько до порядку розрахункового значення.

Охолодження краплі на підкладці. Для подальшого розгляду представляє інтерес значення інтервалу часу Δt_{exit} між відривом краплі і виходом її з камери ЕАПП. Як було показано вище, на відстані між електродами (l_{KA}), що дорівнює 60 мм, час прольоту краплі всередині камери прискорювача на порядок перевищує час сильнотривового розряду. Отже, вплив плазмового потоку на зразок і процеси, що протікають при осадженні крапель на зразок, розділені за часом. У початковий час з ЕАПП вилітає плазмовий потік, зустрічаючись з перешкодою (поверхнею зразку); на другій стадії з ЕАПП інжектуються мікрокраплі, потрапляючи на підігріту поверхню зразка.

При зіткненні плазмового потоку з перешкодою (зразком) високотемпературний газ викликає сильне розігрівання поверхні. Як було показано в попередньому розділі, при густині теплового потоку (q_o), що дорівнює $1,75 \cdot 10^9$ Вт/м², зразок може оплавитися на глибину до 10 мкм. Крім оплавлення, поверхня зразка сприймає і силовий вплив внаслідок динамічного тиску p_D , за величиною порівнянного з тиском в камері ЕАПП (тобто $p_D \sim 10^6$ Па). Тоді, беручи до уваги обґрунтування формули (5.10), приходимо до висновку, що поверхня зразка може

бути покрита розплавленим шаром товщиною:

$$h_{kp} \approx \frac{\sigma}{p_D} = \frac{1,8}{10^6} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ м.} \quad (5.20)$$

Решта ж об'єму розплавленого металу буде видалено потоком газу з поверхні зразка. Тому для подальшого розгляду, а, саме, визначення температурного поля в момент досягнення крапель поверхні зразка, найбільший інтерес представляє режим роботи ЕАПП з $q_0 = 1,75 \cdot 10^9 \text{ Вт/м}^2$, у якому температура плавлення досягається лише на поверхні зразка. Результати таких розрахунків (за методикою (4.1)-(4.6)) показані на рис. 5.5, а, звідки випливає, що через 10 мс після розряду температуру приповерхневих шарів зразка на глибину $\sim 100 \text{ мкм}$ можна вважати постійною. Таким чином, при зустрічі краплі, з поверхнею зразка в останньому практично відсутній температурний градієнт; це задає початкові умови для розрахунку динаміки охолодження ерозійної краплі на підложці.

Як було показано вище, товщина утвореного з краплі диска є набагато меншою за його радіус. Тоді питання про застигання краплі зводиться до одномірної задачі застигання тонкого шару на підложці, яка описується рівнянням теплопровідності (див. рівняння (4.1)). Швидкість V_f просування границі розділу «рідина (крапля) – тверде тіло» визначається за умови (4.2). Початкові умови задаються розподілом температури за глибиною зразка:

$$T(x, 0) = \begin{cases} T_1, & 0 < x < h_{DH}, \\ T_2, & x > h_{DH}, \end{cases} \quad (5.21)$$

де T_1 – температура краплі, яка перевищує температуру плавлення матеріалу ($T_1 > T_{liq}$);

T_2 – температура підложки, попередньо підігрітої плазмовим струменем.

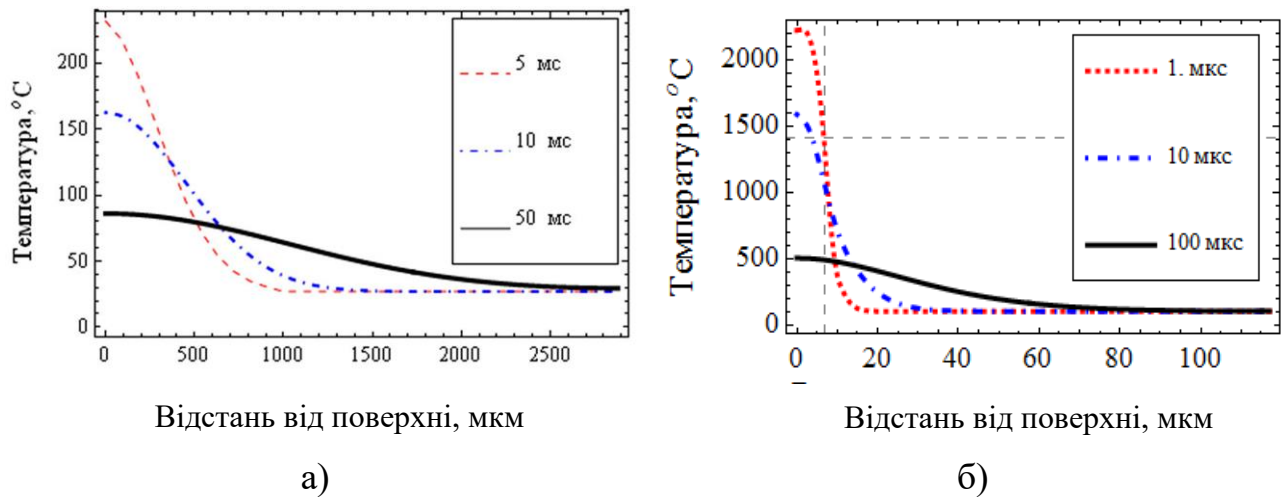


Рис. 5.5. Температурне поле в тілі зразка в різні моменти часу після зіткнення з плазмовим потоком ($q_0=1,75 \cdot 10^9$ Вт/м²) (а). Температурні поля в тілі металевого зразка і металевій краплі, що остигає після її осадження (б)

Розв'язання цієї задачі за методом кінцевих різниць за явною схемою (з використанням виразів (4.2)-(4.6)) представлено на рис. 5.5, б. Обчислення проводилися за таких значень величин: $T_1=2500$ К, $T_2=373$ К, $h_{DH}=10$ мкм. Як видно з цього рисунку, швидкість охолодження матеріалу краплі сягає величин 10^8 К/с, що на порядок перевищує швидкість зміни температури поверхні зразка при впливі потоку плазми. Це створює умову для «заморожування» краплі, коли кристалізація йде за нерівноважним механізмом з формуванням твердого розчину, пересиченого легуючими і домішковими елементами, спричиняючи так званий «Solute Trapping» ефект [178].

Для оцінки ступеня плазмового масопереносу центральний електрод виконувався як з краплеутворюючих матеріалів (титану, чавуну, сталі, ніхрому, бронзи), так і слабо еродуючих термостійких вольфраму та графіту [179]. У таблиці 5.1 наведені значення питомої ерозії матеріалу центрального електрода. Питому ерозію знаходили розподілом зміни маси електрода на електричний заряд, що переноситься за час розряду. З таблиці випливає, що в цілому спостерігається пряма залежність між температурою плавлення та питомою ерозією катода. З цієї залежності «випадає» лише тугоплавкий титан, який має значну ерозію, на рівні легкоплавкого алюмінію. Ймовірно, це пов'язано з підвищеною здатністю ок-

сиду TiO_2 , який присутній на поверхні титану, адсорбувати атмосферні гази при нагріві [180].

На рис. 5.6 представлені дані щодо товщини покриттів, отриманих з використанням різних матеріалів катоду, за 10 імпульсів (напруга розряду становила 4,0 кВ, відстань від ЕАПП до поверхні – 50 мм). Як видно, товщина покриття зростає зі зниженням температури плавлення катодних матеріалів, що підтверджує дані табл. 5.1.

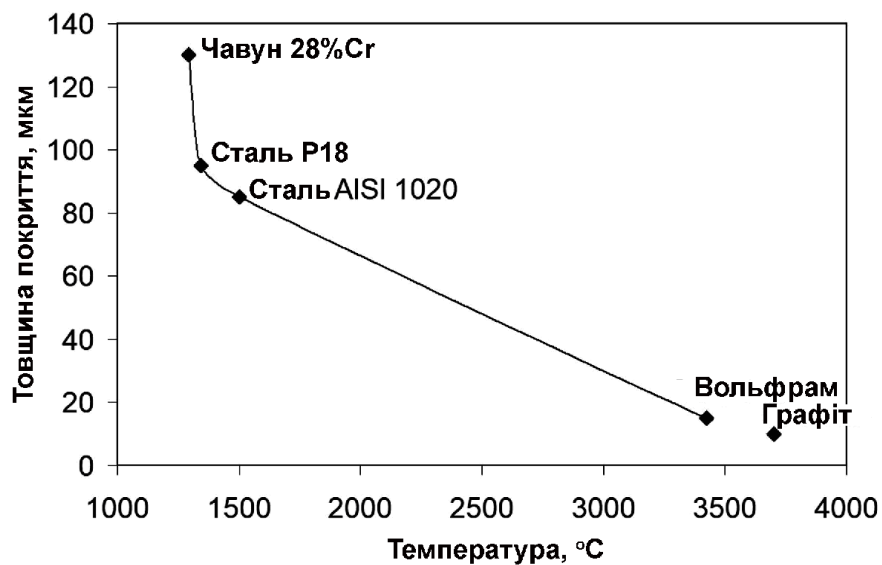


Рис. 5.6. Вплив температури плавлення катоду на середню товщину покриття (10 плазмових імпульсів)

Таким чином, швидкість ерозії катоду безпосередньо пов'язана з температурою його плавлення. Легке оплавлення поверхні катоду збільшує масоперенос його матеріалу за один плазмовий імпульс. Це дозволяє контролювати товщину покриття шляхом вибору матеріалу катода. У цьому сенсі евтектичні сплави є більш перспективними матеріалами для нанесення покриттів, оскільки вони мають знижену температуру плавлення завдяки присутності легкоплавкої евтектики. При цьому особливий інтерес становлять такі евтектичні сплави, як білі легovanі чавуни та сталі ледебуритного класу, які вміщують у великій кількості сильні карбідоутворюючі елементи, необхідні для формування зносостійкого покриття.

5.2 Нанесення зносостійких покриттів композитного типу з використанням монолітних катодів, виготовлених із легованого чавуну та сталей ледебуритного класу

5.2.1 Покриття, отримане з використанням чавунного катода 230X28ГЗ

Для перевірки цієї гіпотези виконали дослідження покриття, отриманого за допомогою катода, виготовленого із чавуну 230X28ГЗ (2,34 % С; 27,39 % Cr; 3,13 % Mn; 1,26 % Si; 0,20 % Ti) та підданого гартуванню від 950 °С [181]. Мікроструктура катода складається з карбідної евтектики на базі карбіду M_7C_3 , яка оточує мартенситно-аустенітні дендрити з вторинними карбідами (рис. 5.7, а). Середня відстань між вторинними вісями дендритів становить $14,7 \pm 0,9$ мкм; об'ємна частка карбідної евтектики – $29,9 \pm 0,9$ об. %. Евтектичні карбіди M_7C_3 мають форму гексагональних стрижнів (2,0-3,0 мкм у поперечнику) з центральною порожниною, паралельною площині кристала $\{0110\}$. За даними EDS-аналізу евтектичні карбіди вміщують 65 % Cr, 24 % Fe, 2 % Mn. Розмір вторинних карбідів у поперечному перерізі становив $0,17 \pm 0,02$ мкм. Твердість 230X28ГЗ у гартованому стані – $57,5 \pm 0,7$ HRC.

Нанесення покриття виконували з використанням ЕАПП за напруги розряду 4,0 кВ. Підложкою служив інший високохромистий чавун – 270X15Г2НМФТ. Після 10 імпульсів ($U_0=4,0$ кВ) на поверхні підложки утворився модифікований шар – покриття товщиною 200-230 мкм, яке суттєво відрізнялося від вихідного чавуну своєю мікроструктурою (див. рис. 5.7, б). В нетравленому стані воно виглядало однорідним, без евтектичних карбідів, характерних для матеріалу катода (див. рис. 5.7, а). В покритті спостерігались тріщини, які розповсюджувались з поверхні до основи. Після травлення покриття набуло смугастості (див. рис. 5.7, в); в межах темних смуг було виявлено тонку карбідну сітку, яка облямовувала дрібні (0,5-2 мкм) зерна твердого розчину (див. рис. 5.7, в). Відсутність евтектичних карбідів в покритті свідчило про пересиченість твердого розчину вуглецем та легуючими елементами, яка була досягнута внаслідок надшвидкої кристалізації («заморожування») крапель металу на поверхні підложки. Це забезпечило пе-

реважно аустенітний стан металевої матриці, що зумовило відносно невисоку твердість покриття (650 ± 47 HV).

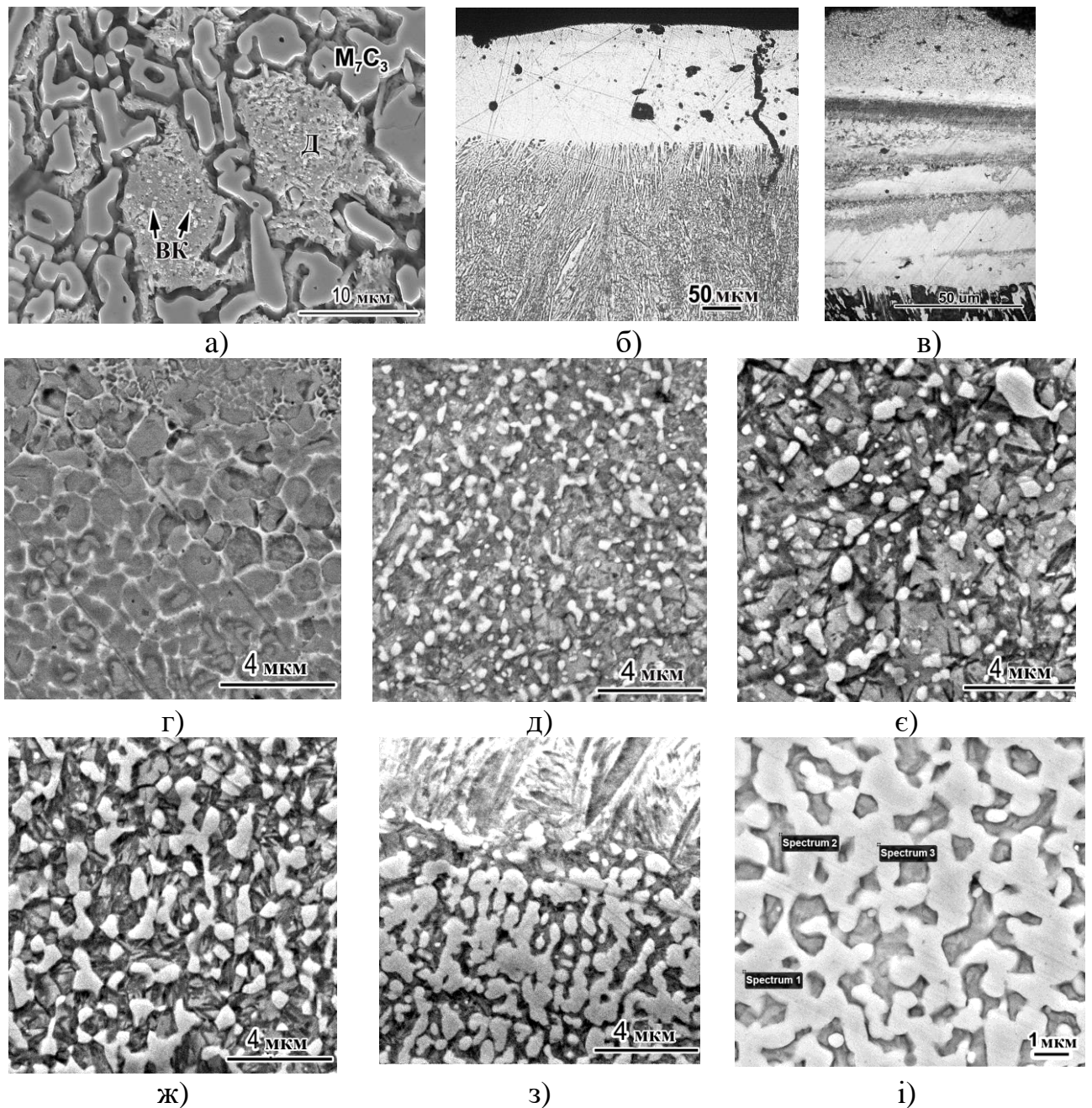


Рис. 5.7. Мікроструктура катоду (чавун 230X28Г3) (а) та покриття: після нанесення (б-г), після термічної обробки з витримкою: 5 хв (д), 15 хв (е), 30 хв (ж), 60 хв (з) та 120 хв (і) (Д – дендрит, ВК – вторинні карбіди)

Пересиченість аустеніту створювало умови для його розпаду при застосуванні термічної обробки, кінетика якого була вивчена в даній роботі [182]. Зразки з нанесеним покриттям витримували при 950 °С впродовж різних проміжків

часу, після чого охолоджували в маслі. Тривалість витримки становила 5 хв, 15 хв, 30 хв, 60 хв та 120 хв. Вже після 5 хв витримки у покритті були виявлені дисперсні зернисті карбіди діаметром 0,05-0,07 мкм, розташовані переважно вздовж границь зерен (рис. 5.7, д); крім того, було виявлено пограничні агломерації карбідів шириною 0,15-0,40 мкм. Витримка впродовж 15 хв привела до подальшого виділення карбідів з одночасною їх коагуляцією та укрупненням карбідних часток максимально до ~ 2 мкм (див. рис. 5.7, е). З укрупненням карбідів проявилась структура матриці у вигляді дрібноголчастого мартенситу (з довжиною голок ≤ 2 мкм). Витримка впродовж 30 хв сформувала великі блочні карбіди у вигляді розірваної сітки по межах зерен мартенситної матриці (див. рис. 5.7, ж). Збільшення тривалості витримки до 60 хв викликало прогресуюче збільшення об'ємної частки карбідів, що проявилось у потовщенні карбідної сітки та злитті її окремих фрагментів (див. рис. 5.7, з). Розвиток цього процесу зі зростанням витримки до 120 хв призвів до формування грубої суцільної карбідної сітки по границях зерен твердого розчину (див. рис. 5.7, і).

Як видно з рис. 5.8, а, із зростанням тривалості витримки об'ємна частка карбідів (*Volume Fraction - VF*) поступово збільшувалась, однак швидкість їх виділення знизилась. Після 5 хв витримки кількість карбідів склала 11,1 %, що відповідає найбільшій інтенсивності їх виділення. Після 30 хв витримки об'ємна доля карбідів була майже потроєна (28,1 %), досягши 46,6 % після 60 хв витримки. В подальшому інтенсивність виділення різко знизилась, а кількість карбідів досягла максимуму – 63,7 %. Кінетика виділення карбідів характеризується зміною об'ємної частки (*VF*) карбідів в часі. Цей параметр, а також інтенсивність виділення карбідів (*IB*) залежать від тривалості витримки τ (хв) та апроксимуються наступними рівняннями:

$$FV (\text{об. \%}) = -0,004 \cdot \tau^2 + 1,06 \cdot \tau, \quad (R^2 = 0,99) \quad (5.21)$$

$$IB (\text{об. \%} \cdot \text{хв}^{-1}) = 165,66 \cdot \tau^{-0,49}. \quad (R^2 = 0,85) \quad (5.22)$$

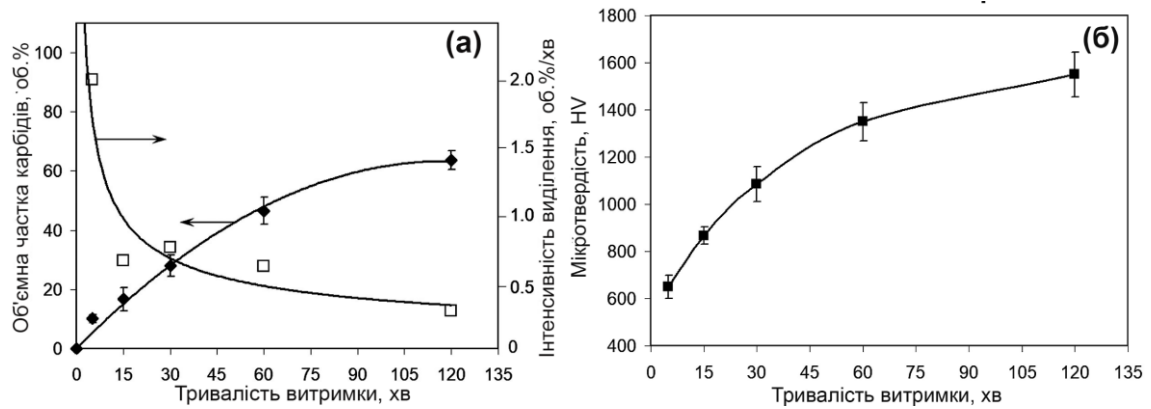


Рис. 5.8. Вплив тривалості витримки при 950 °С на об'ємну частку карбідів і інтенсивність їх виділення (а) та на мікротвердість покриття (б)

Зі збільшенням тривалості витримки мікротвердість покриття поступово зростала, сягнувши максимального значення (1553 ± 92 НВ) після витримки впродовж 120 хв (див. рис. 5.8, б). Профіль мікротвердості повторює профіль зміни об'ємної частки карбідів, відображаючи тісний зв'язок між кількістю карбідів, що виділилися, і твердістю покриття.

Описані процеси, що мали місце при пост-плазмовій обробці, ілюструються зміною характеру рентгенограм зразків (рис. 5.9). У вихідному стані покриття складалося з аустеніту (71,6 %) та α -фази. Наявність слабкої лінії (130) M_3C на дифрактограмі вказує на наявність у покритті невеликої кількості цементитних карбідів. Пост-плазмова термічна обробка з витримкою 30 хв майже не вплинула на характер рентгенограми. Дифрактограма зразка, термообробленого протягом 60 хв, свідчить про суттєві зміни у фазовому складі, що проявляються у появі сильних дифракційних піків карбиду M_7C_3 . Після 120 хв витримки до піків M_7C_3 додалися слабкі лінії карбиду $M_{23}C_6$. З урахуванням інтенсивності відповідних піків можна зробити висновок, що карбідна фаза термообробленому впродовж 120 хв покритті складається більшою частиною з гексагонального карбиду M_7C_3 з невеликою кількістю кубічного карбиду $M_{23}C_6$.

Крім виділення карбідів, пост-термообробка різко змінила фазовий стан металевої матриці, що можна простежити на рис. 5.9, б, де показано зміну інтенсивності найбільш сильних піків аустеніту (111) та α -фази (110). Видно, що

збільшення тривалості витримки призвело до зміни співвідношення «аустеніт/ α -фаза» на користь останньої. Так, після 60 хв витримки об'ємна частка аустеніту зменшилася до 26,9 %, а після 120 хв – до 11,5 %.

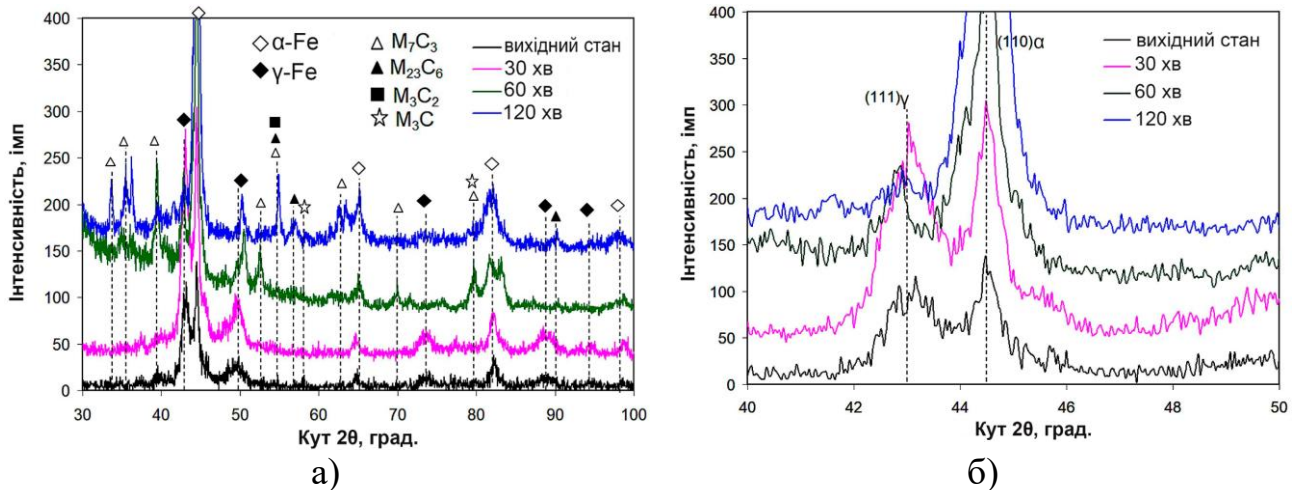


Рис. 5.9. Дифрактограми покриття до і після термообробки: діапазон кутів $2\theta=30-100^\circ$ (а), діапазон кутів $2\theta=40-50^\circ$ (б) ($\text{CuK}\alpha$)

Отримані результати були зіставлені із результатами термодинамічного моделювання кристалізації матеріалу катоду (чавуну 230X28Г3), виконаного в програмі «Thermo-Calc» (рис. 5.10). Рівноважна кристалізація карбідів у чавуні з 28% Cr починається з евтектичної реакції «Рідина \rightarrow Аустеніт + M_7C_3 », яка відбувається в інтервалі 1220-1280 °С. При подальшому охолодженні до 870 °С з аустеніту виділяється карбід M_7C_3 , а при нижчій температурі має місце карбідне перетворення « $\text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{M}_{23}\text{C}_6$ ». При температурах нижче 600 °С рівноважна мікроструктура чавуну представлена α -фазою, карбідами M_7C_3 , а також невеликою кількістю аустеніту (менше 5 %). Через надшвидку кристалізацію при нанесенні покриття вуглець і карбідоутворюючі елементи (Cr, Mn) залишилися розчиненими в аустеніті, не утворивши карбідів. В результаті в покритті сформувалася нерівноважна мікроструктура, що складається з пересиченого аустеніту, α -твердого розчину та невеликої кількості метастабільного карбіду M_3C .

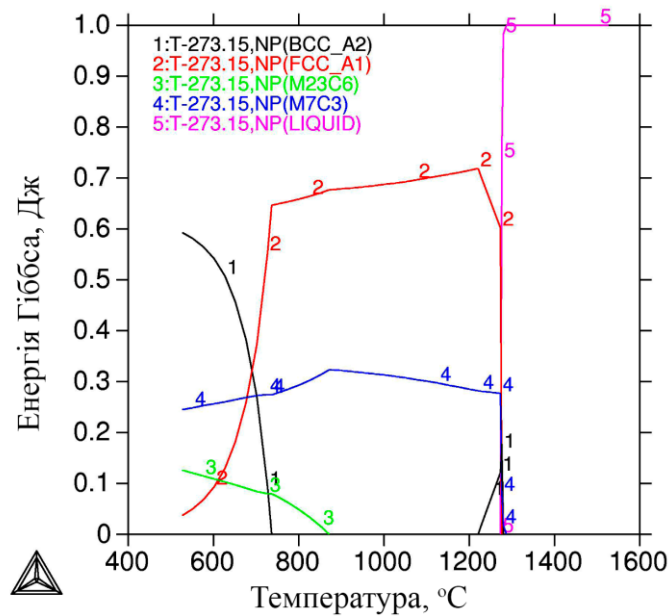


Рис. 5.10. Зміна фазового стану чавуну 230X28Г3 при кристалізації

Результати досліджень показали, що на відміну від рівноважної кристалізації чавуну, коли більша частка карбідів виділяється із рідини за евтектичною реакцією, формування карбідів M_7C_3 у покритті при пост-плазмовій термічній обробці відбувається шляхом твердофазної реакції «Аустеніт (збагачений) \rightarrow M_7C_3 + Аустеніт (збіднений)». Карбіди зароджуються на межах зерен з подальшим зростанням в усіх напрямках, формуючи суцільну карбідну сітку. Це свідчить про те, що виділення M_7C_3 в покритті контролюється пограничною дифузійною реакцією атомів хрому. Зародження карбіду M_7C_3 відбувається на цементитній сітці, що виникла по межах зерен відразу після кристалізації покриття (див. рис. 5.7, г), отже, на ранній стадії витримки має місце *in-situ* карбідне перетворення $M_3C \rightarrow M_7C_3$. Після витримки впродовж 30 хв на дифрактограмі карбід M_7C_3 ще не виявляється з огляду на його невелику кількість. Тільки після витримки впродовж 60 хв карбід M_7C_3 був однозначно ідентифікований на дифрактограмі завдяки появі відповідних ліній. Лінії карбіду $M_{23}C_6$ з'являються лише після 120 хв витримки, оскільки цей карбід відрізняється від M_7C_3 більш високим вмістом хрому. Як було показано раніше в [183, 184], зародження карбіду $M_{23}C_6$ може відбуватися шляхом *in-situ* перетворення « $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ » на межі розділу «аустеніт/ M_7C_3 ».

Викривлення кристалічної решітки аустеніту через пересичення атомами впровадження (C) та легуючих елементів (Cr, Mn) обумовлює рушійну силу процесу виділення карбідів. Найбільша інтенсивність виділення відповідає початку витримки при максимальному пересиченні аустеніту. Можна припустити, що на цій стадії спочатку виникають карбіди цементитного типу, що є кінетично більш вигідним процесом, оскільки не вимагає флуктуацій атомів хрому. Зі збільшенням тривалості витримки дифузія сприяє формуванню флуктуацій атомів хрому, необхідних для зародження карбиду M_7C_3 і далі – карбиду $M_{23}C_6$. Таким чином, виділення карбідів у покритті імовірно проходило через послідовні карбідні перетворення « $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ ».

Результати показують, що виділення карбідів у покритті відбувається за згасаючою кінетикою внаслідок поступового збіднення аустеніту по вуглецю та хрому. Збіднення дестабілізує аустеніт до фазового зсувного перетворення, що проявляється в підвищенні температури M_s . При охолодженні в маслі дестабілізований аустеніт перетворюється на мартенсит, що призводить до формування переважно мартенситної матриці. Це підтверджується голчастою морфологією мікроструктури та появою інтенсивних дифракційних піків α -фази на дифрактограмі. Поява твердого мартенситу та виділення карбідів приводить до майже 2,5-кратного зростання мікротвердості покриття.

Порівняння результатів експерименту з комп'ютерним моделюванням (див. рис. 5.10) показує, що після термообробки покриття набуває фазового складу (α -фаза (мартенсит, ОЦТ-решітка), M_7C_3 , $M_{23}C_6$, залишковий аустеніт (невелика частка)), який практично відповідає результатам термодинамічних розрахунків: α -фаза (ОЦК-решітка), M_7C_3 , $M_{23}C_6$. Це означає, що після пост-плазмової термічної обробки мікроструктура покриття максимально наблизилася до термодинамічно стабільного стану. У той же час реальний вміст хрому в карбіді M_7C_3 істотно відрізняється від рівноважної концентрації. Згідно з «Thermo-Calc» розрахунками, карбід M_7C_3 містить 62,1 % Cr, тоді як при ЕДА-дослідженнях карбідної сітки було виявлено у два рази менший вміст цього елемента (30,1 %) (табл. 5.2). Цю невідповідність можна пояснити підвищеною

(до 63,7 %) об'ємною часткою карбіду в покритті, що майже вдвічі перевищує частку карбіду у матеріалі катоду (29,9 %). Цей ефект пов'язаний з ерозією внутрішньої стінки ЕАПП при генерації плазмового імпульсу та насиченням плазми вуглецем, який випаровується зі стінок ЕАПП при електричному розряді. Атоми вуглецю, потрапляють у плазмовий потік і переносяться на поверхню покриття, збільшуючи концентрацію вуглецю у покритті, що призводить до формування додаткових карбідів. Ці додаткові карбіди не є рівноважними для чавуну 230Х28Г3, тому вони збіднені на хром і збагачені на залізо. Зростання об'ємної частки карбідів внаслідок плазмового збагачення вуглецем може позитивно позначитись на збільшення зносостійкості покриття.

Таблиця 5.2

Фазовий хімічний склад (мас.%) імпульсно-плазмового покриття після пост-плазмової обробки (950 °С, 120 хв)

Фази	С	О	Si	Cr	Mn	Fe
Карбіди	9,5±0,4	0,6±0,2	1,2±0,1	30,1±1,4	2,0±0,3	59,3±1,8
Матриця	6,8±0,5	0,8±0,2	1,8±0,2	16,9±1,5	1,1±0,1	72,6±0,9

Рисунок 5.11 ілюструє мікроструктуру в перехідній зоні між покриттям і підложкою. Як видно із зображення у вторинних електронах (див. рис. 5.11, а), чітка границя між ними відсутня, що вказує на добре металургійне з'єднання покриття з основою. Зображення у відбитих електронах (рис. 5.11, б) показує, що евтектичні карбіди в підложці є темнішими за матрицю, в основному, внаслідок високого вмісту вуглецю і хрому ($Z_{Cr} = 24$) (останній значно перевищує концентрацію хрому в термообробленій матриці), і зниженого (відносно матриці) вмісту заліза ($Z_{Fe} = 26$).

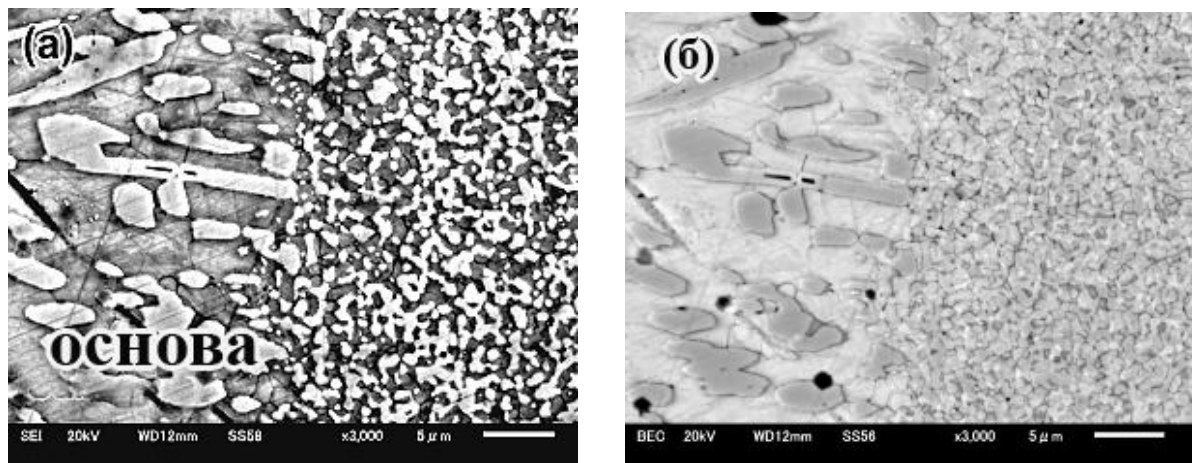


Рис. 5.11. Перехідна зона між покриттям і підложкою після пост-обробки: зображення у вторинних електронах (а), BSE-зображення (б)

ЕДА-зображення в режимі мапінгу виявило градієнт концентрації хрому в перехідній зоні. Рис. 5.12 показує, що вміст хрому зменшується від покриття до підложки, про що свідчить наявність шару (зеленого кольору) (шириною 6-11 мкм) між покриттям і основою із проміжним вмістом хрому. Цей шар являє собою дифузійну перехідну зону, яка утворилась внаслідок плазмового опалення підложки з подальшим перемішуванням матеріалу основи (270X15Г2НМФТ) з мікрокраплями катодного матеріалу (230X28ГЗ).

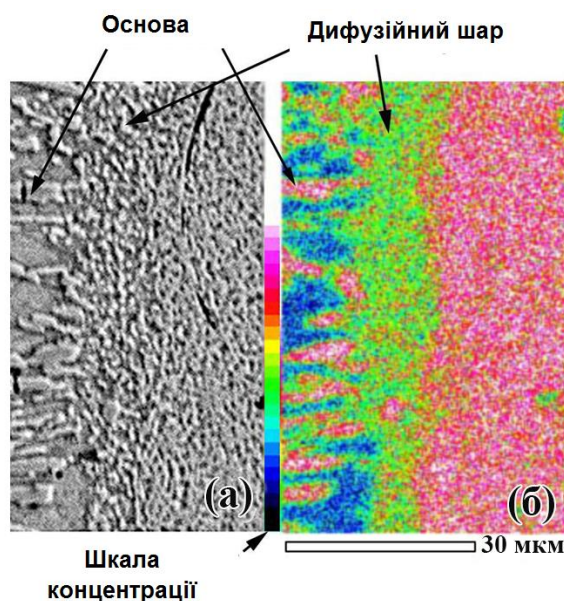


Рис. 5.12. Розподіл хрому в перехідній зоні: зображення у вторинних електронах (а) і відповідний розподіл хрому (б)

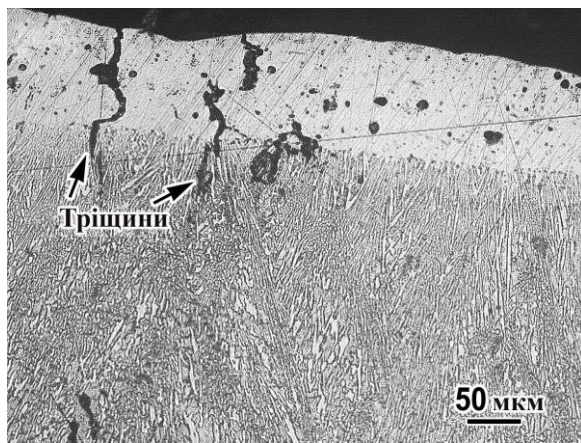
Це утворило зростаючий градієнт концентрації хрому в напрямку від підложки (15 % Cr) до покриття (28 % Cr), що сприяє збільшенню міцності зчеплення покриття з основою.

5.2.2 Покриття, отримане з використанням сталі ледебуритного класу P18

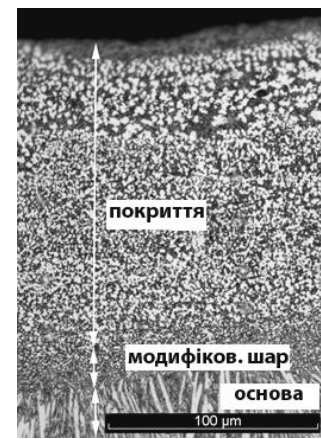
Аналогічні дослідження були проведені із використанням катоду, виготовленого із сталі P18 [185]. Ця сталь відноситься до ледебуритного класу, і її кристалізація йде через утворення евтектики «Аустеніт + M_6C » при 1342 °C [186]. Наявність легкоплавкої складової в структурі цієї сталі має полегшувати утворення крапельної фракції та її масоперенос при імпульсно-плазмовій обробці. ППО проводили при $U_0=4,0$ кВ, кількість імпульсів – 10. Як і в попередньому випадку, підложкою служив чавун 270X15Г2НМФТ.

В результаті застосованої обробки на поверхні чавуну сформувалося однорідне покриття завтовшки 160-170 мкм, в межах якого було зафіксовано тріщини та окремі пори (рис. 5.13, а). Після пост-термічної обробки (950 °C, 2 год, охолодження в маслі) в структурі покриття виявилось багато карбідних включень (див. рис. 5.13, б), кількість та дисперсність яких змінювалися по глибині шару немонотонним чином, вказуючи на певну шаруватість покриття (див. рис. 5.13, в). Об'ємна частка включень покриття варіювалася від 31 % до 61 %. Мінімальній кількості включень відповідав їх максимальний розмір (середній діаметр 3,0-3,6 мкм), який фіксувався в зовнішньому шарі на глибині 25-40 мкм від поверхні. Найбільш дисперсні включення були присутні на межі покриття з основним металом у шарі завтовшки 15-20 мкм; середній розмір включень тут становив 1,0 мкм, їх об'ємна частка складала 32 %.

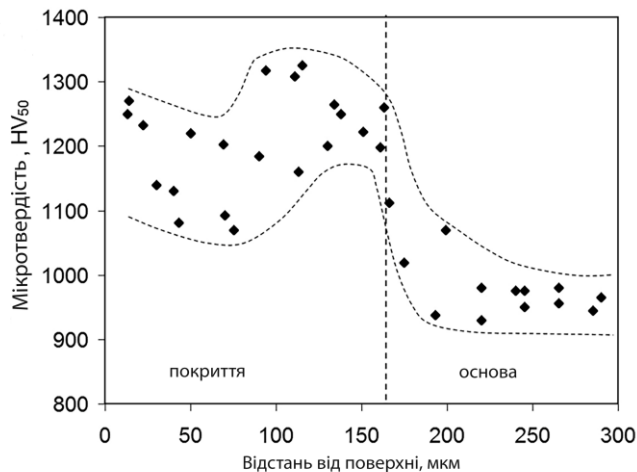
Покриття мало високу мікротвердість (див. рис. 5.13, в). Біля поверхні вона варіювалася в межах 1230-1270 HV; на глибині 30-70 мкм мікротвердість знижувалася до 1070-1220 HV, після чого зростала до 1200-1325 HV на глибині 90-120 мкм. Ближче до межі «покриття/основа» мікротвердість знову знизилася до 1110-1260 HV і далі – до 930-1070 HV із переходом до структури основи.



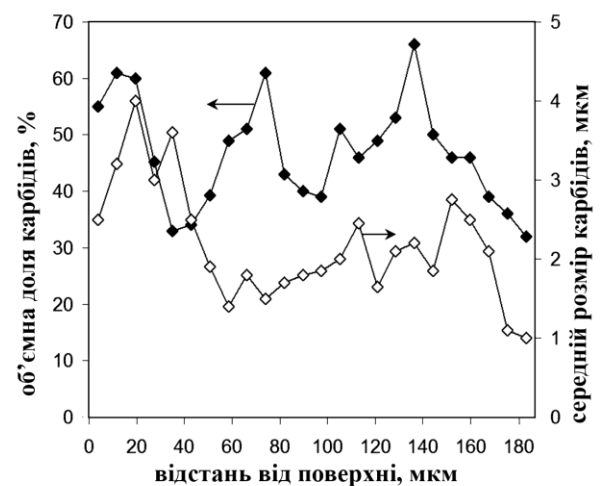
а)



б)



в)



г)

Рис. 5.13. Мікроструктура плазмового покриття (а). Розподіл мікротвердості (б) та об'ємної частки/розмірів включень (в) по перетину покриття

Рентгеноструктурні дослідження покриття показали наявність в ньому твердих розчинів на базі α - та γ -заліза, із переваженням першого (рис. 5.14). З урахуванням того, що покриття було піддане гартуванню, названі тверді розчини являють собою мартенсит і залишковий аустеніт. Крім того, на дифрактограмі були виявлені численні рефлекси, що належать до карбідів M_6C , M_2C , MC , M_3C . Судячи з інтенсивності піків, найбільша частка карбідів припадає на M_6C ($(W_3Fe_3)C$).

ЕДА-дослідження міжфазного розподілу хімічних елементів у межах покриття показали, що карбіди M_6C являють собою масивні частки, об'єднані в суцільну сітку товщиною до 2-2,5 мкм навколо зерен твердого розчину. Згідно рис. 5.15, б-г, M_6C були збагачені на вольфрам і хром, але збіднені на залізо. Ді-

лянки матриці, прилеглі до карбідів, також мали підвищену концентрацію вольфраму та хрому, а більш віддалені від карбідів ділянки були збагачені залізом.

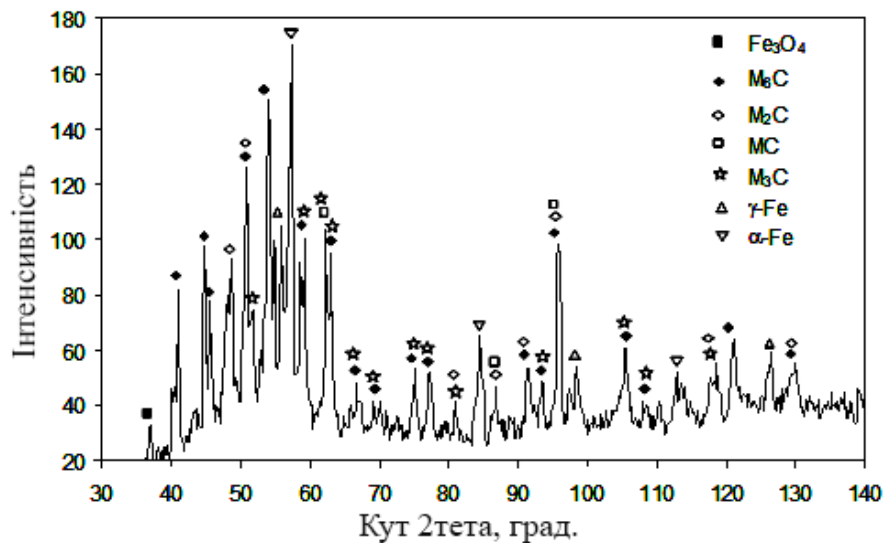


Рис. 5.14. Дифрактограма покриття, отриманого застосуванням катоду зі сталі P18 (FeK_0)

Локальний ЕДА показав, що карбіди M_6C містять в середньому 7,0 % C; 6,2% Cr; 70,6 % Fe; 14,9 % W (див. рис. 5.15, а). Крім карбідів M_6C , в структурі були присутні дрібні (до 0,5 мкм) карбіди зернистої форми, які виділяються на рис. 5.15, б завдяки яскраво білому кольору; вони були розташовані як у матриці, так і в межах великих карбідних включень. Дрібні карбіди містили більше вольфраму, але менше хрому порівняно з M_6C : 7,3 % C; 1,8 % Cr; 66,2 % Fe; 22,3 % W (див. рис. 5.15, д, є) Таке співвідношення елементів вказує на те, що зернисті карбіди являють собою карбід M_2C на базі вольфраму. Зазначені концентрації вольфраму в карбідах M_6C і M_2C є приблизно удвічі нижчими від стехіометричних величин [187]. Це пояснюється малим розміром карбідів, внаслідок чого на результати ЕДА значною мірою впливали навколишні ділянки матриці, в яких вміст вольфраму був набагато нижчим за самі карбіди.

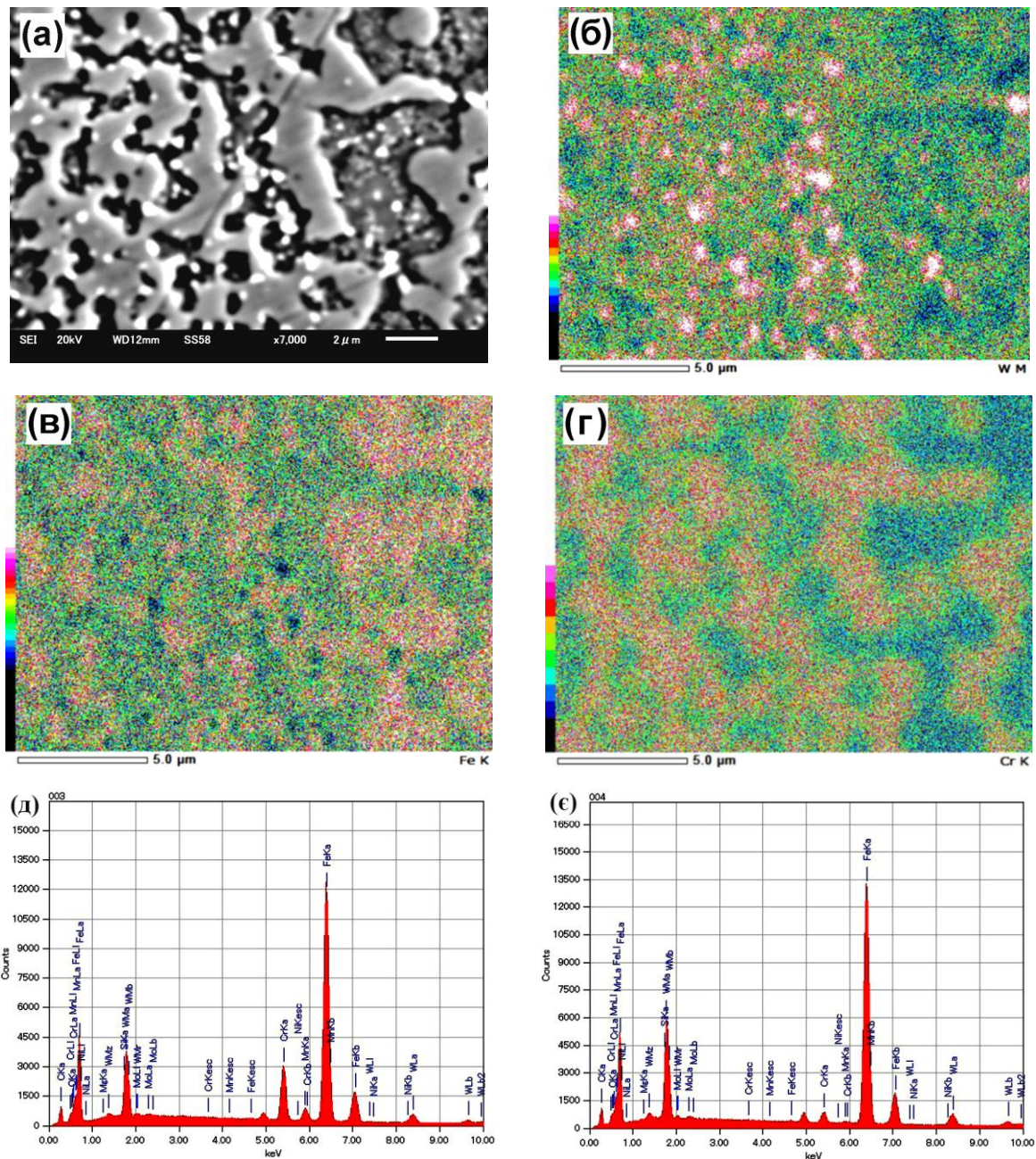


Рис. 5.15. Мікроструктура ділянки покриття (а) і розподіл в її межах W (б), Fe (в) та Cr (г). ЕДА-спектри карбідів M_6C (д) і M_2C (е)

На рис. 5.16 показано перехідну ділянку між покриттям і основою. На BSE-зображенні (рис. 5.16, б) збагачені вольфрамом ділянки мають світле забарвлення: підвищена кількість цього елемента відзначається у карбідах M_6C (крупних) і особливо – в карбідах M_2C (дрібних). Ділянка покриття, прилегла до основи (чавуну 270X15Г2НМФТ), відрізняється більш темним кольором, що вказує або на відсутність вольфраму або на присутність цього елемента в малій кількості. Карбіди в цьому шарі мають світліше забарвлення порівняно з евтектичними

(великими) карбідами основи. Останнє вказує на те, що карбіди в перехідному шарі є збагаченими на залізо на відміну від евтектичних карбідів основи, збагачених на хром.

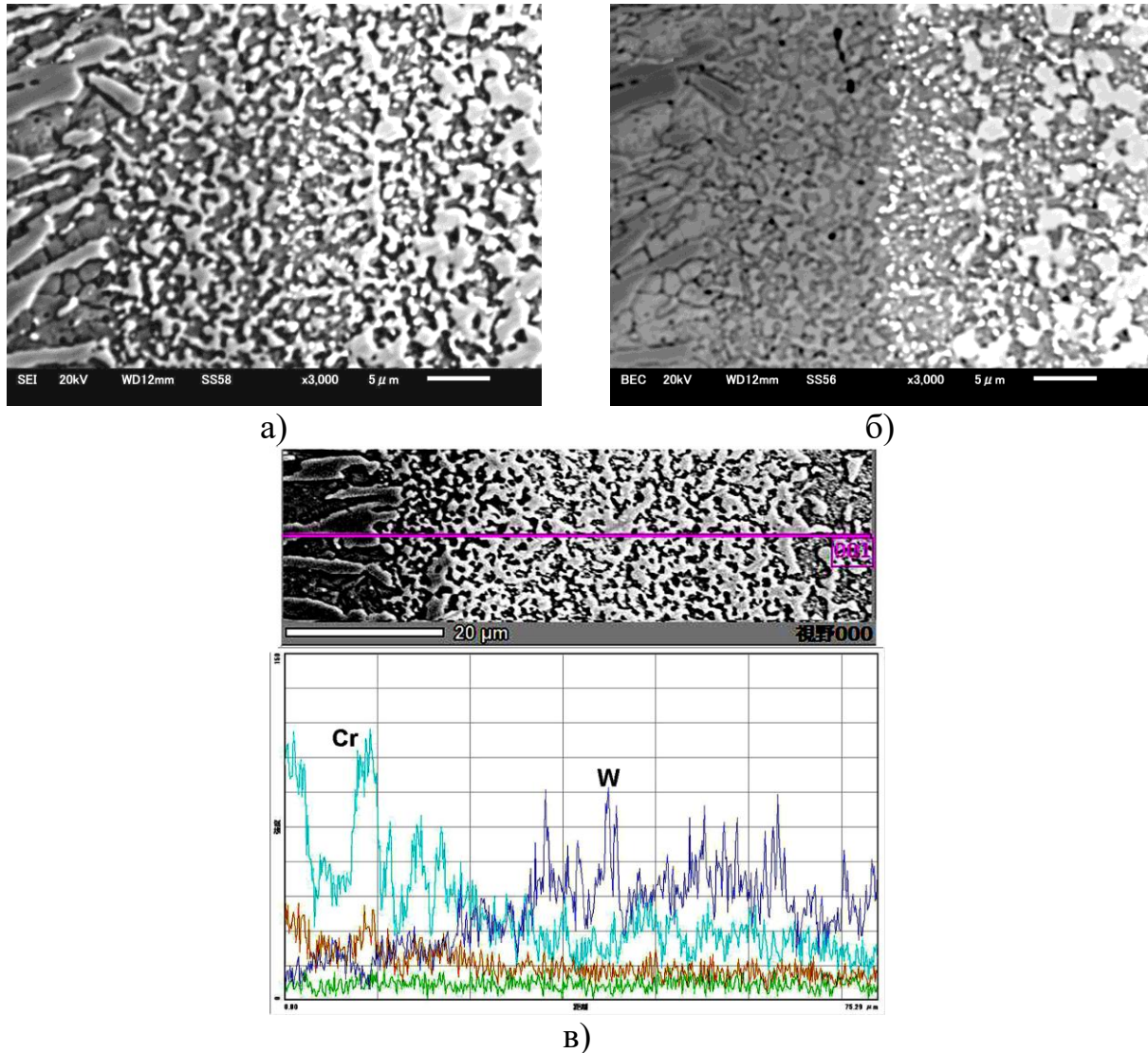


Рис. 5.16. Структура перехідної зони «покриття/основа»: зображення у вторинних електронах (а), BSE-зображення (б), розподіл елементів вздовж лінії сканування (в)

Відсутність вольфраму в перехідному шарі та знижений вміст хрому в карбідах цього шару підтверджується розподілом елементів уздовж лінії сканування (див. рис. 5.16, в). Отримані результати показують, що в імпульсно-плазмовому покритті, нанесеному з використанням катоду P18, при термічній пост-обробці протікають ті ж самі структурні перетворення, як і у високохро-

мистому покритті, тобто відбувається розпад пересиченого аустеніту з виділенням карбідів, внаслідок чого покриття набуває структури, близької до термодинамічного рівноважного стану.

Відмінністю структури покриття від структури катода P18 є значно вища об'ємна частка карбідної фази: якщо в P18 вона не перевищує 20 % [188], то в отриманому покритті її частка сягає 61 %. Можна припустити, що в цьому випадку також відбувалось насичення мікрокрапель катода атомарним вуглецем із плазмового газу, як це відмічалось вище для катода із високохромистого чавуну.

5.2.3 Нанесення шаруватих покриттів чередуванням монолітних катодів

5.2.3.1 Двошарове покриття

Оскільки формування монопокриттів із застосуванням катодів із 230X28ГЗ та сталі P18 мало однаковий механізм, було досліджено можливість отримання шаруватих імпульсно-плазмових покриттів з перемінним хімічним складом по їх перетину [189]. Це передбачало зміну катода при нанесенні покриття. Отримання двошарового покриття проводили за наступною схемою ІПО: п'ять імпульсів з катодом P18 + п'ять імпульсів з катодом 230X28ГЗ. В результаті утворилось покриття товщиною 110-130 мкм (рис. 5.17, а); його мікротвердість коливалась в межах 490-730 HV по всьому перетину (рис. 5.17, б).

Структура покриття після пост-плазмової термообробки (950 °С, 2 год, масло) показана на рис. 5.17, а. Вона складалась зі світлого верхнього шару завтовшки 55-70 мкм, і більш темного нижнього шару (45-55 мкм), прилеглого до основи. У межах кожного з шарів структура була різко неоднорідною, складаючись із карбідів, розташованих в металевій матриці. В структурі верхнього шару карбіди утворювали суцільну сітку товщиною 1-5 мкм, яка облямовувала границі зерен (див. рис. 5.17, в); об'ємна частка цих карбідів становила 60-70 %. Нижній шар відрізнявся присутністю крупних карбідів блочного типу перетином 5-20 мкм, які залягали окремо, не поєднані в суцільну сітку (рис. 5.17, г). Поміж крупними карбідами, а також всередині них залягали дисперсні вклю-

чення зернистої форми діаметром 1-3 мкм. Об'ємна частка включень у другому шарі варіювалась в межах 45-51 %. Шари були розділені темною зоною, практично вільною від карбідних включень.

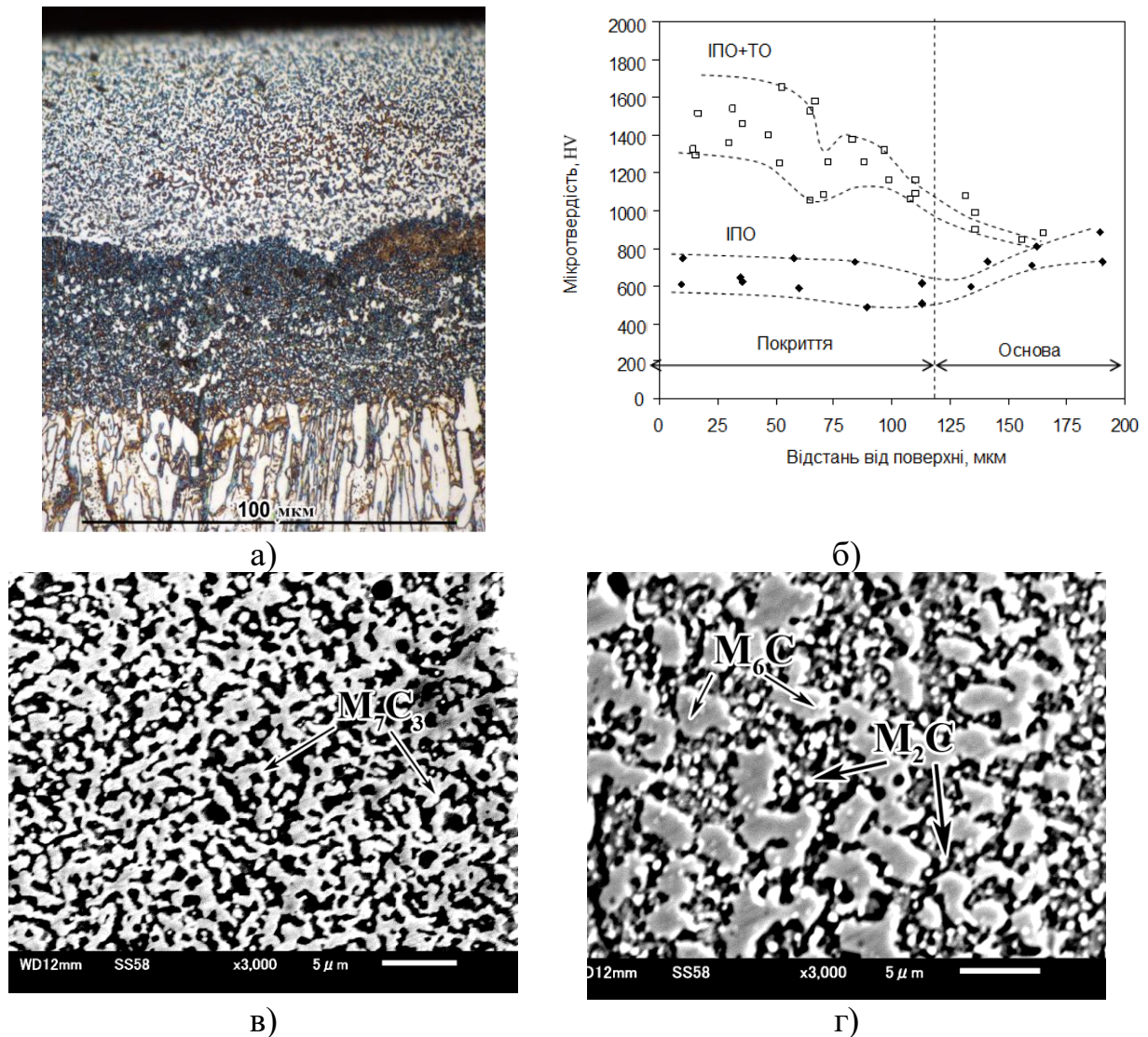


Рис. 5.17. Мікроструктура двошарового («28 % Cr» + «18 % W») покриття після пост-плазмової термічної обробки (а); зміна мікротвердості по перетину покриття (б); структура верхнього шару (в); структура нижнього шару (г)

Пост-плазмова термічна обробка викликала різке (в $\sim 2,5$ рази) підвищення мікротвердості покриття відносно вихідного (ІПО) стану. При цьому верхній шар мав більшу твердість (1200-1650 HV), аніж нижній шар (1050-1350 HV). Твердість проміжної (між шарами) зони становила 1000-1230 HV.

На рис. 5.18 представлено розподіл легуючих елементів по перетину пок-

риття. З рис. 5.18, б випливає, що хром зосередився, в основному, в зовнішній частині покриття, тоді як в нижньому шарі він був присутній лише в окремих точках, які за розмірами відповідають крупним карбідним включенням. Між верхнім (багатим на хром) і нижнім шарами залягає дифузійна зона (зеленого кольору) із середнім вмістом хрому. Вольфрам практично повністю був сконцентрований в нижньому шарі (див. рис. 5.15, в). Його вміст плавно знижувався в міру віддалення від границі «покриття/підложка» в напрямку поверхні. Було зафіксовано дифузію атомів вольфраму в верхній шар на глибину приблизно 10-15 мкм (див. рис. 5.18, в) .

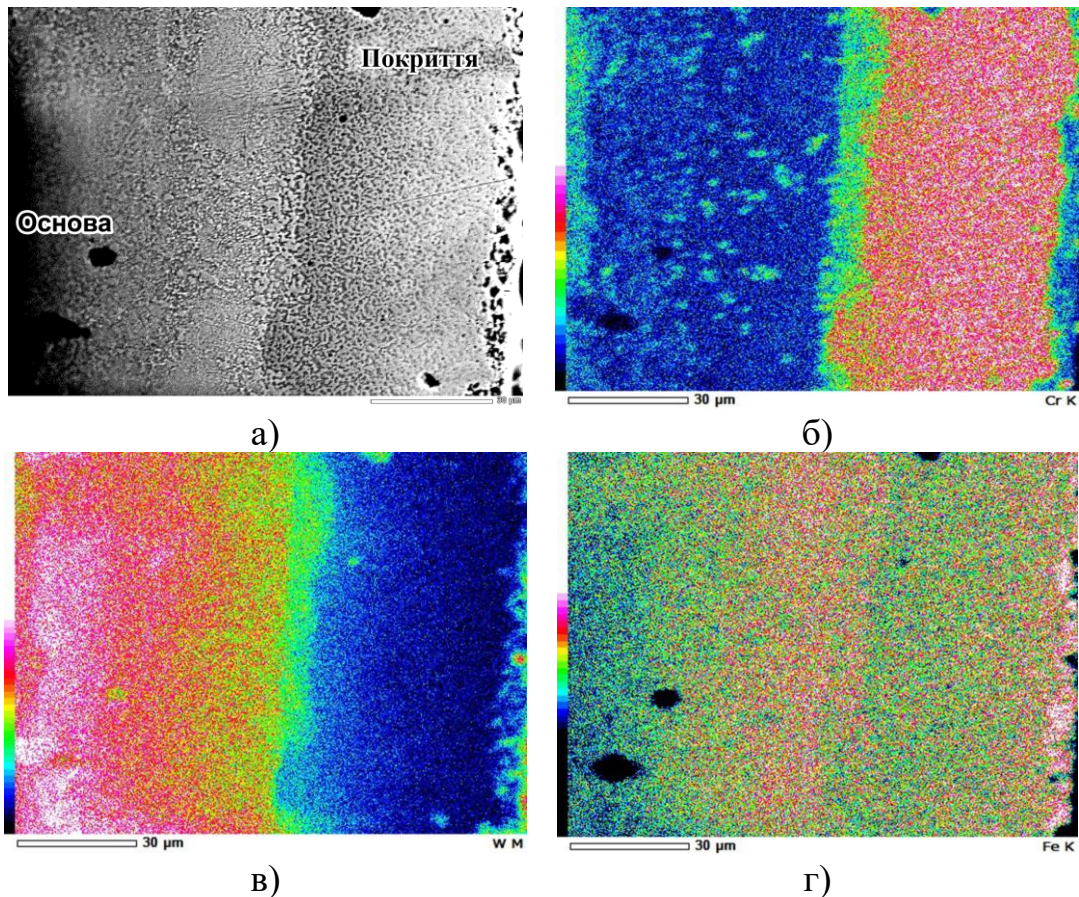


Рис. 5.18. Розподіл елементів по перетину двошарового («28%Cr»+«18%W») покриття: зображення у вторинних електронах (а), розподіл Cr (б), розподіл W (в), розподіл Fe (г)

Залізо було зосереджено, в основному, у верхньому шарі (див. рис. 5.18, г), при цьому по мірі наближення до нижнього шару концентрація заліза змен-

шується, а вольфраму – зростає. Аналіз представлених результатів показує, що внутрішній шар, прилеглий до основи, є збагаченим на вольфрам внаслідок використання катода зі сталі P18. У свою чергу, зовнішній шар є насичений хромом як результат плазмового перенесення речовини чавунного катода (230X28ГЗ). Морфологія виявлених в покритті карбідів та їх об'ємна частка були аналогічні тому, що спостерігалось в монопокриттях, сформованих 230X28ГЗ та P18 (див. вище). Необхідно відзначити, що в ході ППО відбулося сплавлення вказаних шарів, що привело до утворення перехідного шару. Цей шар вміщує знижену концентрацію як хрому, так і вольфраму, тому він містить меншу кількість карбідів і має дещо нижчу твердість. Наявність більш м'якої перехідної зони між твердими шарами може сприяти зменшенню та перерозподілу залишкових напружень та перешкоджати розповсюдженню мікротріщин в покритті. Таким чином, після ППО та пост-плазмової термічної обробки було сформоване градієнтне за структурою покриття з підвищеною адгезією з основою, що є позитивним фактором з точки зору можливості відшарування покриття.

5.2.3.2 Багатошарове покриття

Багатошарове покриття було отримано імпульсно-плазмовою обробкою з вісьмома імпульсами за такою схемою: перший-другий та п'ятий-шостий імпульси катодом зі сталі P18; третій-четвертий та сьомий-восьмий імпульси – чавуном 230X28ГЗ (підложкою слугував чавун 270X15Г2НМФТ) [190]. В результаті ППО було отримано покриття перемінної товщини 80-120 мкм (рис. 5.19). Покриття мало смугасту будову (див. рис. 5.19, а), характерну для чередування мартенсито-аустенітних ділянок і зон термічного впливу від нагріву плазмовими імпульсами. Темний колір зон термічного впливу був обумовлений більш інтенсивним травленням у зв'язку із наявністю в цих місцях тонкої карбідної сітки по границях зерен (див. рис. 5.19, б, в). Чіткої границі між покриттям і підложкою не спостерігалось: шар, що лежить ближче до підложки, плавно переходив у структуру підложки.

Після ППО проводили об'ємну термічну обробку (гартування в маслі від 950 °С, витримка 2 год). Як видно з рис. 5.19, г, в межах термообробленого пок-

риття було виявлено п'ять різних структурних шарів. Верхній (світлий) шар (А) мав товщину 15-25 мкм; аналогічну будову мав шар С, який залягав на відстані 30-50 мкм від поверхні. Ці два шари розділені шаром В товщиною 15-25 мкм з більш грубою структурою з наявністю великих білих включень. Нижче шару С залягав темний шар D товщиною 14-30 мкм. Під ним розташовується шар Е товщиною 11-18 мкм, який мав однорідну дисперсну будову. Між усіма шарами покриття спостерігався плавний перехід без наявності чітко вираженої границі.

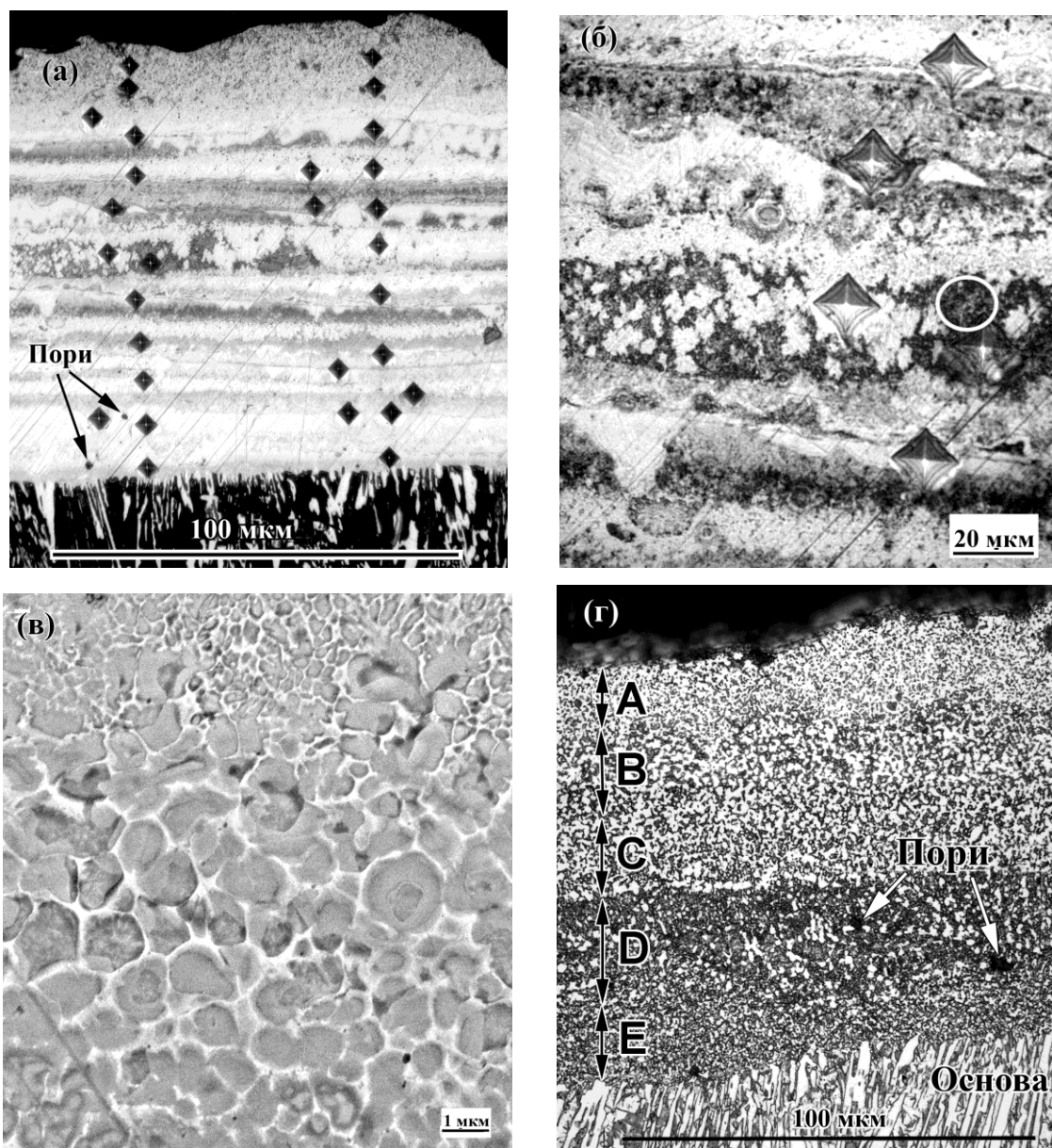


Рис. 5.19. Мікроструктура багатошарового покриття: після ІПО (а-в), після пост-плазмової термообробки (г). Рисунок (в) показує мікроструктуру в межах кола на рисунку (б)

До пост-обробки мікротвердість покриття варіювалася в діапазоні 500-655 HV з середньою величиною ~ 560 HV (рис. 5.20). Значний розкид значень мікротвердості був пов'язаний з шаруватим характером структури: мікротвердість "білих" смуг була в середньому на 50 HV вищою у порівнянні із темними смугами. На границі між покриттям та підложкою спостурігалось підвищення мікротвердості до 700-750 HV, після чого вона знижувалася до 420-480 HV, тобто до рівня мікротвердості основи. Після термічної пост-обробки мікротвердість шару А зросла до 1240-1360 HV із середнім значенням ~ 1300 HV. Найвищі показники мікротвердості були зафіксовані в шарі В (1265-1445 HV із середнім значенням ~ 1400 HV). Мікротвердість шарів С, D і Е монотонно зменшувалася з глибиною, сягаючи 950-1050 HV в шарі Е. Термооброблена основа мала мікротвердість 730-930 HV із середнім значенням ~ 800 HV.

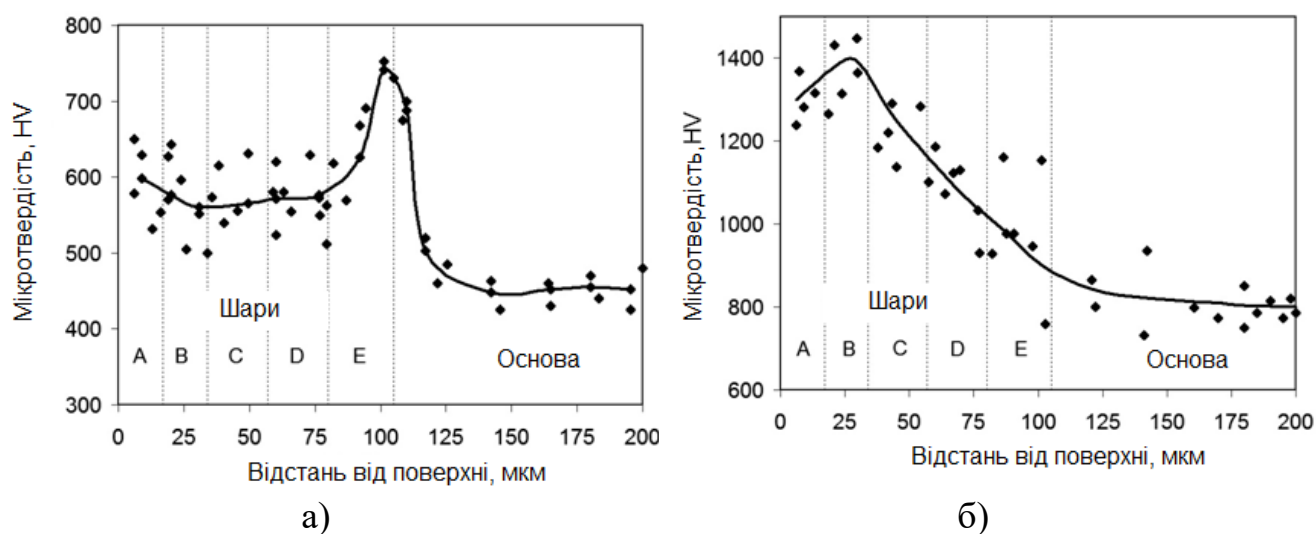


Рис. 5.20. Розподіл мікротвердості по перетину покриття: після ІПО (а); після пост-плазмової термічної обробки (б)

В структурі шарів А та С спостерігались у великій кількості карбідні включення у вигляді грубої сітки (рис. 5.21, а, в). Шари В та D містили крупні блокоподібні карбіди (1-4 мкм у поперечному перерізі), об'єднані у розірвану карбідну сітку (див. рис. 5.21, б, г), а також численні дисперсні (0,03-0,5 мкм) включення яскраво-світлого кольору, рівномірно розподілених всередині мат-

риці та вздовж контуру крупних карбідів. Об'ємна частка карбідів у термообробленому покритті зменшувалася з глибиною шару: від 61,3 % в шарі А до 21,7 % в шарі Е (табл. 5.3).

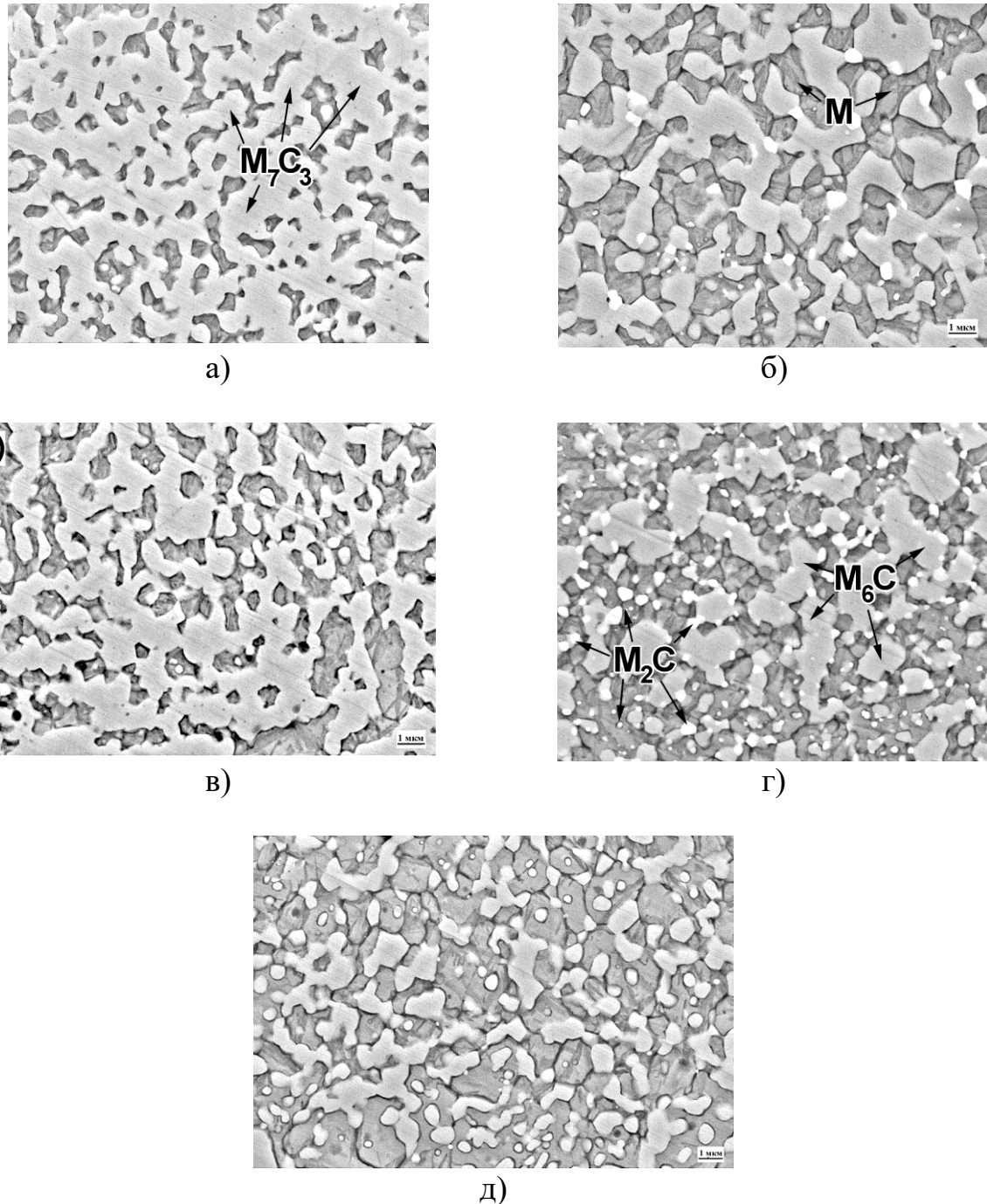


Рис. 5.21. Мікроструктура в різних шарах покриття: А (а), В (б), С (в), D (г), Е (д) (М – мартенсит)

Середні значення об'ємної долі карбідів у шарах термообробленого покриття

Шари	A	B	C	D	E
Об'ємна частка, %	61,3±3,0	51,7±4,0	55,4±3,2	43,9±4,3	21,7±3,5

Встановлено, що виявлений шаруватий характер структури був пов'язаний із нерівномірним розподілом хімічних елементів, головним чином, хрому та вольфраму по перетину термообробленого покриття (рис. 5.22). Шари А та С були збагачені на хром; їх розділяв шар В, який мав високу концентрацію вольфраму. Між шарами С і D утворилась вузька дифузійна зона з проміжним вмістом хрому та вольфраму. Шар D був збагачений на вольфрам, але збіднений на хром. Шар Е, що граничив із основою, мав низький вміст вольфраму й хрому що дозволяє ідентифікувати його як перехідну зону між покриттям і основою. Описаний розподіл хрому та вольфраму є результатом попереминого використання катодів із 230X28Г3 та P18. Підвищена кількість карбідів у шарах А й С, порівняно з шарами В та D (див. табл. 5.1), була зумовлена більш високим вмістом вуглецю та карбідоутворюючих елементів в катоді 230X28Г3 в порівнянні з катодом P18. Шар Е містив невелику кількість евтектичних карбідів; крім того, він був збіднений на вольфрам. Це дає підставу припустити, що шар Е являв собою модифікований приповерхневий шар підложки, який утворився внаслідок оплавлення зразку першим плазмовим імпульсом, виконаним катодом P18. Оплавлення поверхні призвело до часткового розчинення евтектичних карбідів, що узгоджується з низькою (в порівнянні з іншими шарами) мікротвердістю шару Е. Наявність перехідного шару Е з вираженим градієнтом в структурі, хімічному складі і мікротвердості вказують на добру адгезію покриття з основою, що запобігає його відшаруванню в процесі експлуатації.

За даними рентгеноструктурного аналізу, структура багат шарового покриття у вихідному стані складалась з аустеніту, а також α -Fe і карбідів M_3C і $M_{23}C_6$ (рис. 5.23, а). В термообробленому покритті фазовими складовими шару

А є мартенсит (переважно), залишковий аустеніт та карбіди M_7C_3 , Cr_3C_2 і $M_{23}C_6$ (див. рис. 5.23, б).

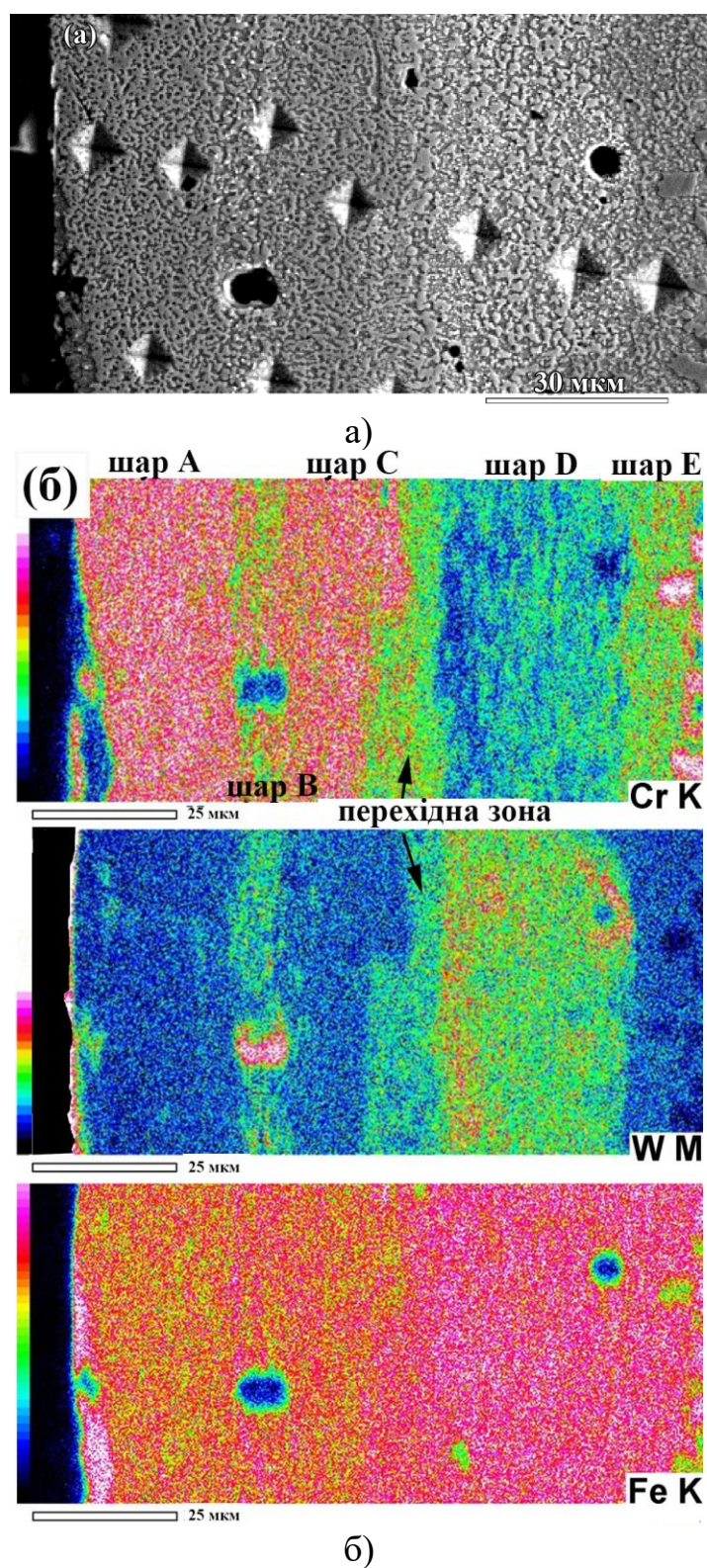
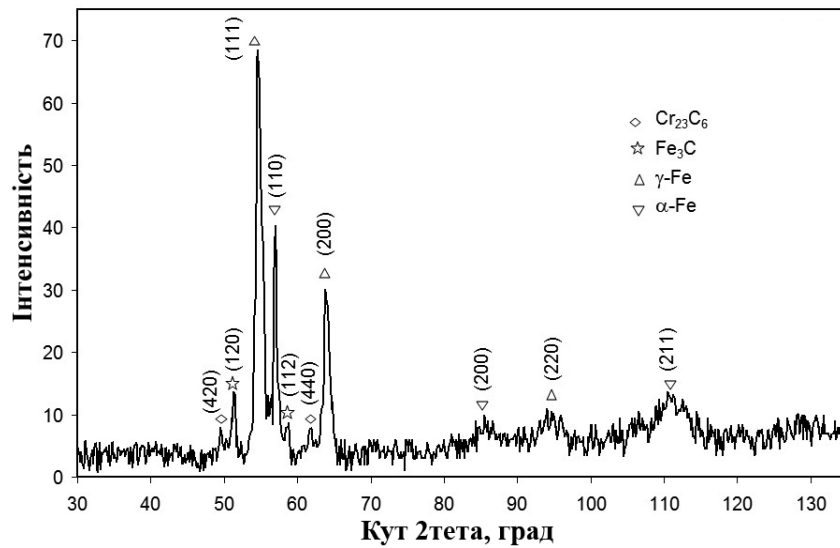
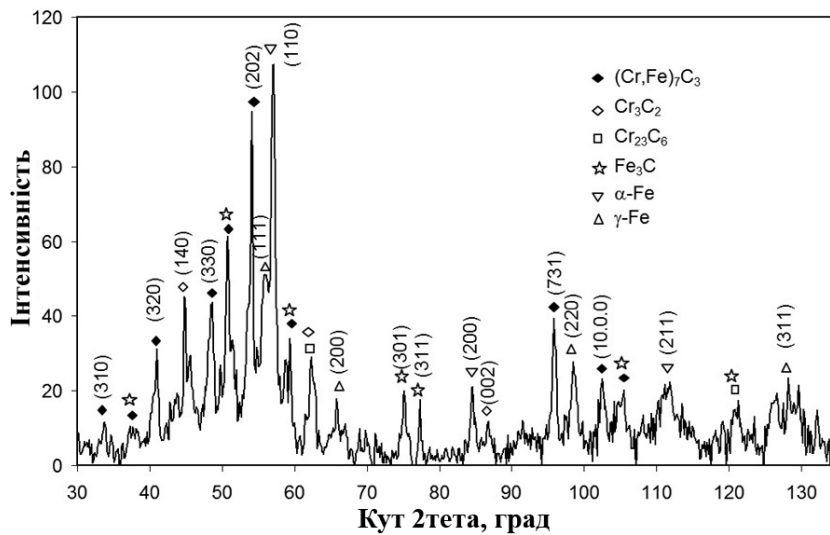


Рис. 5.22. Мікроструктура покриття (а) і розподіл Cr, W і Fe (б) по перетину цієї ділянки покриття



а)



б)

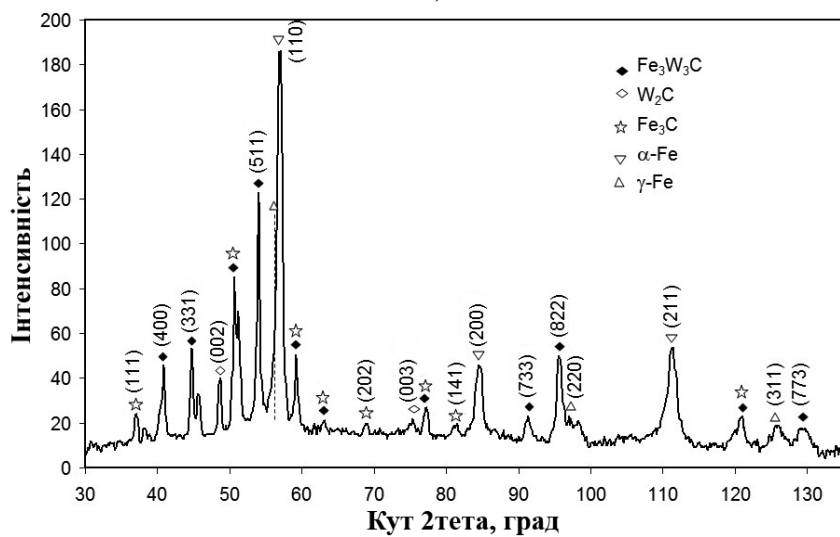


Рис. 5.23. Дифрактограми покриття: шар А до (а) та після пост-обробки (б), шар D після пост-обробки (в) (FeK_α)

Фазовими складовими шару D, нанесеного катодом P18, є мартенсит, $A_{\text{зал}}$ та карбіди M_6C (Fe_3W_3C), M_2C (W_2C) та M_3C (див. рис. 5.23, в). Найвища інтенсивність з усіх карбідних піків відповідає лінії (511) карбіду M_6C , що дає підстави стверджувати, що масивні включення, зображені на рис. 5.21, г, являють собою карбіди M_6C , тоді як дисперсні світлі включення – збагачені вольфрамом карбіди M_2C .

В таблиці 5.4 наведено хімічний склад карбідів в різних шарах покриття. Карбіди шарів А і С, нанесені катодом 230Х28ГЗ, вміщують 30-32 % Cr, крім того в них зафіксовано 1-3 % вольфраму. Карбіди в шарі В є легованими на вольфрам і хром: крупні карбіди містять 26,9 % Cr і 15,4 % W, тоді як дрібні карбіди вміщують 12,4 % Cr і 40,3 % W. Крупні карбіди в шарі D вміщують меншу кількість хрому і більшу кількість заліза (відносно тих самих карбідів шару В), в той час, як дрібні карбіди шару D значно поступаються карбідам шару В за вмістом обох елементів (1,9 % Cr і 28,4 % W).

Таблиця 5.4

**Хімічний склад (мас. %) карбідних фаз у термообробленому покритті
(К і Д – масивні та дрібні карбіди, відповідно)**

Шар	Фаза	Cr	W	Mn	Fe	Формула карбіду
A	К (M_7C_3)	30,2±2,5	3,0±0,8	2,0±0,2	63,8±1,2	$(Fe_{4.8}W_{0.1}Mn_{0.1}Cr_2)C_3$
B	К (M_6C)	26,9±0,4	15,4±0,5	2,4±0,1	55,3±0,8	$(Fe_{3.6}W_{0.4}Mn_{0.1}Cr_{1.9})C$
	Д (M_2C)	12,4±0,9	40,3±1,6	0,2±0,1	47,1±3,1	$(Fe_{1.3}W_{0.3}Cr_{0.4})C$
C	К (M_7C_3)	31,5±1,9	1,2±0,1	2,5±0,4	64,8±0,9	$(Fe_{3.8}Mn_{0.2}Cr_2)C_3$
D	К (M_6C)	10,5±0,2	16,9±0,5	0,5±0,1	72,1±0,7	$(Fe_{4.9}W_{0.4}Cr_{0.7})C$
	Д (M_2C)	1,9±0,3	28,4±1,7	0,4±0,1	69,2±2,6	$(Fe_{1.7}W_{0.2}Cr_{0.3})C$

Відомо, що розпад первородного аустеніту в високохромистих чавунах при 900-1000 °C відбувається за механізмом утворення ізольованих вторинних карбідів [9]. Вони виникають у вигляді нанорозмірних зародків [136], переважно на

дефектах всередині аустенітних зерен (полосах ковзання дислокацій); процес їх росту контролюється об'ємною дифузією атомів хрому. На відміну від цього в плазово-імпульсних покриттях, отриманих із використанням катоду 230X28Г3, розпад аустеніту відбувався переважно вздовж границь зерен з формуванням та злиттям карбідів в суцільну сітку. Це вказує на те, що розпад аустеніту в покритті контролюється саме граничною дифузією атомів хрому. Завдяки меншій енергії активації гранична дифузія забезпечує інтенсивний дифузійний потік атомів хрому, необхідний для утворення крупних карбідів на базі хрому. Ті ж самі процеси відбуваються у шарах, нанесених катодом Р18. Переважання граничної дифузії над об'ємною в імпульсно-плазових покриттях може бути зумовлено малим розміром зерна в покриттях, що різко збільшує протяжність границь зерен, вздовж яких відбувається дифузія атомів хрому («тунельний» ефект).

Як впливає із даних таблиці 5.3 покриття мають 2-3-кратну перевагу у кількості карбідів відносно матеріалу катоду, що пояснюється збагаченням покриття атомами вуглецю в процесі ІПО. З метою оцінки ступеню збагачення вуглецем шарів покриття за допомогою програми «Thermo-Calc» були проведені термодинамічні розрахунки для сплавів системи «М-Fe-C», де М описує вміст легуючих елементів у чавуні 230X28Г3. Результати розрахунків показані на рис. 5.24 у вигляді кривих зміни фазового складу при кристалізації чавунів із різним вмістом вуглецю. Як впливає з рис. 5.24, а, в сплавах 28%Cr-Fe-C при 2,2 % С (що відповідає вмісту вуглецю в чавуні 230X28Г3) змодельована присутність карбідів хрому двох типів – M_7C_3 і $M_{23}C_6$. При збільшенні вмісту вуглецю до 5,5 % в структурі залишається один карбід – M_7C_3 . Із збільшенням вмісту вуглецю в сплавах системи 28%Cr-Fe-C загальна масова частка карбідів зростає із 35 % (2,2 % С) до 67 % (5,5 % С). Для того, щоб порівняти ці дані з об'ємною долею карбідів в шарах покриття (див. табл. 5.3), масова частка була перерахована в об'ємну частку відповідно до співвідношення:

$$VF = \frac{\frac{MF_{M_7C_3}}{\rho_{M_7C_3}} + \frac{MF_{M_{23}C_6}}{\rho_{M_{23}C_6}}}{\frac{MF_{M_7C_3}}{\rho_{M_7C_3}} + \frac{MF_{M_{23}C_6}}{\rho_{M_{23}C_6}} + \frac{MF_{\gamma}}{\rho_{\gamma}}} 100\% \quad (5.23)$$

де MF_{γ} , $MF_{M_7C_3}$, $MF_{M_{23}C_6}$ – масові частки аустеніту, карбідів M_7C_3 та $M_{23}C_6$, відповідно (взято з рис. 5.24);

ρ_{γ} , $\rho_{M_7C_3}$, $\rho_{M_{23}C_6}$ – щільність аустеніту ($7,85 \text{ г}\cdot\text{см}^3$), карбідів M_7C_3 ($6,97 \text{ г}\cdot\text{см}^3$) та $M_{23}C_6$ ($7,20 \text{ г}\cdot\text{см}^3$ [191]), відповідно.

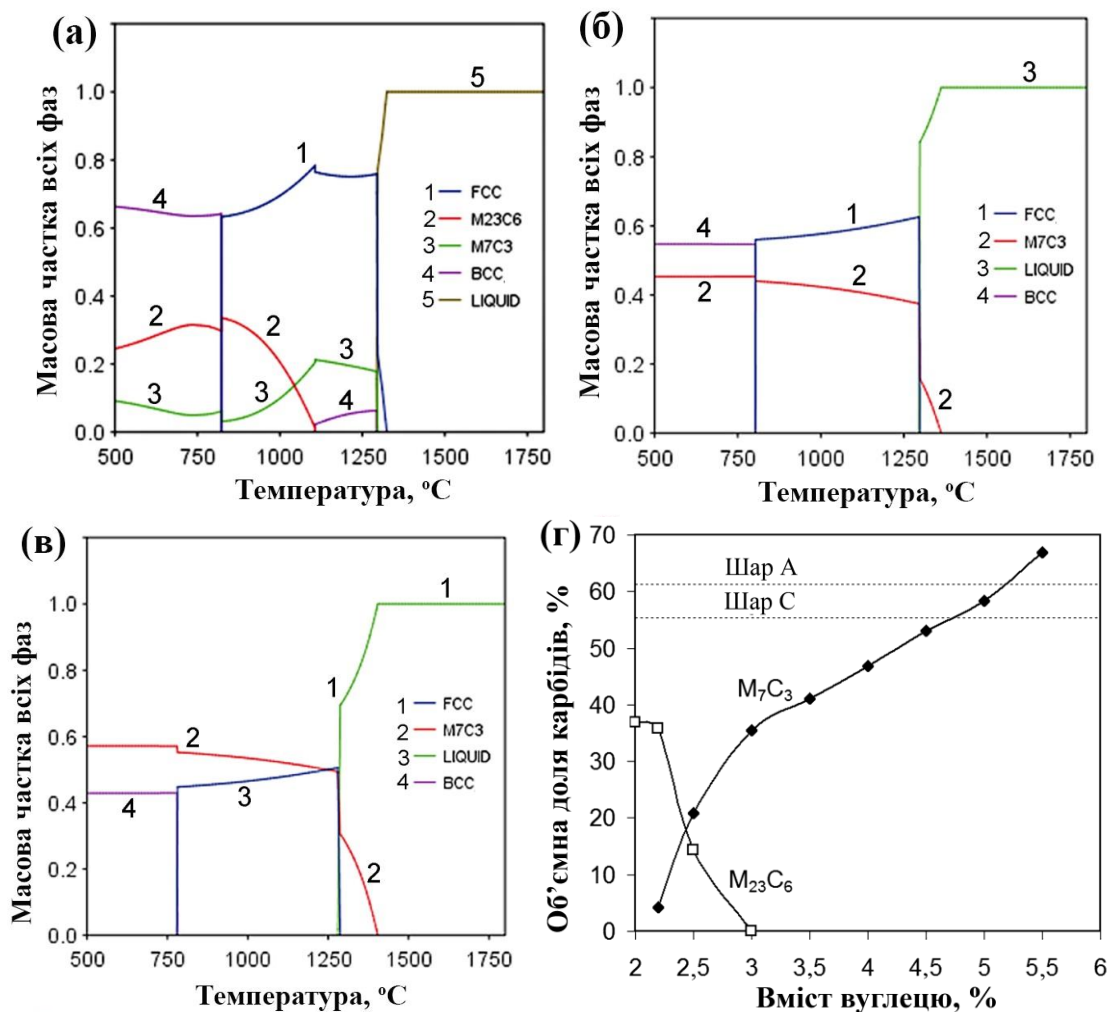


Рис. 5.24. Зміна фазового складу при кристалізації сплавів системи «М-Fe-C» (де М – 28%Cr, 3% Mn) при: 2,2 % С (а), 4 % С (б), 5,5 % С (в) та залежність об'ємної частки карбідів від вмісту вуглецю (г)

В якості $MF\gamma$, $MF_{M_7C_3}$, $MF_{M_{23}C_6}$ приймали значення цих параметрів, що відповідають температурі початку евтектоїдного перетворення. Як впливає з рис. 5.24, г, розрахункова об'ємна частка карбідів з 2,2 % C становить 35,8 %, що є близьким до експериментально знайденої об'ємної частки карбідів в чавуні 230X28Г3 (2,3 % C). Значення об'ємної частки карбідів, зафіксовані в шарах А та С (61,3 % та 55,4 %, відповідно, див. табл. 5.3), відповідають вмісту вуглецю $\sim 5,2$ % і $\sim 4,7$ %, відповідно, що значно перевищує вміст цього елемента в матеріалі катоду (230X28Г3). Отримані результати вказують на фактичне подвоєння вмісту вуглецю в матеріалі катоду в процесі ППО, що відповідно підвищує об'ємну частку карбідів в структурі. В таких умовах карбідоутворення має проходити за дефіциту карбідоутворювальних елементів (Cr), внаслідок чого мають утворюватися карбіди, збіднені на хром. Це підтверджується даними табл. 5.4, із яких видно наявність значного дефіциту хрому у карбідах: вміст хрому в карбідах M_7C_3 в шарах А та С склав 30,2 % та 31,5 %, відповідно, в той час, як цей карбід зазвичай вміщує 44-61 % в високохромистих чавунах [192, 193]. Натомість карбід M_7C_3 у покритті має підвищений вміст заліза (63,8-64,8 %). Відповідно до хімічного складу цього карбіду його формула для шарів А і С може бути представлена як $(Fe_{4.8}W_{0.1}Mn_{0.1}Cr_2)C_3$. Аналогічно, карбіди M_6C у шарах В і D є збідненими на вольфрам (15-17 %), тоді як вміст вольфраму в карбіді M_6C в сталі Р6М5 становить 37,8 % [187]. Згідно з табл. 5.4, формула карбіду M_6C може бути представлена як $(Fe_{3.6}W_{0.4}Mn_{0.1}Cr_{1.9})C$ для шару В і $(Fe_{4.9}W_{0.4}Cr_{0.7})C$ – для шару D. Недолік вольфраму в цьому випадку був компенсований підвищенням вмісту заліза і хрому.

Проведені дослідження показали, що імпульсно-плазмова обробка з використанням аксіального електротермічного плазмового прискорювача може успішно використовуватися для модифікації поверхні та нанесення покриттів на високохромисті чавуни. Використання катоду з відносно низькою температурою плавлення дозволило сформувати чавунні покриття з товщиною близько 100 мкм за відносно малої кількості плазмових імпульсів. Таким чином, використання сплавів, що містять в своїй структурі евтектичну складову (високо-

хромисті чавуни, швидкоріжучі сталі, мультикомпонентні сплави, тощо) в якості катоду ЕАПП представляється перспективним з огляду на їх пониженою температуру плавлення та здатність отримувати зносостійкі покриття з високою кількістю твердих фаз (карбідів, боридів, тощо).

Комбінуючи матеріал катоду, можна формувати шарувату градієнтну структуру, яка поєднує бар'єрні шари різного функціонального призначення та має здатність перерозподіляти напруги в покритті при навантаженні. Зокрема, в умовах ударних навантажень наявність пластичного шару під зносостійким крихким шаром може перешкоджати розтріскуванню та відшаруванню покриття. В даній роботі підвищення функціональних можливостей покриття реалізується чередування шарів, багатих на хром і вольфрам: шари А і С (збагачені на хром) можуть захищати від корозії в окислювальних середовищах, тоді як шар В (багатий на W) має найвищу мікротвердість внаслідок присутності карбідів M_6C , більш твердих за M_7C_3 . Шарувата структура має міцне металургійне зчеплення з основою через перехідний дрібнокристалічний шар, який формується при оплавленні поверхні першим плазмовим імпульсом.

5.2.4 Зносостійкість моно- та багат шарових покриттів

Було досліджено абразивну зносостійкість шаруватих імпульсно-плазмових покриттів, нанесених на чавун 270X15Г2НМФТ за 8-10 імпульсів із використанням катодів 230X28Г3 та P18 [194]. Нанесення виконували за наступними схемами: варіант № 1 (10 імпульсів P18); варіант № 2 (10 імпульсів 230X28Г3); варіант № 3 (5 імпульсів 230X28Г3+5 імпульсів P18), варіант № 4 (5 імпульсів P18+5 імпульсів 230X28Г3); варіант № 5 (2 імпульса 230X28Г3 + 2 імпульса P18 + 2 імпульса 230X28Г3 + 2 імпульса P18). Частину оброблених зразків піддавали постплазмовій термообробці за режимом: витримка при 950 °C впродовж 2 год з охолодженням у маслі. Випробування на абразивне зношування проводили за схемою «Three-Body Abrasion», описаною в розділі 2; результати представлені на рис. 5.25.

З рис. 5.25, а, в випливає, що для всіх режимів ПЮ (як до, так і після постобробки) максимальний знос був зафіксований після перших 5-10 хвилин випро-

бувань, після чого він різко знижувався. Такий характер кривої зносу пояснюється наявністю значної технологічної шорсткості на поверхні зразків, викликаної нерівномірністю розподілу мікрокрапель матеріалу катоду. Впродовж перших циклів випробувань відбувається припрацювання поверхні із зрізанням виступів і згладжуванням рельєфу, що супроводжується підвищеною втратою маси покриття. Після завершення припрацювання та формування робочого рельєфу знос стабілізується, після чого його величина визначається тільки властивостями покриття. Порівняння кумулятивних кривих зносу показує, що в стані ІПО найменший сумарний знос (0,034 г) мало шарувате покриття, нанесене за варіантом № 5. Для інших варіантів нанесення покриття сумарний знос мав близькі значення, варіюючись від 0,039 г (варіант № 2) до 0,041 г (варіант № 4).

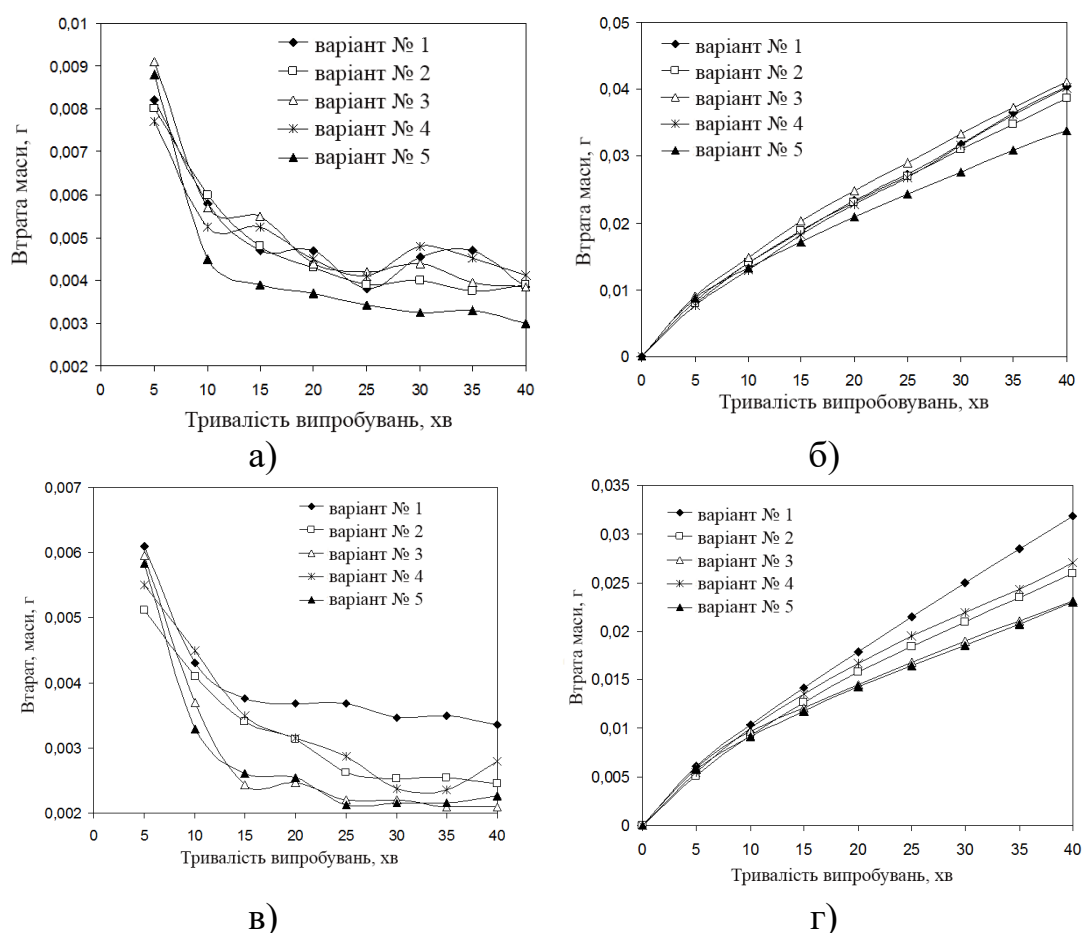


Рис. 5.25. Результати випробувань моно- та багат шарових покриттів (різні варіанти нанесення) на абразивне зношування: зміна втрати маси в часі (а, в); кумулятивні криві зносу (б, г). Зразки після ІПО (а, б), після пост-плазмової термічної обробки (в, г)

Аналіз рис. 5.25, в показує, що за рівнем зносостійкості термооброблені покриття поділяються на три групи, при цьому максимальна різниця в сумарному зносі між групами сягає 39 %. Найменш зносостійким виявилось покриття за варіантом № 1 (10 імпульсів P18), сумарний знос якого склав 0,0318 г. Середній рівень зносостійкості (0,026-0,027 г) продемонстрували покриття за варіантом № 2 та № 4. І, нарешті, самий високий опір зношуванню показали шаруваті покриття за варіантами № 3 та № 5.

Як видно з рис. 5.26, пост-плазмова термічна обробка підвищила зносостійкість усіх досліджених покриттів (рис. 5. 26). Коефіцієнт зниження зносу варіюється від 1,26 (варіант № 1) до 1,77 (варіант № 3). Вплив пост-обробки пов'язаний із 2-3-кратним зростанням мікротвердості покриттів у порівнянні з ППО-станом за рахунок формування Cr-вмісних карбідів M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_3C_2 , або W-вмісних карбідів M_6C і M_2C . У шаруватих покриттях існують перехідні зони, в яких за рахунок взаємної дифузії карбіди є одночасно легованими як хромом, так і вольфрамом. Очевидно, що це позитивно впливає на трибологічні властивості покриттів, оскільки, як показали випробування на знос, краща зносостійкість характерна саме для шаруватих покриттів.

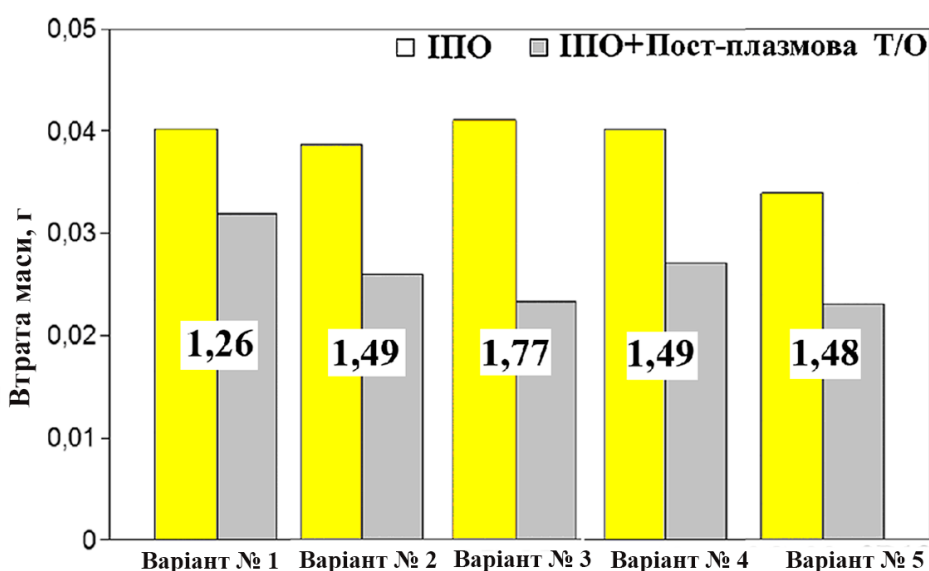


Рис. 5.26. Вплив пост-плазмової термообробки (ППТО) на абразивну зносостійкість моно- та багатошарових покриттів, отриманих за різними варіантами нанесення (числа – значення коефіцієнта зниження зносу)

Найбільш зносостійким є покриття, нанесене по варіанту № 5, що складається із 4 шарів: воно мало мінімальний знос як у ППО-стані, так і після додаткової термічної обробки. Застосування катода зі сталі Р18 для нанесення монопокріттів представляється малоефективним, незважаючи на високий вміст вольфраму: зносостійкість таких покриттів виявляється зниженою у зв'язку із недостатньою кількістю карбідів, що пов'язано із загальним невисоким вмістом вуглецю в сталі Р18 (~0,85 %). Почергове використання катодів дозволяє збагачувати W-вмісні шари хромом і вуглецем за рахунок дифузії цих елементів з шарів, сформованих при нанесенні катодом 230Х28Г3.

Зносостійкість покриття № 2, сформованого катодом 230Х28Г3 порівняли зі зносостійкістю самого матеріалу катода – чавуну 230Х28Г3 в стані гартування [181]. Як впливає з рис. 5.27, а, після стабілізації процесу зношування (починаючи із 20 хв випробувань) чавунне покриття, піддане пост-обробці, та литий чавун 230Х28Г3 демонструють практично однакову зносостійкість, вказуючи на високий рівень трибологічних властивостей чавуну, синтезованого на металевій поверхні імпульсно-плазмовою обробкою.

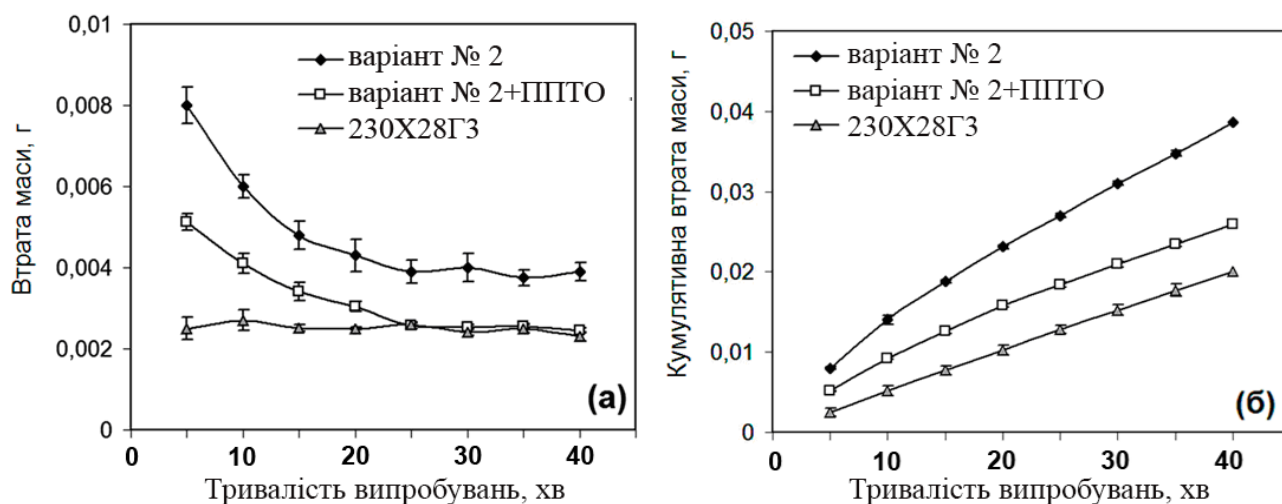


Рис. 5.27. Зміна втрати маси в часі (а) і кумулятивні криві зносу (б) покриття (варіант № 2) у порівнянні із литим чавуном 230Х28Г3 в стані загартування

Представлені дані показують, що імпульсно-плазмова обробка із застосуванням катодів з високолегованих хром/вольфрам-вмісних сплавів у поєднанні з

пост-плазмовим гартуванням забезпечує формування зносостійких (на рівні високохромистих чавунів) покриттів на металевих поверхнях. Їх доцільно використовувати для подовження строку служби деталей машин та механізмів, термін експлуатації яких обмежений мікронним зносом. Крім того, ППО-покриття товщиною до 100 мкм також можуть бути використані для відновлення зношених прецизійних деталей з урахуванням припуску на фінішну механічну обробку. Отже, завдяки технології ППО, високолеговані зносостійкі чавуни можуть використовуватися для нанесення тонких поверхневих покриттів, де інші технології (литво, електродугове наплавлення, тощо) не можуть бути застосовані.

Більш детальні дослідження трибологічних властивостей покриття, отриманого за допомогою катоду 230X28Г3, було виконано при імпульсно-плазмовій обробці сірого чавуну СЧ-35 [195]. Після 10 імпульсів (при $U_0=4$ кВ) на поверхні сірого чавуну утворилося покриття товщиною 210-250 мкм, мікротвердість якого коливалась в межах 620-670 НV. В покритті були виявлені мікротріщини, орієнтовані перпендикулярно до поверхні (рис. 5.28, а). Після нанесення покриття складалось із γ -Fe (84 %), α -Fe та карбідів M_7C_3 і M_3C (див. рис. 5.28, є). Після пост-плазмової термічної обробки (950 °С, 2 год, масло) в приповерхневому шарі виникла градієнтна структура, яка складалась з трьох шарів – А (покриття), В і С (див. рис. 5.28, а). Зона С являла собою основу зразка, мікроструктура якого складалась з графітових пластинок і голчастого мартенситу; її мікротвердість становила 553-710 НV (див. рис. 5.28, б). Близьче до поверхні мартенсит поступово замінювався феритом, утворюючи феритно-мартенситну зону В змінної товщини (190-290 мкм) (див. рис. 5.28, в). В самому покритті (зона А) були виявлені численні карбідні включення розміром ~ 1 мкм у вигляді конгломератів на кшталт розірваної карбідної сітки (див. рис. 5.28, г). Термообробка підвищила мікротвердість покриття до 980-1180 НV (див. рис. 5.28, д). Після пост-плазмової термічної обробки об'ємна частка карбиду M_7C_3 в покритті зросла до 48,2 %, а кількість аустеніту в металевій матриці знизилась до 4 % (див. рис. 5.28, є).

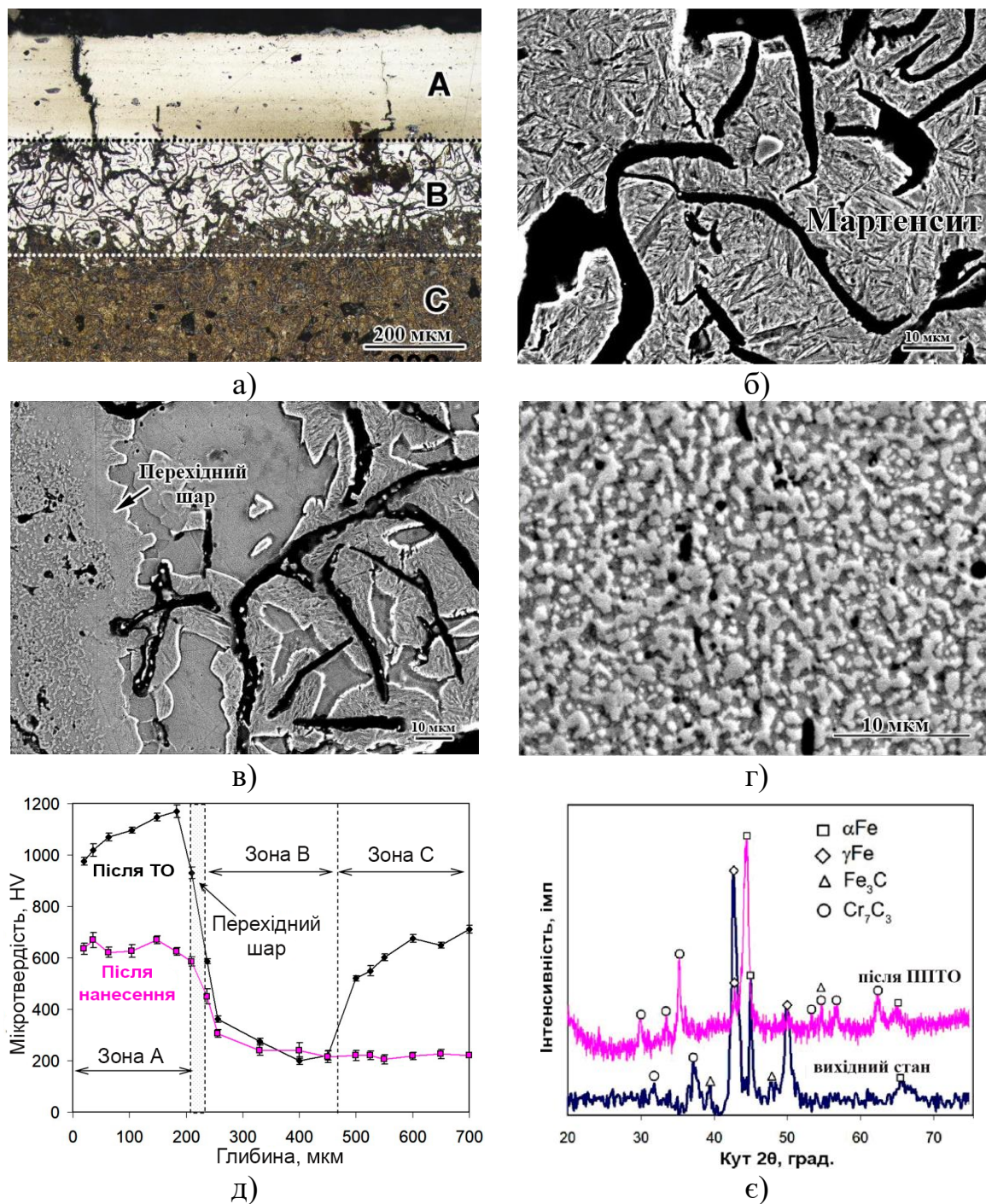


Рис. 5.28. Покриття на чавуні СЧ-35 та структурні зони після ПІТО (а), мартенсит та графіт в зоні С (б); феритно-мартенситна структура в зоні В (в); карбіди в зоні А (г), розподіл мікротвердості по перетину покриття (д), дифрактограми покриття (е)

На рис. 5.29 представлені результати дослідження трибологічних властивостей покриття. Загальна втрата маси при абразивному зношуванні термічно обробленого покриття (0,016 г) була в 2,7 рази нижчою від втрати маси ферито-

графітної основи чавуну. Порівняння втрати маси на ділянці стабільного зношення (між другим та десятим циклами) показало, що перевага покриття була ще більшою – втрата маси знизилась у 3,2 рази (див. рис. 5.29, а). На зношеній поверхні покриття виявляло замкнуту сітку тріщин з «комірками» діаметром 0,5-1,0 мм (див. рис. 5.29, б). Усередині «комірок» поверхня була вигладженою (див. рис. 5.29, б) із низькою шорсткістю ($R_a=0,64$ мкм і $R_z=2,18$ мкм) (див. рис. 5.29, г). На відміну від цього, зношена поверхня підложки (феррит+графіт) мала глибокі паралельні борозни (див. рис. 5.29, в), демонструючи більш шорсткий профіль ($R_a=4,59$ мкм і $R_z=9,03$ мкм). Зношена поверхня термообробленої підложки (мартенсит+графіт) мала дещо меншу шорсткість ($R_a=3,44$ мкм, $R_z=8,57$ мкм), що відповідає їй більш високій (на 17 %) зносостійкості відносно вихідної структури основи (див. рис.5.29, а).

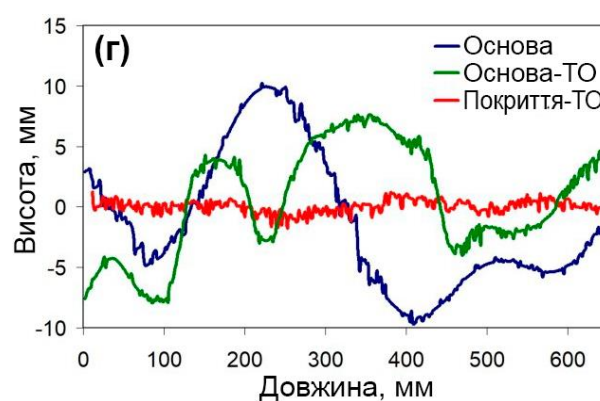
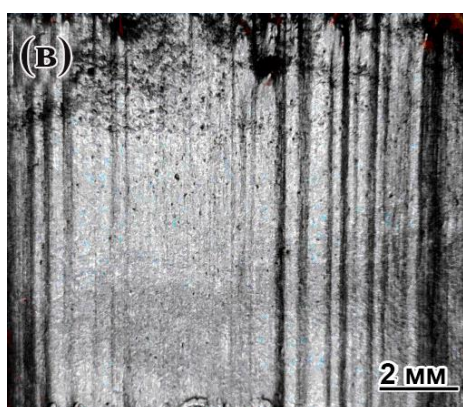
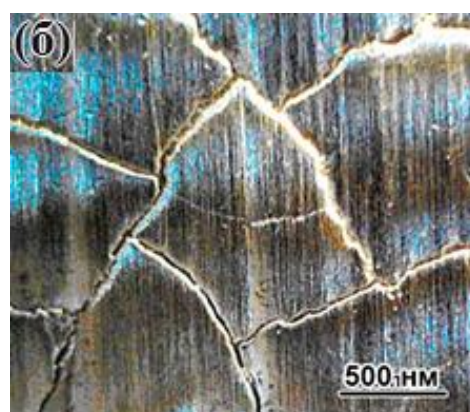
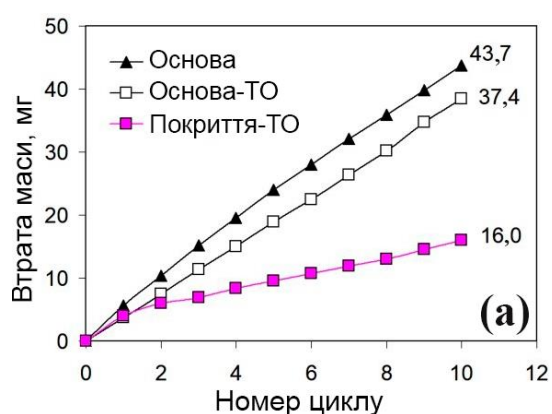


Рис. 5.29. Кумулятивні криві абразивного зносу основи і покриття (а), зношена поверхня покриття (б), зношена поверхня основи (СЧ-35) (в), профіль зношеної поверхні зразків (г) (ТО – термічна обробка)

На рис. 5.30 і 5.31 представлені результати випробувань покриття на зношування в умовах сухого ковзання в контакті з контртілом, виготовленого з різних матеріалів. Опір зношуванню оцінювали за об'ємним зносом, розрахованим на 1 мкм довжини доріжки тертя (значення об'ємного зносу наведені на рис. 5.30, а). Видно, що об'ємний знос підложки зростає пропорційно мікротвердості контртіла: від $87,1 \cdot 10^{-3}$ мкм³ (контртіло – кулька ШХ15) до $98,7 \cdot 10^{-3}$ мкм³ (контртіло – кулька SiC) і до $592,3 \cdot 10^{-3}$ мкм³ – при застосуванні в якості контртіла алмазного конуса. Для покриття виявлено протилежну тенденцію, коли зі збільшенням мікротвердості контртіла його знос зменшився з $48,6 \cdot 10^{-3}$ мкм³ (кулька ШХ15) до $0,49 \cdot 10^{-3}$ мкм³ (алмазний конус). Таким чином, зафіксовано зменшення об'ємного зносу покриття був в 1,8 рази, 3,9 рази та 1208,8 рази відносно вихідної структури чавуну СЧ-35 при терті по сталі ШХ15, SiC та алмазному конусу, відповідно. Коефіцієнт тертя (μ) пари «СЧ-35/ШХ15» характеризувався вираженою нестабільністю з ділянками зростання до 0,50-0,55 та різкого зниження до 0,07-0,10 (див. рис. 5.30, б). Коефіцієнт μ пари «покриття/ШХ15» був стабільним та мав вищий середній рівень ($\sim 0,81$) при досить великому розкиді значень (0,62-1,00). Таке ж співвідношення значень μ між СЧ-35 та покриттям було характерно й для ковзання по SiC, при цьому рівень μ в цілому знизився, а його коливання зменшились (див. рис. 5.30, в). Ковзання по алмазному конусу призвело до найнижчого рівня μ як для СЧ-35, так і для покриття (див. рис. 5.30, г).

Доріжки тертя на зношених поверхнях мали різний профіль залежно від дослідженої поверхні та типу контртіла (див. рис. 5.31, а-є). Профілі доріжки зносу після тертя по контртілу ШХ15 показані на рис. 5.31, ж: сліди зношування на покритті були широкими та неглибокими – до 0,5 мкм, а на підложці – глибокі (3 мкм) та більш вузькі (300 мкм). Після тертя в контакті з кулькою SiC (див. рис. 5.31, з) на усіх зразках виникли вузькі канавки різної глибини: ширина/глибина канавки були мінімальними для покриття (~ 100 мкм/ ~ 1 мкм, відповідно) і максимальними – для підложки. Після випробувань в контакті із

алмазним конусом (див. рис. 5.31, і) доріжка тертя на підложці була дуже широкою і глибокою (до 11 мкм). Натомість, на покритті утворилась дуже вузька доріжка малої глибини (~0,015 мкм) (збільшений профіль поперечного перерізу показаний на вставці до рис. 5.31, і). Його відмінністю є сколи, переважно в місцях перетину доріжки з тріщинами (див. рис. 5.31, є, справа). Об'ємний знос на ділянках доріжки тертя без сколів (див. рис. 5.31, є, ліворуч) був дуже низьким ($0,49 \cdot 10^{-3}$ мкм³), а в зонах сколів його величина зросла на два порядки (до $40,3 \cdot 10^{-3}$ мкм³). Таким чином, нанесення високохромового імпульсно-плазмового покриття із пост-плазмовою термообробкою значно покращило зносостійкість сірого чавуну: його абразивна зносостійкість зросла в 3,0-3,2 рази, а зносостійкість при сухому терті ковзанням збільшилась у 1,8-1208,8 рази залежно від матеріалу контртіла. Це сталося за рахунок утворення композитного покриття, що містило ~50 % карбідів хрому.

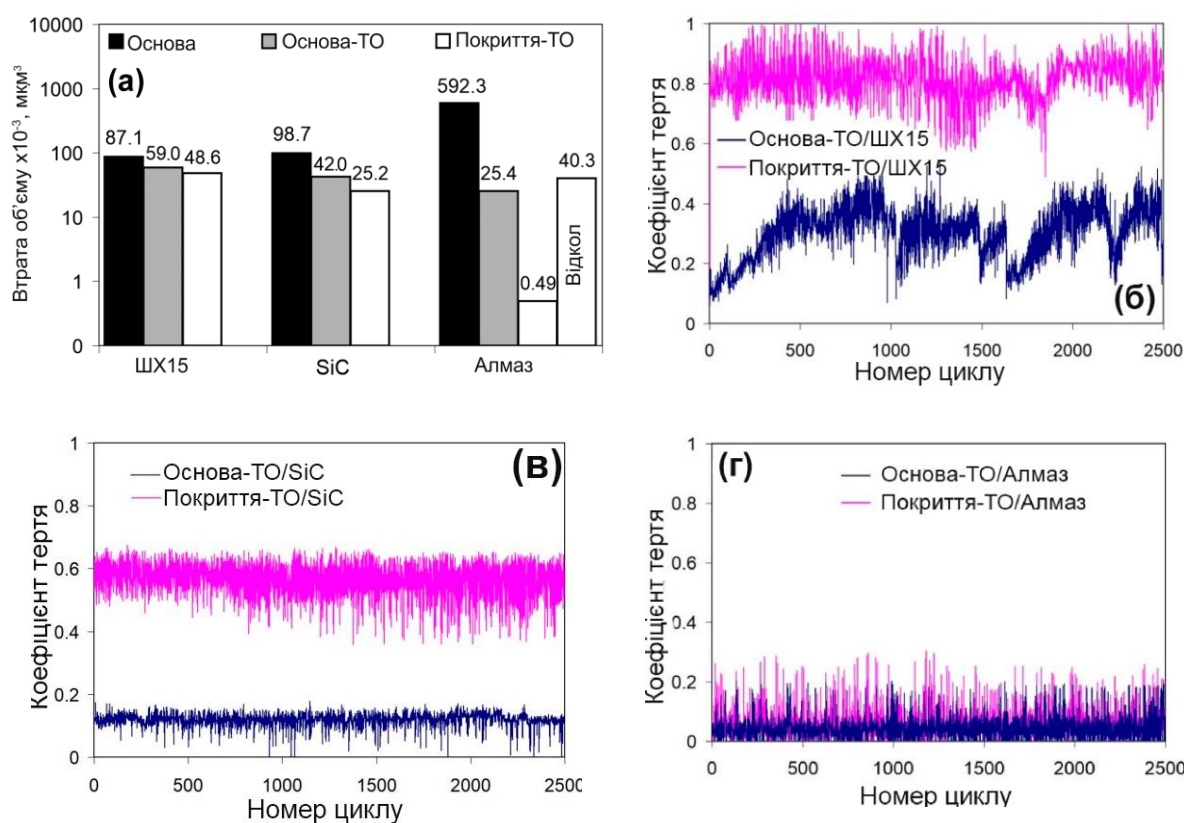


Рис. 5.30. Трибологічні характеристики покриття та основи (СЧ-35) при сухому ковзанні: втрата об'єму (а), зміна коефіцієнту тертя (μ) при терті по ШХ15 (б), по SiC (в) та по алмазному конусу (г) (ТО – термічна обробка)

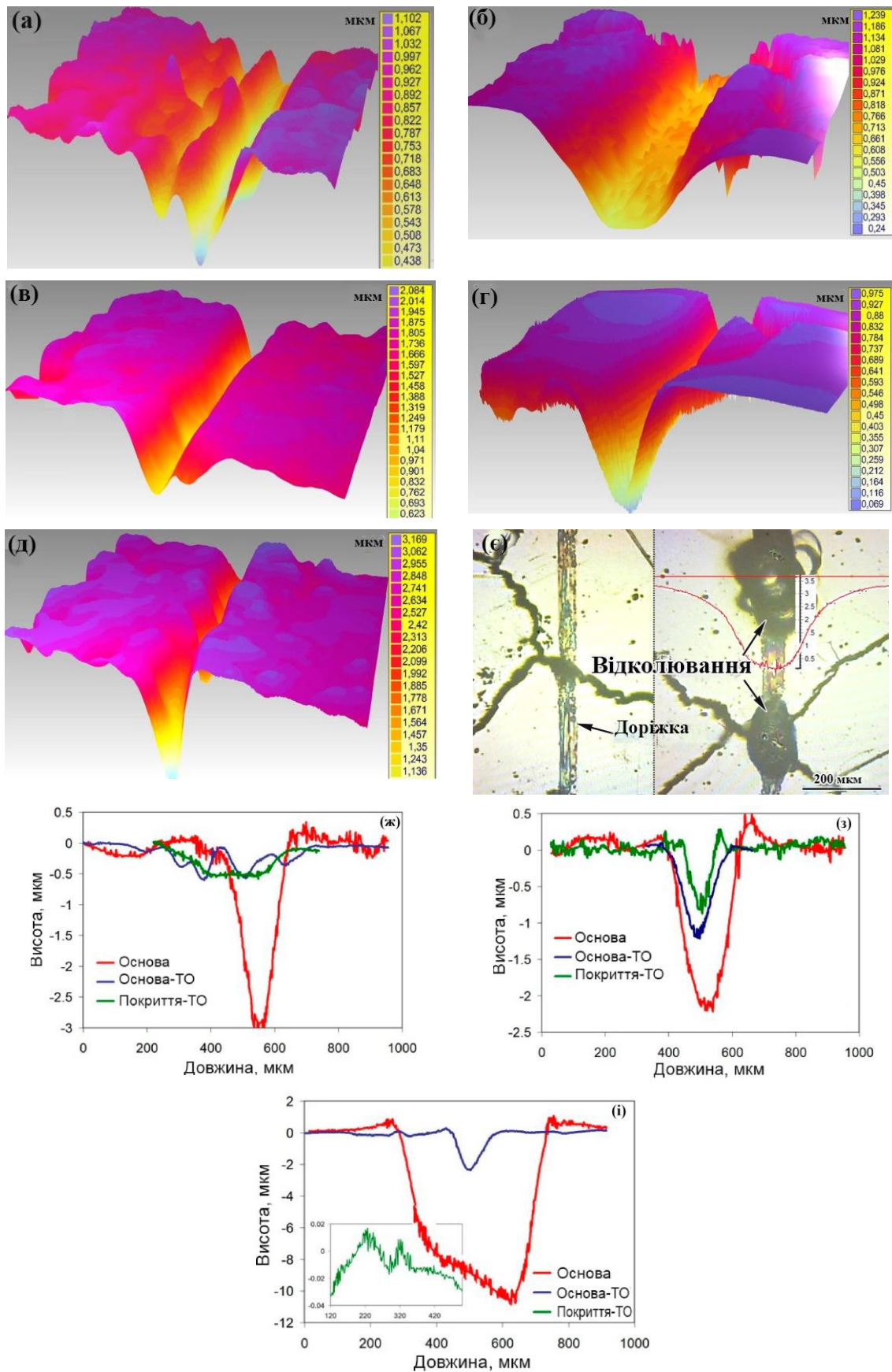


Рис. 5.31. 3D-доріжки тертя на підложці (а, в, д) і покритті (б, г, е) після випробування в контакті із ШХ15 (в, б), SiC (в, г), алмазним конусом (д, е). Профілі доріжок тертя в контакті із ШХ15 (ж), SiC (з), алмазним конусом (і)

Випробування на сухе тертя ковзанням підтвердили покращені антиадгезійні властивості покриття. Сірий чавун мав нижчий коефіцієнт тертя в контакті із ШХ15 та SiC завдяки наявності в структурі графіту, який грав роль твердої змазки. Оскільки покриття не містило графіту, його коефіцієнт μ був у 2,7 рази вищим при терті по сталевій кульці та в 2,0 рази вищим при терті по кульці SiC (порівняно з підложкою). Незважаючи на це, покриття мало більш високу (порівняно з основою) зносостійкість при сухому ковзанні: у 1,8 рази – при терті по ШХ15 та у 3,9 рази – при терті по SiC. Такі результати пояснюються більш високою твердістю покриття (зменшення глибини проникнення контртіла) та низькою адгезією між карбідами покриття та матеріалом контртіла. Характерно, що покриття мало в 3,9 рази вищу зносостійкість в контакті з твердим карбідом кремнію порівняно з тертям по більш м'якій сталевій кульці. Це пояснюється значно меншою адгезією між матрицею покриття (решітки ОЦК, ГЦК) та SiC (ГЦУ), що може бути пов'язано з відмінністю в типах кристалічних решіток. Таке припущення підтверджується більш низьким коефіцієнтом μ ($\sim 0,56$) для пари «покриття/SiC» відносно пари «покриття/сталь» ($\mu = 0,81$). Пара «покриття/алмазний конус» мала дуже низький μ (0,06) і незначні втрати об'єму ($0,49 \cdot 10^{-3}$ мкм³). Таке значення коефіцієнта тертя вказує на мінімальну адгезію, яка виключає зношування за адгезійним механізмом. Внаслідок високої твердості покриття деформація поверхні в контакті з алмазним конусом відбувалась в основному у пружній області, мінімізуючи проникнення контртіла у поверхню. Імовірно, процес зношування при терті алмазного конуса по покриттю відбувався тільки через трибохімічну взаємодію з відшаруванням оксидних мікролуток, що супроводжувалося дуже низькою швидкістю зношування.

Високохромисте покриття продемонструвало високу тенденцію до розтріскування під час імпульсно-плазмового нанесення (такі ж тріщини спостерігались і в покритті, нанесеному катодом P18). Злиття тріщин призвело до утворення замкнутої мережі тріщин, яка покривала всю поверхню покриття (див. рис. 5.29, б). Ймовірною причиною розтріскування є розтягуючі напруження, викликані тепловою деформацією (ε) при охолодженні від температури солідуса

(T_{sol}) до кімнатної температури (RT):

$$\sigma = \frac{\varepsilon \cdot E}{(1-\nu)}, \quad (5.24)$$

де E – модуль Юнга,

ν – коефіцієнт Пуассона.

Загальна деформація ε складається з теплового скорочення (ε_T) і лінійного ефекту фазового перетворення (ε_ϕ):

$$\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_\phi. \quad (5.25)$$

Складові рівняння (5.25) знаходяться як:

$$\varepsilon_T = \alpha_A (T_{sol} - Ms) + \alpha_A f_A (Ms - RT) + \alpha_M f_M (Ms - RT), \quad (5.26)$$

$$\varepsilon_\phi = \frac{f_M \cdot \Delta V_{A \rightarrow M}}{3}, \quad (5.27)$$

де α_A та α_M – коефіцієнти лінійного теплового розширення аустеніту та мартенситу, відповідно;

f_A та f_M – об'ємні частки аустеніту та мартенситу, відповідно;

Ms – початкова температура мартенситного перетворення;

ΔV – об'ємний ефект перетворення «Аустеніт→Мартенсит».

Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу, матриця нанесеного покриття містила 84 % аустеніту та 16 % α -фази. Якщо α -Fe являє собою мартенсит, то температуру Ms можна знайти з рівняння Койстінена-Марбургера [166]:

$$f_M = 1 - \exp(-a_m \cdot (M_s - TQ)), \quad (5.28)$$

де a_m – коефіцієнт підгонки (0,008 для сплаву Fe-1,86 % C [196]);

TQ – температура гартування (20 °C).

При $f_M=16$ % температура M_s становить 42 °C. Напруження розраховували за рівняннями (5.24)-(5.27), прийнявши: $T_{sol} = 1320$ °C; $E = 200$ ГПа; $\nu = 0,22$; $\alpha_A = 18,6 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹; $\alpha_M = 13,9 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ [158]. Об'ємний ефект перетворення «аустеніт→мартенсит» був отриманий з рівняння: $\Delta V_{A \rightarrow M} = 2,5 - 1,08 \cdot (C_\gamma\%)$ [197] за умови вмісту вуглецю в аустеніті ($C_\gamma\%$), що дорівнює 1,50 %. Зрештою, напруження в наплавленому покритті були розраховані як 5832 МПа, що майже на порядок перевищує межу міцності аустеніту на розрив. Ці напруження не були зняті за рахунок пластичної деформації через надшвидке охолодження покриття, отже вони релаксували через утворення тріщин.

Як було показано вище (див. підрозділ 4.2), інший результат був отриманий при імпульсно-плазмовому нанесенні з використанням катода з низьковуглецевої сталі СтЗсп. Завдяки плазмовому збагаченню вуглецем покриття набуло структури високовуглецевого мартенситу (750 HV) і не мало тріщин, характерних для покриття з чавуну 230X28Г3 або Р18. Прийнявши $f_M=90$ %, розраховали приблизну температуру M_s для мартенситного покриття, яка дорівнює 310 °C. З урахуванням $M_s=310$ °C, значення напружень для мартенситного покриття було розраховано за (5.24)-(5.27) як 2524 МПа, що вдвічі нижче, ніж було отримано для покриття 230X28Г3 (з аустенітною матрицею). Зниження напружень відбулося за рахунок компенсації теплового стиснення (напруження розтягування) розширенням решітки, викликаним перетворенням аустеніту на мартенсит (що приводить до виникнення напружень стиснення). Рівень напружень (2524 МПа) порівняли з опором міцності мартенситу, який розраховали за виразом [198]:

$$\sigma_B \text{ (МПа)} = 3,734 \cdot \text{HV} - 99,8. \quad (5.29)$$

Оскільки ця залежність була отримана для діапазону твердості 129-592 HV, то використали екстраполяцію до 750 HV, яка дала значення $\sigma_b = 2701$ МПа, тобто розраховані напруження для мартенситного покриття (2524 МПа) виявились близькими до опору міцності мартенситу, що є недостатнім для утворення тріщин в покритті. Таким чином, аустенітна матриця не є оптимальною для імпульсно-плазмового покриття, оскільки через менший питомий об'єм (щільно-упакована кристалічна решітка) вона сприяє утворенню тріщин. Навпаки, мартенсит має набагато більший питомий об'єм (внаслідок тетрагональності об'ємно центрованої кристалічної решітки), що запобігає утворенню тріщин. Ця обставина має бути врахована при виборі катодного матеріалу для нанесення покриття.

5.3 Нанесення зносостійких покриттів з використанням катодів композитної будови

Як показано вище у розділах 3 та 4, покриття композитного типу «карбіди + металева матриця» можна отримувати на металевій поверхні за допомогою ЕАПП, оснащеного монолітним катодом із високохромистого чавуну або сталі ледебуритного класу. Ці сплави вміщують достатньо високу кількість евтектичних карбідів, що є передумовою для отримання карбідів і в структурі самого покриття. Втім, як показано вище, при використанні таких катодів на поверхні внаслідок надшвидкої кристалізації рідких мікрокрапель утворюється покриття із безкарбідною, переважно аустенітною, структурою. Формування такої структури має такі негативні наслідки, як: а) необхідність проведення об'ємної пост-термічної обробки для виділення карбідів, що може призвести до погіршення структури та властивостей в об'ємі металовиробу, та б) виникнення тріщин у покритті внаслідок виникнення напружень розтягнення, пов'язаних із малим питомим об'ємом решітки аустеніту.

Для усунення названих недоліків було запропоновано інший підхід для виготовлення катодів ЕАПП. Цей підхід полягає в тому, щоб за рахунок раціо-

нального підбору фазово-хімічного складу катоду забезпечити: 1) високу швидкість нарощення покриття (що потребує значної ерозії катоду та інтенсивного плазмового масопереносу матеріалу), 2) відсутність тріщин в покритті, 3) отримання високої (не менше 25 %) об'ємної частки карбідних фаз в покритті без застосування пост-плазмової термообробки. Для досягнення цієї мети матеріал катоду пропонується виготовляти не монолітним, а у вигляді композиту, який являтиме собою механічну суміш карбідних включень (тугоплавкі фази) та металевої зв'язки (легкоплавка фаза). Ці фазові компоненти не повинні утворювати евтектику для запобігання легкого переходу карбідів у рідкий стан при її розплавленні. Режим імпульсно-плазмової обробки, об'ємне співвідношення і різниця в температурі плавлення карбідів і матриці мають забезпечувати розплавлення матриці (для формування достатньої мікрокрапельної фракції) при збереженні основного об'єму карбідів у нерозплавленому стані. Передбачається, що у такому випадку мікрокраплі будуть нести в собі нерозплавлені карбідні частки. Для досягнення високої зносостійкості покриття необхідно застосовувати карбіди перехідних металів IV-VI груп (W, Ti, Nb, Zr, Ta), які мають максимальну (для карбідів) мікротвердість та високу температуру плавлення/випаровування. Ще більш перспективним є використання карбоборидів цих же елементів, оскільки вони мають підвищену (на 10-20 %) відносно карбідів мікротвердість. Катоди можуть бути виготовлені методом порошкової металургії або представляють собою конструкції на кшталт зварювальних електродів (металеве осереддя+обмазка). Нижче описано приклади застосування композитних катодів для отримання імпульсно-плазмових покриттів зі структурою «карбід + металева зв'язка».

5.3.1 Структура і фазовий хімічний склад імпульсно-плазмового покриття, отриманого з використанням твердосплавного катоду

Металокерамічні тверді сплави є широко відомим інструментальним матеріалом. Вони мають композитну будову, складаючись із карбідів W, Ti, Ta, зв'язаних металевою матрицею (Co, Ni-Mo сплав). Тверді сплави широко використовують у вигляді порошків в технології термічного напилення [199], але їх застосування для формування імпульсно-плазмових покриттів залишається не-

дослідженим.

В якості катоду в даній роботі використовували стрижень, виготовлений зі спеченого твердого сплаву WC-TiC-Co марки T15K6, який кріпили до катоду через мідну втулку. Сплав містив 79 % WC, 15 % TiC і 6 % Co (зв'язка). Імпульсно-плазмову обробку проводили при напрузі розряду 4,0 кВ, кількість імпульсів – 10. Покриття наносили на зразки розмірами 10x10x25 мм, виготовленими зі сталі 75Г.

Мікроструктура отриманого покриття зображена на рис. 5.32, а. Як видно, його товщина становила 95-125 мкм. Покриття не містило тріщин та щільно прилягало до модифікованого шару основи, товщиною 33-40 мкм (520-600 HV), який сформувався на поверхні зразку внаслідок обробки першим плазмовим імпульсом. Структурно покриття складалось із матриці та рандомно розподілених в ній включень, об'ємна частка яких становила $15,3 \pm 0,9$ %. Включення мали глобулярну форму та мали «світле» (85 % випадків), або «темне» забарвлення (позначені стрілками на рис. 5.32, а).

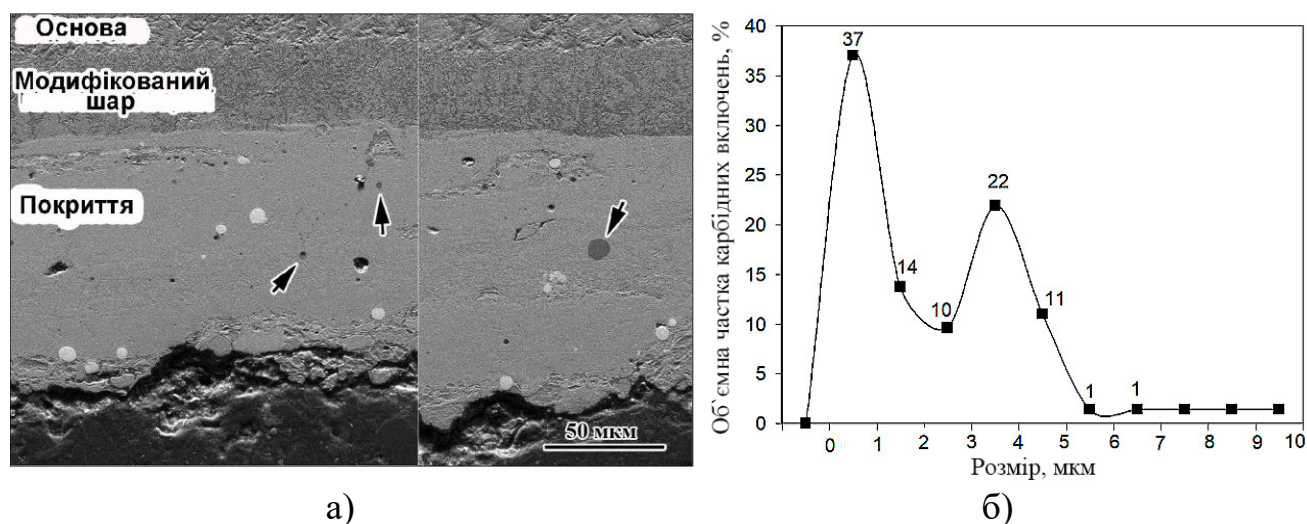


Рис. 5.32. BSE-зображення покриття (а) та розподіл за розміром карбідних включень в покритті (б)

Оскільки зображення подано у BSE-режимі, то світлий колір включень вказував на їх збагачення «важким» елементом (імовірно, вольфрамом, $Z_w=74$), що відповідає карбиду WC. В свою чергу, «темні» включення, збагачені «лег-

кими» елементами (Ti , $Z_{Ti}=22$), були ідентифіковані як карбід TiC . Матриця мала проміжний (сірий) контраст, що вказувало на її збагачення залізом ($Z_{Fe}=26$); в той же час вона була світлішою за підложку (основа), тобто вміщувала елементи, більш важкі за залізо. Розміри карбідів варіювались в досить широкому діапазоні: від 0,1 мкм до 9,1 мкм (див. рис. 5.32, б). Найбільша кількість включень (37 %) відповідала розмірам ≤ 1 мкм. Загальна частка дрібних включень (< 3 мкм) становила 61 %.

Карбіди WC (світлі) більшою частиною мали округлу форму, складаючись із дрібних зерен діаметром 0,1-1,8 мкм (рис. 5.33, а). Деякі з карбідів мали тріщини, які повністю розділяли включення на фрагменти. Мікротвердість світлих включень становила 1561-2310 HV із середнім значенням 1994 ± 240 HV, що відповідає літературним даним для карбіду WC [200]. Крім глобулярних включень, були виявлені карбіди вольфраму у вигляді карбідної сітки, подібної до евтектичних колоній (див. рис. 5.33, б-в), розташовані здебільшого у зовнішньому шарі покриття. Основний об'єм покриття складався із дрібногочастого мартенситу із зерном діаметром 0,5-2,0 мкм, облямованим тонкою карбідною сіткою (див. рис. 5.33, г). Мікротвердість матриці коливалась в діапазоні 412-977 HV з середнім значенням 707 ± 113 HV (60,5 HRC), що відповідає вмісту вуглецю в мартенситі не нижче 0,6 %. Зовнішній шар покриття мав шарувату будову, що відображало характер формування покриття при послідовних плазмових імпульсах.

Фазовий хімічний склад покриття представлено в таблиці 5.5. Світлі включення містили 83 % W та 5,5 % C, що є близьким до стехіометричного складу карбіду WC (93,9 % W та 6,1 % C). Дефіцит вольфраму компенсувався титаном (8,9 %) та іншими елементами (Co, Cu, Fe). Евтектичні ділянки мали дещо знижений рівень W і Ti (порівняно з WC), натомість в них був підвищений вміст заліза. Матриця, в основному, містила залізо (80,8 %), але концентрація вольфраму та титану в ній була досить високою (5,8 % та 0,9 % відповідно), а в окремих ділянках матриці вміст вольфраму сягав 17-34 %. Також, у матриці було виявлено 2,6 % Cu, що перевищує межу розчинності міді в залізі [171].

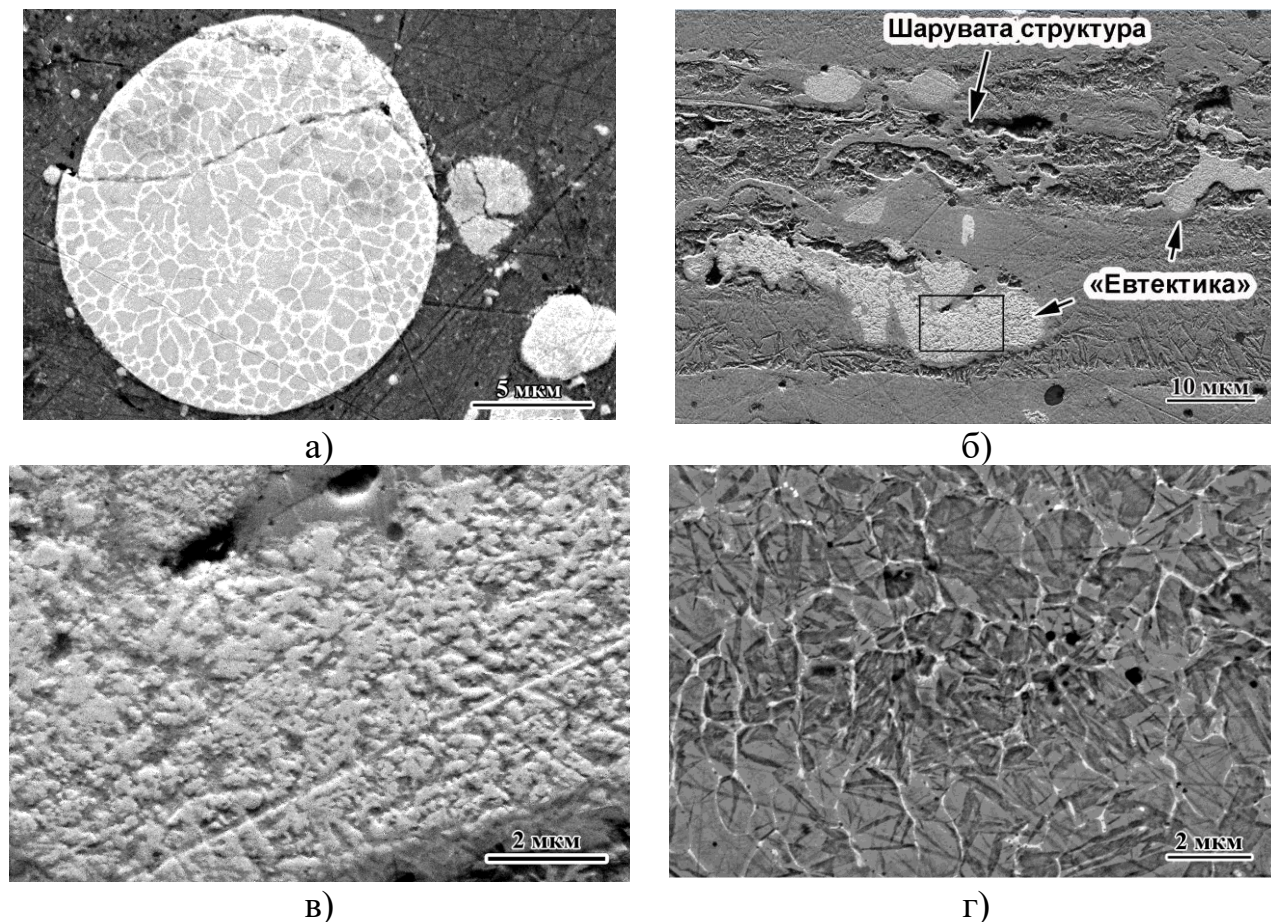


Рис. 5.33. Мікроструктура покриття: карбід WC (а), «евтектичні» ділянки та шарувата структура (б), збільшене зображення «евтектики» (позначене прямокутником на рис. 5.33,б) (в), карбідна сітка по межах зерен (г)

Таблиця 5.5

Хімічний склад фазових компонентів покриття (мас.%)

Фаза	C	W	Ti	Co	Cu	Fe
Матриця	8,34±5,9	5,82±0,5	0,95±0,1	0,53±0,2	2,60±0,4	80,77±9,3
«Евтектика»	4,23±0,7	78,67±10,4	7,66±0,9	0,16±0,05	0,37±0,1	16,58±11,5
WC	5,54±0,4	83,02±2,1	8,85±1,6	1,10±0,6	0,60±0,2	0,83±0,2

Як видно з розподілу елементів в покритті (рис. 5.34, б) вольфрам, в основному, був зосереджений у карбідах, хоча було виявлено його підвищену концентрацію (5,5 %) у внутрішньому шарі покриття, що прилягав до основи. На відміну

від цього, зовнішній шар був збіднений на вольфрам (0,9 %). Розподіл титану в покритті (див. рис. 5.34, в) майже відповідав розподілу вольфраму. На рис. 5.34, а-в зображено глобулярне включення, обведене пунктирною лінією. Як видно, це включення має більш високий контраст саме у рефлексі титану (див. рис. 5.34, в), аніж вольфраму (див. рис. 5.34, б), тобто воно є карбідом титану із домішками вольфраму. Це підтвердило зроблене на основі аналізу BSE-зображень припущення щодо наявності у покритті карбідів TiC. Як випливає з рис. 5.34, г, карбіди WC і TiC майже не містять заліза.

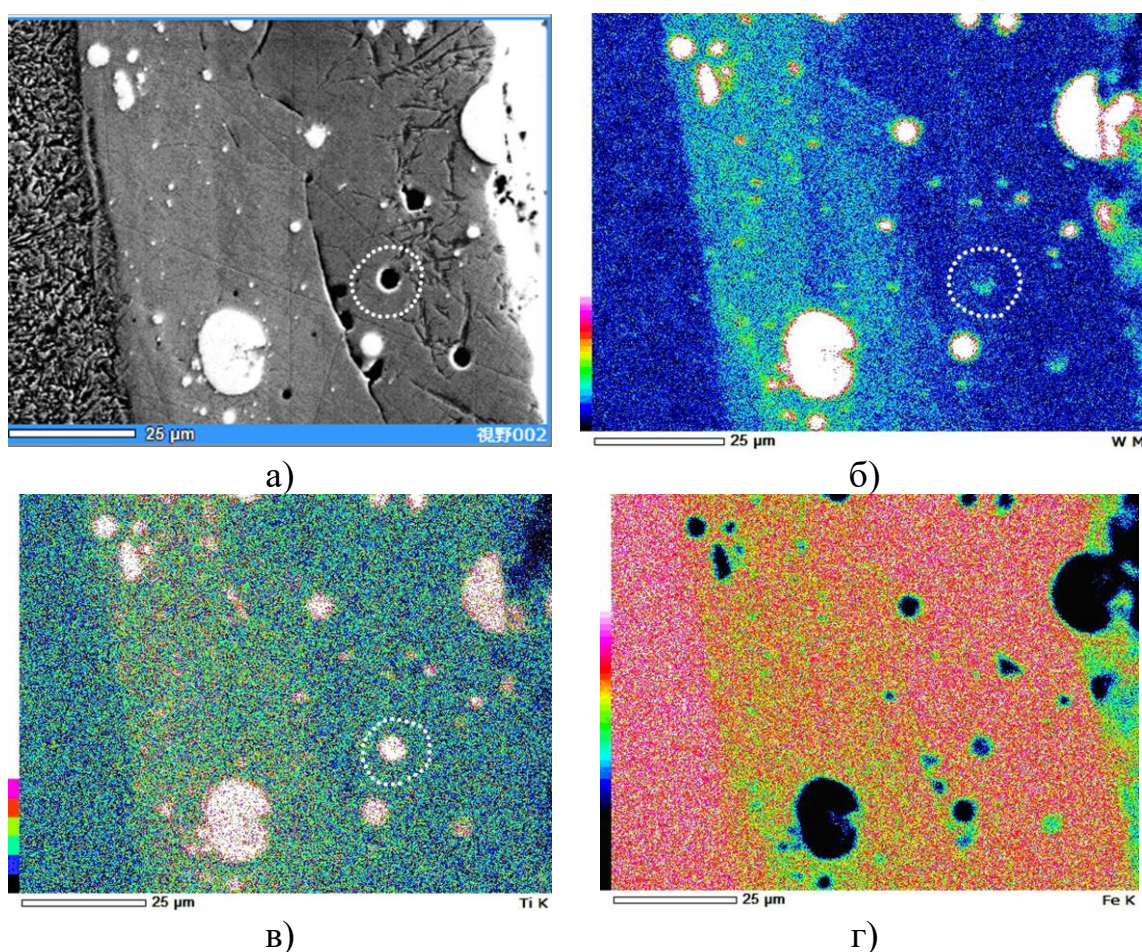


Рис. 5.34. Мікроструктура покриття (а) та відповідний ЕДА-маппінг розподілу W (б), Ti (в), Fe (г)

Представлені результати показали, що ПЮ зі використанням твёрдосплавного катоду забезпечило отримання покриття, яке складалось з мартенситної матриці з відносно невеликою кількістю карбідів. Кутові включення, характерні для

спеченого твердого сплаву, в покритті не спостерігалися; натомість усі карбіди мали майже правильну сферичну форму. Така форма вказувала на те, що відбулося оплавлення граней та виступів карбідів при їх транспортуванні у плазмовому потоці, або вони кристалізувались з розплаву.

На користь останнього припущення свідчить той факт, що всі карбіди одночасно містили вольфрам, титан та кобальт. Це дозволяє зробити висновок, що сферичні карбідні включення не були перенесені плазмовим потоком в твердому стані, натомість вони виділились з рідини під час кристалізації покриття. Можна припустити, що певна частина карбідів WC та TiC, які входили до складу твердого сплаву, під дією розряду сублимувала (разом із Co-зв'язкою) з поверхні катоду, або перейшла в рідку фазу. У такому стані W, Ti та Co були перенесені плазмою на поверхню сталевого зразку, де відбулася конденсація пари та кристалізація мікрокрапель. В місцях, збагачених атомами вольфраму чи титану утворились карбіди WC або TiC. Враховуючи високу швидкість кристалізації, утворення карбідів відбувалось нерівноважно, за участю атомів інших елементів, присутніх у розплаві поблизу зародка карбиду. Тому включення WC і TiC в покритті вміщують домішкові елементи (W, Ti, а також Co, Cu та Fe). В тих ділянках покриття, де концентрація вольфраму була знижена, утворення карбідів WC відбувалось також за евтектичною реакцією. Частина вольфраму і титану залишилась розчиненою в решітці матриці у відносно невеликій кількості.

Термічна усадка матриці при охолодженні призвела до виникнення напружень в карбідних частках, величина яких пропорційна різниці коефіцієнту теплового розширення карбиду ($4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) та аустенітної матриці ($16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [201]. Для випадку охолодження від температури солідус (1400 °C для сталі із 0,6 % C) до кімнатної температури термічні напруження на границі «WC-матриця» можуть сягати 4,53 ГПа (за модуля пружності сталі $E=200$ ГПа). Ця величина приблизно відповідає міцності WC на стиснення (4-8 ГПа [202]), тому такі напруження призводили до руйнування окремих карбідів, особливо тих, що мали великі розміри (див. рис. 5.33, а).

Приймаючи до уваги об'ємні частки та хімічний склад окремих структур-

них складових, загальна концентрація вольфраму в покритті може бути оцінена приблизно в 17 %. Це свідчить про малий внесок матеріалу катоду T15K6 в формування покриття. Більша частина покриття складалася переважно із заліза, крім того, в матриці і карбіді WC було зафіксовано присутність міді. Це дозволяє дійти висновку, що основним джерелом матеріалу покриття був сталевий фланець ЕАПП, який виступав в якості аноду. Мідь також брала участь у формуванні покриття як один з елементів конструкції катоду. Головна причина низької ерозії твёрдосплавного катоду пов'язана із високою температурою плавлення карбідів WC і TiC (2785 °C і 3160 °C, відповідно [202]), що запобігало інтенсивній ерозії катоду. З іншого боку, кобальтова зв'язка (яка сама мала досить високу температуру плавлення – 1495 °C) була присутня в структурі твёрдого сплаву у невеликій кількості (6 %), що робило неможливим легке вивільнення карбідних часток при розплавленні зв'язки. Крім того, при високотемпературному спіканні між більшістю карбідних часток утворився дифузійний зв'язок, що ще більшою мірою ускладнив їх вивільнення з поверхні катоду. Тому матеріальний внесок катоду (твёрдого сплаву) в покриття виявився незначним.

Висока мікротвердість матриці вказує на формування в ній мартенситу, що підтверджується голчастою морфологією структури та високою твердістю, характерною для сталі з підвищеним вмістом вуглецю. У той же час, сталеві елементи електродів ЕАПП були виготовлені з м'якої (низьковуглецевої) сталі. Сталь з високим вмістом вуглецю утворилася в покритті завдяки описаному вище плазмовому збагаченню мікрокрапель аноду атомами вуглецю. Можна припустити, що вуглець був нерівномірно розподілений в матриці покриття, що призвело до появи ділянок залишкового аустеніту в структурі. Широкий діапазон значень мікротвердості матриці (412-977 HV) може бути як раз пов'язаним з різними співвідношеннями мартенситу та залишкового аустеніту в окремих ділянках структури.

Використання твёрдосплавного катоду дало можливість сформувати імпульсно-плазмове покриття з карбідами WC/TiC та мартенситною матрицею без додаткової пост-плазмової термообробки, втім отримана об'ємна частка карбід-

них включень була недостатньою для забезпечення високої зносостійкості покриття. У зв'язку з цим, конструкція катоду ЕАПП потребувала подальшого вдосконалення задля активізації ерозії його матеріалу з обов'язковим перенесенням карбідів у нерозплавленому стані при ППО.

5.3.2 Механізм утворення, мікроструктура та трибологічні властивості композиту «Карбід WC + Бронза», синтезованого на чавунній поверхні імпульсно-плазмовою обробкою

В розвиток ідеї створення композитного катоду ЕАПП, було запропоновано та випробувано порошковий композит «Карбід WC + Бронза», який задовольняє вимозі значної різниці в температурах плавлення компонентів катода, що дає змогу прямого перенесення карбідів у нерозплавленому стані при імпульсно-плазмовій обробці [174]. В якості складових композиту було обрано карбід вольфраму WC і алюмінієва (~5 % Al) бронза. Карбід WC відноситься до тугоплавких з'єднань, температура його плавлення становить 2776 °C, в той час як плавлення Al-бронзи відбувається в інтервалі температур 1067-1072 °C, що в 2,6 рази нижче, ніж у карбиду вольфраму і в 1,5 рази нижче, аніж у кобальтової зв'язки твердого сплаву. Для виготовлення катоду використали порошки WC та алюмінієвої бронзи з розміром частинок менше 30 мкм. Суміш «50% WC + 50% бронзи» виготовили перемішуванням у млині впродовж 4 год. Суміш спікали при 1050 °C з отриманням стрижнів діаметром 5 мм і довжиною 60 мм, які були використані в якості катоду ЕАПП. Нанесення покриття проводили за прийнятою схемою ($U_0 = 4$ кВ, тривалість розряду – 1 мс, кількість імпульсів – 10, відстань від ЕАПП до оброблюваної поверхні – 50 мм). Покриття наносили на зразки розмірами 6 x 12 x 25 (мм), виготовленими із чавуну марки СЧ-35. В результаті ППО на поверхні зразку утворилось покриття товщиною 85-135 мкм (рис. 5.35), яке мало композитну структуру, що складалась з карбідів вольфраму, розподілених у металевій матриці.

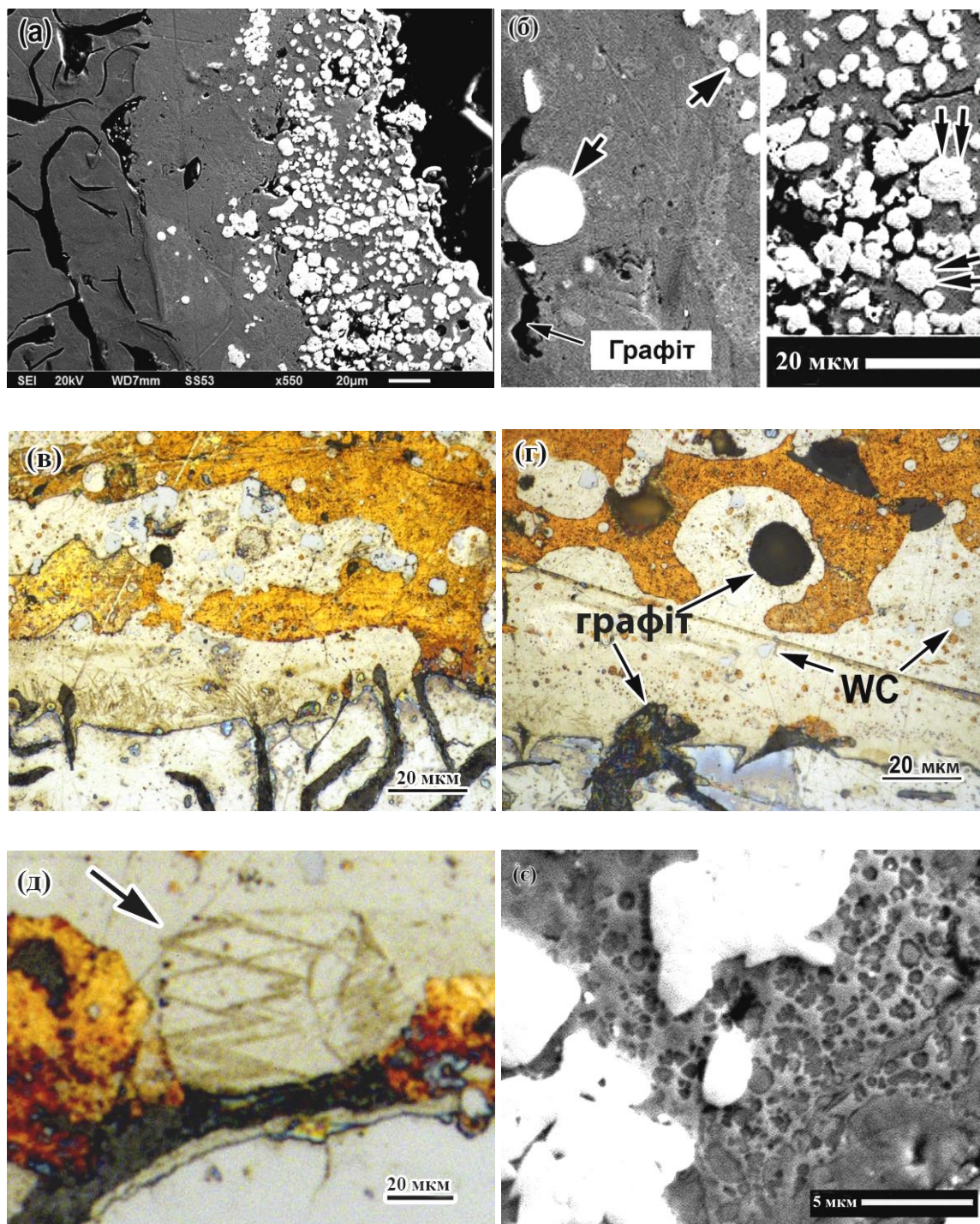


Рис. 5.35. Мікроструктурна імпульсно-плазмового композитного покриття «Карбід WC + Бронза»: загальний вигляд (а); карбіди WC різної форми (б); дуплексна матриця перехідного шару (в); кулястий графіт у перехідному шарі (г); голчастий мартенсит поряд із графітовими пластинами (д), чарункова структура в світло-жовтій області (е)

Середній розмір карбідів WC становив $2,45 \pm 0,19$ мкм, при цьому більша частина карбідів (64 %) мала розмір 1-4 мкм (рис. 5.36, а). Карбідні вклю-

чення були присутні по всій товщині покриття, але здебільшого вони були зосереджені у зовнішньому шарі з об'ємною часткою в межах 28-45 %.

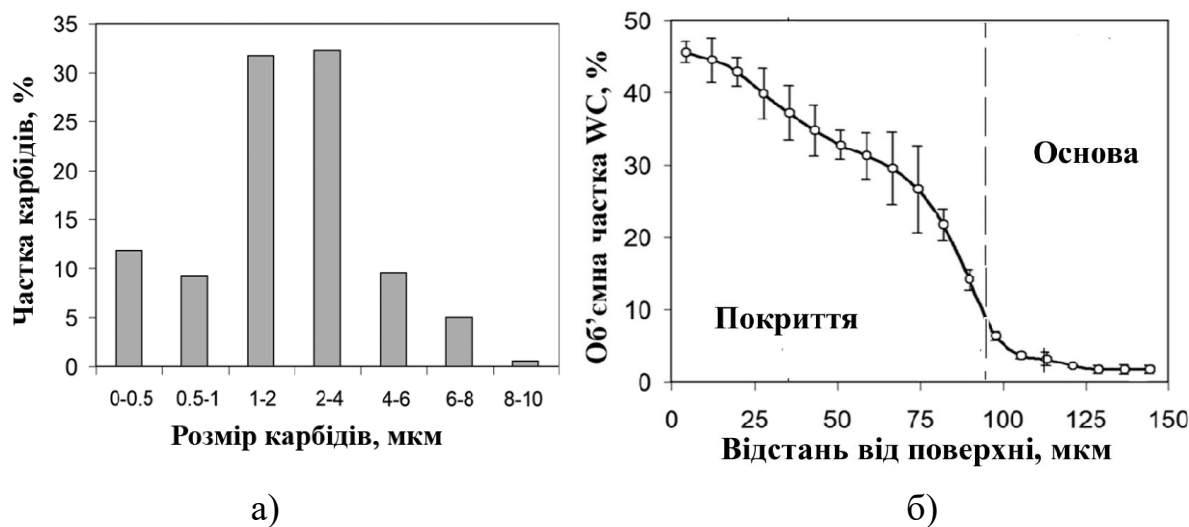


Рис. 5.36. Розподіл карбідів вольфраму за розмірами (а) та розподіл об'ємної частки карбиду по глибині покриття (б)

Біля границі з основою покриття містило перехідну зону шириною ~ 50 мкм із незначною кількістю (< 5 %) карбідів WC. У цій зоні карбіди мали округлу форму (вказані стрілками на рис. 5.35, б), тоді як карбіди у зовнішньому шарі мали переважно кутасту форму (вказані подвійними стрілками). Мікротвердість карбідів варіювалася в межах 1556-2383 HV із середнім значенням 2025 ± 480 HV. Перехідна зона мала дуплексну будову, яка складалася з ділянок світло-жовтого та помаранчевого кольору (див. рис. 5.35, в, г). Світло-жовті ділянки розташовувалися, в основному, вздовж границі «підложка/покриття»; вони містили карбіди округлої форми та невеликі сферичні включення помаранчевого кольору (див. рис. 5.35, г). Світло-жовті ділянки були переважно вільні від пластинчастого графіту, проте на границі з основою вони були сполучені із графітовими включеннями; в цих місцях спостерігався голчастий мартенсит (див. рис. 5.35, д). Крім того, в світло-жовтих ділянках був присутній кулястий графіт (див. рис. 5.35, г). При великому збільшенні було встановлено, що світло-жовті області мають чарункову будову (див. рис. 5.35, є), утворену карбідною сіткою по границях зерен ді-

аметром ≤ 1 мкм.

Мікротвердість світло-жовтих ділянок варіювалась в межах 533-807 HV із середнім значенням 659 ± 22 HV. Ділянки помаранчевої матриці мали досить низьку мікротвердість – 144-172 HV із середнім значенням 150 ± 17 HV, що нижче за твердість фериту в основі (чавуні) (163-223 HV, середнє значення – 201 ± 41 HV). На дифрактограмі покриття виявлено дифракційні піки карбїду вольфраму WC та матричних фаз – γ -фази (ГЦК) та α -Fe (ОЦК) (рис. 5.37). Також був присутній слабкий пік M_3C (200) при $2\theta = 39,9^\circ$. В матриці переважала γ -фаза (80,5 %), внаслідок її збагачення міддю.

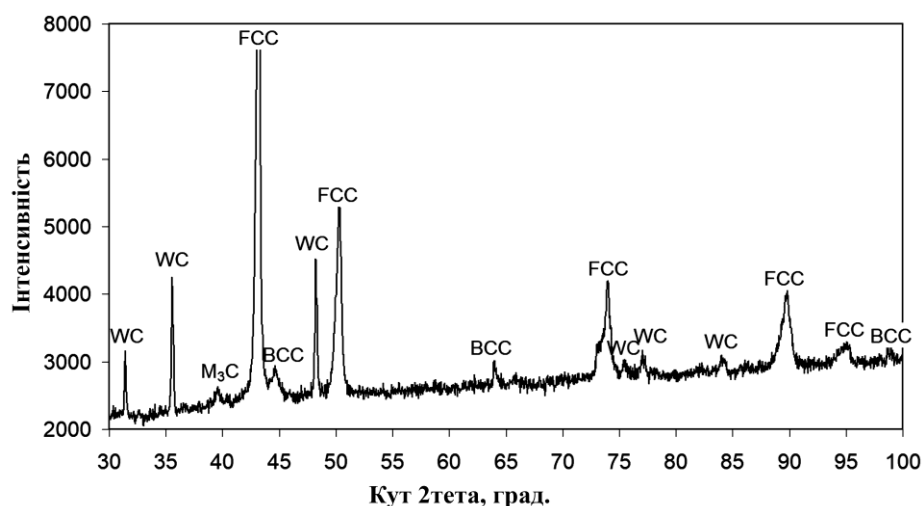


Рис. 5.37. Дифрактограма покриття (CuK_α)

Як видно з рис. 5.38, вуглець був зосереджений у пластинах графіту та карбідах WC. У перехідній зоні, було виявлено збагачені залізом ділянки матриці (позначені на рис. 5.38, в, як А і В). Вони також мали підвищений вміст вольфраму (див. рис. 5.38, г) і знижений вміст міді (хоча в їх межах були присутні дрібні зернисті включення, збагачені на мідь (показано стрілкою на рис. 5.38, д)). Залізо було майже відсутнє за межами перехідної зони, тоді як мідь виявлялася у великих кількостях як у перехідній зоні, так і в покритті (див. рис. 5.38, д). Вольфрам був сконцентрований переважно в карбідах і значно меншою мірою – в багатій на залізо перехідній зоні (див. рис. 5.38, г).

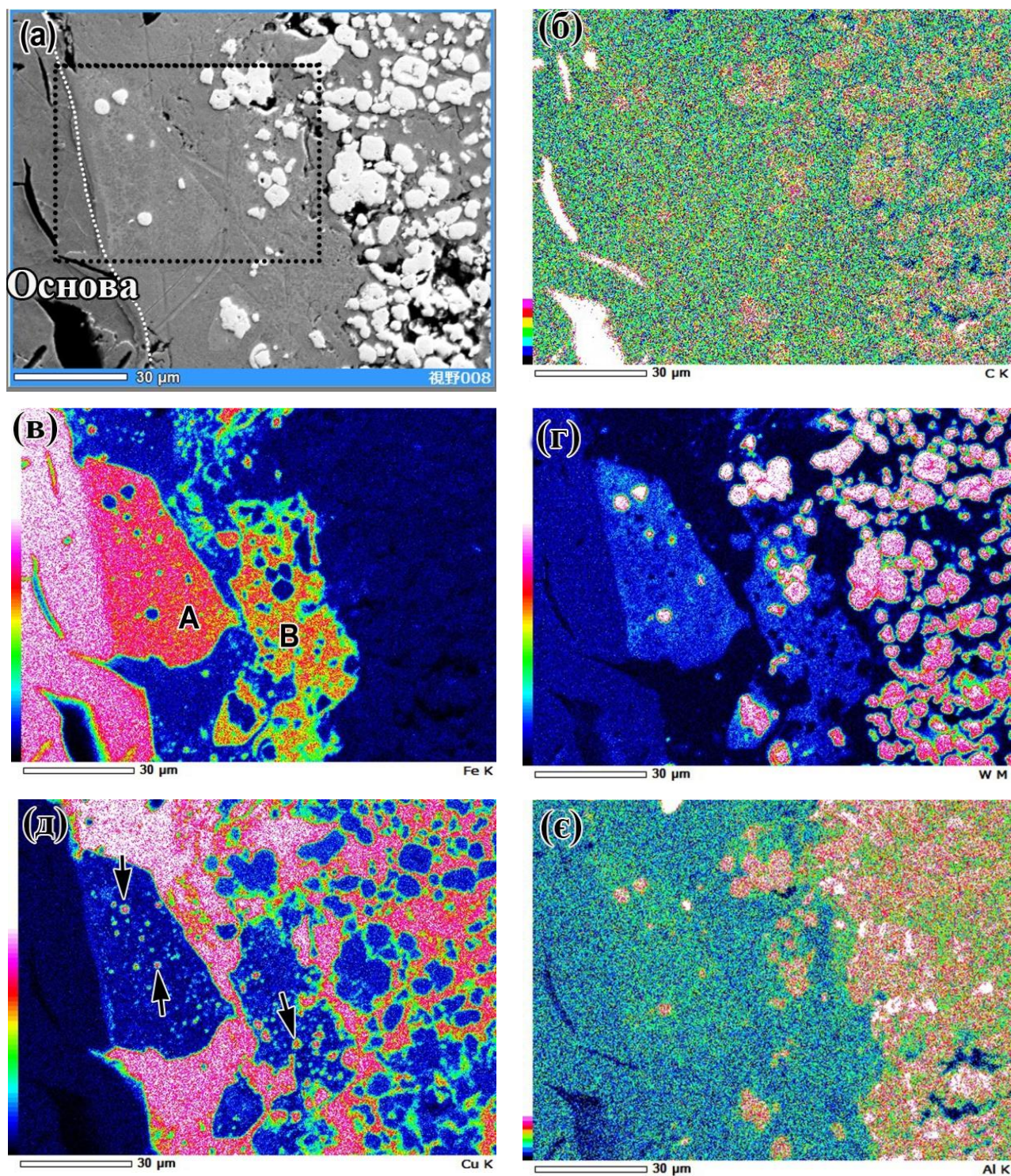


Рис. 5.38. ЕДА-мапи розподілу елементів в покритті «Карбіди WC + Бронза»: мікроструктура (а), розподіл вуглецю (б), заліза (в), міді (г), вольфраму (д), алюмінію (е)

Покриття було випробувано на сухе тертя ковзанням (навантаження – 5 Н; констріло – кулька діаметром 3 мм (ШХ15 або SiC); швидкість ковзання –

7 мм/с; шлях ковзання – 8,75 м). Для порівняння випробували сірий чавун СЧ-35 та технічну мідь. На рисунках 5.39-5.41 зображено доріжки зносу та їх профілі. Як видно з рисунків 5.39, а, в, після зношування в контакт з сталеву кулею на покритті «Карбід WC + Бронза» та на міді утворились напливи з обох боків доріжки, видавлені контртілом під час тертя. Додатковою особливістю доріжки тертя на поверхні міді були досить глибокі (глибиною ~ 3 мкм) розриви між напливом і поверхнею (показано стрілками на рис. 5.39, в). Доріжка зношування сірого чавуну була досить широкою, але неглибокою з малими напливами (див. рис. 5.39, б). Після ковзання в контакт з SiC доріжка тертя на покритті «Карбід WC + Бронза» мала як виступи, так і розриви (рис. 5.40, а), тоді як доріжка на міді мала лише виступи (див. рис. 5.40, в). Профіль зносу для сірого чавуну був близьким до такого від сталеві кулі за меншої ширини доріжки тертя (див. рис. 5.40, б). На рис. 5.41 показано профіль доріжок зносу випробуваних матеріалів.

Характер зносу оцінювали за допомогою таких параметрів: а) ширина доріжки зносу (W), б) максимальна висота профілю (R_{\max}), в) об'єм заглиблення (V_z), г) об'єм напливів (V_n), д) різниця в об'ємі ΔV ($\Delta V = V_z - V_n$). Значення V_z і V_n були знайдені відносно базової лінії, як показано на рис. 5.41, б. Різниця ΔV вказує об'єм металу, видаленого з поверхні зразку під час випробування. Результати представлені на рис. 5.42. З них випливає, що після тертя по сталевій кульці композит «Карбід WC + Бронза» мав найменшу ширину доріжки зносу (377 мкм), тоді як мідний зразок мав найбільше значення W (567 мкм). Максимальна висота профілю також відноситься до мідного зразка (9,6 мкм), а мінімальна – для сірого чавуну (1,1 мкм) (див. рис. 5.42, б). Значення R_{\max} для композиту «Карбід WC + Бронза» (3,7 мкм) було ближче до сірого чавуну, аніж до міді. Відповідно, сірий чавун показав найменший об'єм заглиблення ($5,2 \cdot 10^{-4}$ мкм³), що в 2 рази та у 7 разів нижче аніж у покриття та міді, відповідно (див. рис. 5.42, в). Примітно, що покриття мало у 3,5 рази нижчий об'єм напливів порівняно з міддю ($V_{zCu} = 35,1 \cdot 10^{-4}$ мкм³). Значення V_n для покриття та міді були майже однаковими ($10,5 \cdot 10^{-4}$ мкм³ та $10,2 \cdot 10^{-4}$ мкм³, відповідно), та значно вищими, ніж для сірого чавуну ($1,3 \cdot 10^{-4}$ мкм³) (див. рис. 5.42, г).

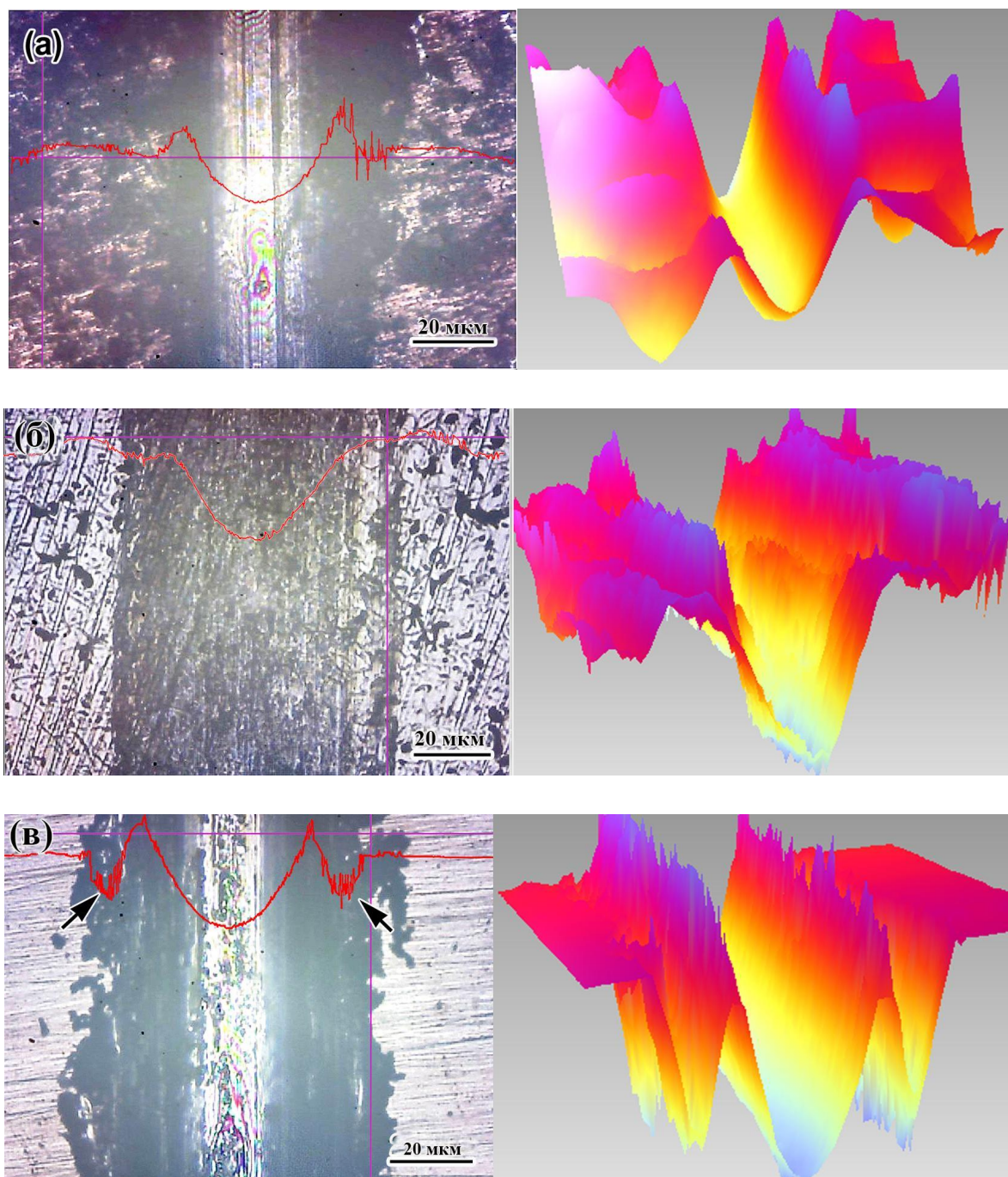


Рис. 5.39. Доріжки тертя після випробувань в контактi із ШХ15: покриття «Карбiди WC + Бронза» (а), сiрий чавун (б), мiдь (в)

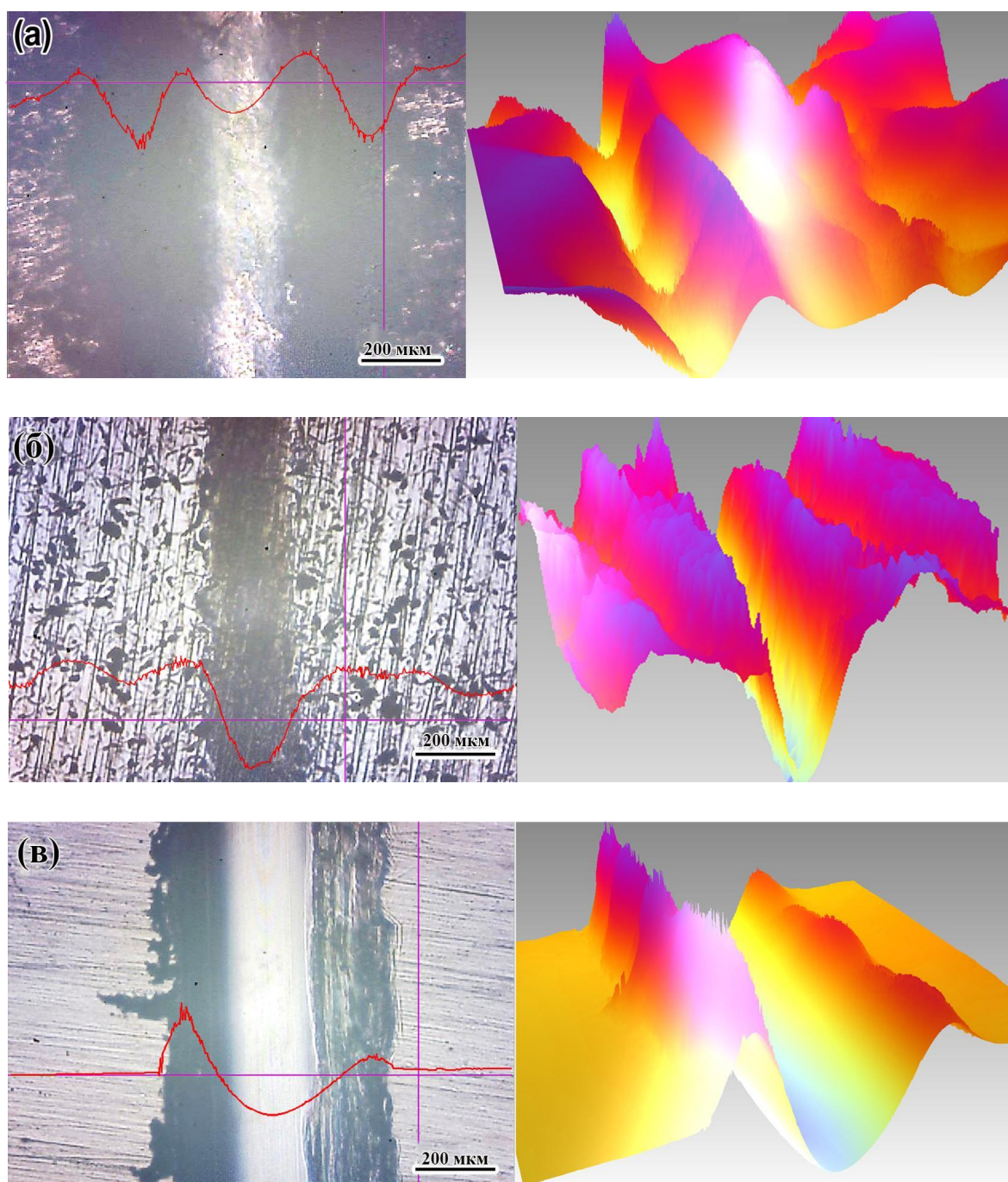


Рис. 5.40. Доріжки тертя після випробувань в контакті із SiC: покриття «Карбіди WC + Бронза» (а), сірий чавун (б), мідь (в)

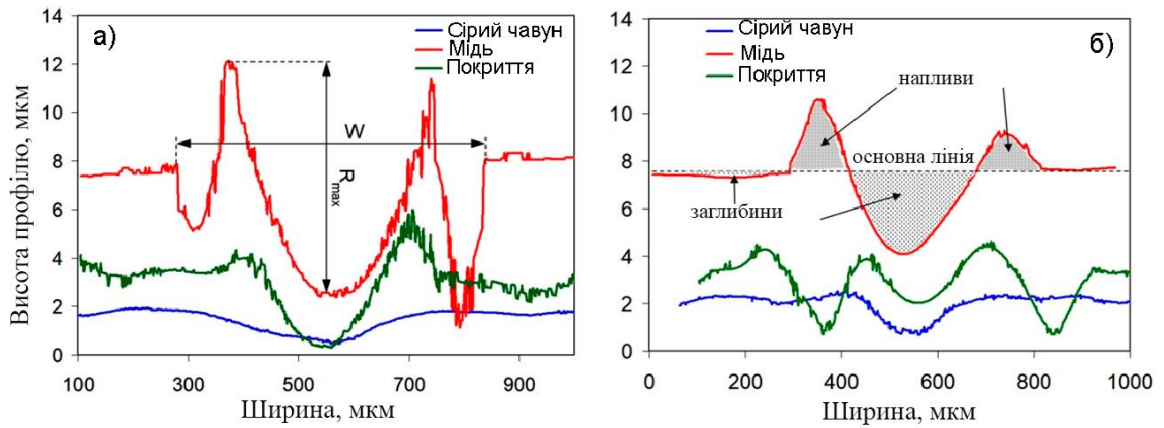


Рис. 5.41. Профілі доріжок зносу після ковзання по ШХ15 (а) та SiC (б)

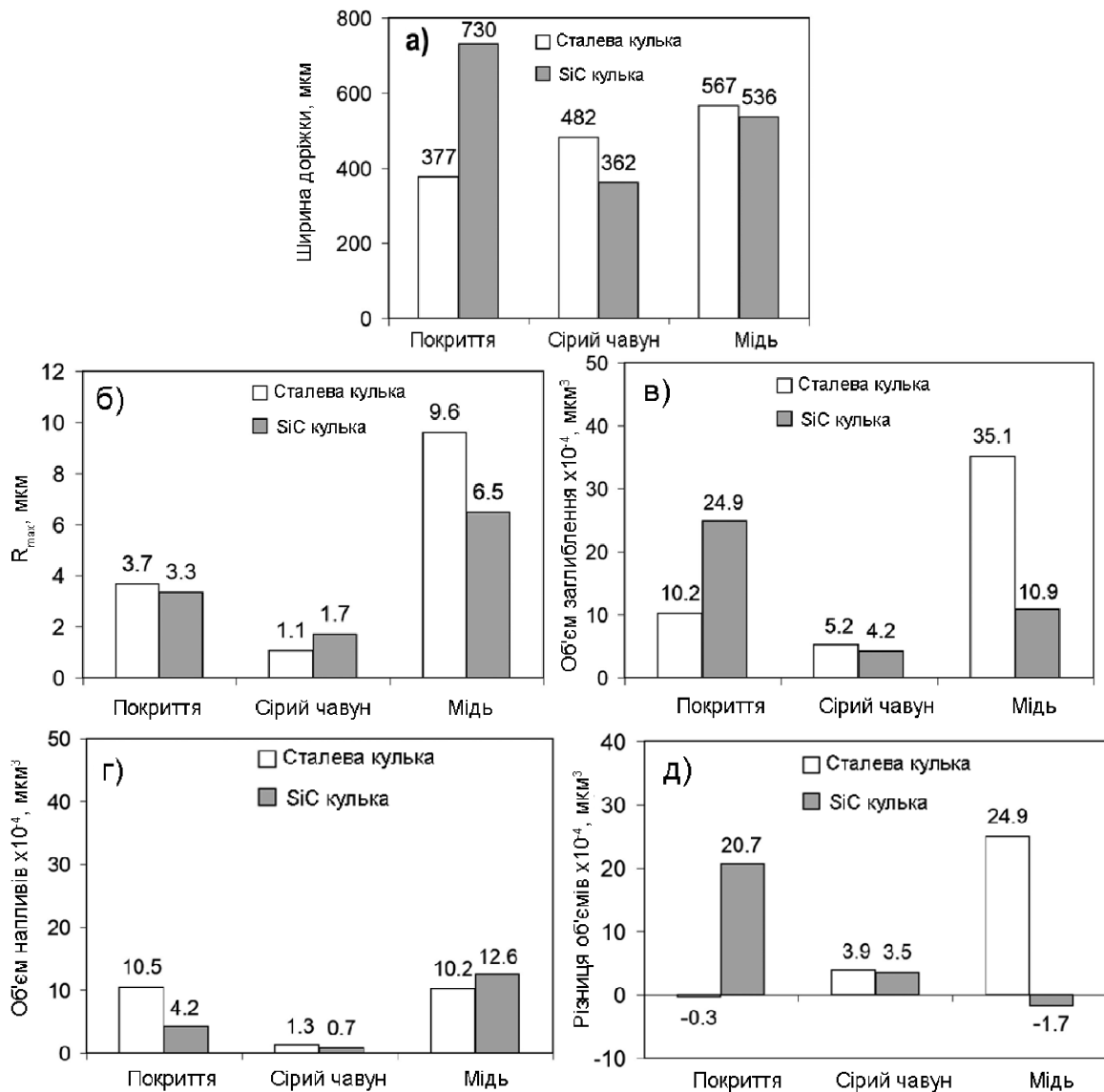


Рис. 5.42. Результати випробувань на зношування покриття «Карбіди WC + Бронза», чавуну СЧ-35 та міді: ширина доріжки тертя (а); максимальна різниця висоти рельєфу (б); об'єм заглиблення (в); об'єм напливів (г); різниця в об'ємі (д)

Значення Δ було близьким до нуля для покриття (див. рис. 5.42, є); це означає, що знос супроводжувався лише видавлюванням металу з канавки у напливи без помітних втрат матеріалу. На відміну від цього, сірий чавун та мідь мали позитивні значення ΔV , що відображає видалення металу з поверхні при зношуванні. Для міді $\Delta V = 24,9 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}^3$, що становить 71 % від об'єму заглиблення, тобто більша частина видавленого металу була втрачена у вигляді продуктів зношування.

Зношування в контактi із кулькою SiC змінило характер зносу композитного покриття «карбід WC + бронза». Ширина доріжки тертя значно збільшилась, перевищивши майже вдвічі ширину доріжки від сталеві кульки. Це сталося за рахунок утворення двох широких (200-220 мкм) борозен по обидва боки основної колії зносу. Варто зазначити, що мідний зразок не мав таких розривів, а ширина його доріжки тертя була близькою до випадку тертя по сталевій кульці. Збільшення ширини доріжки для покриття подвоїло об'єм заглиблення в порівнянні із сталеві кулькою. Натомість, значення V_3 для міді зменшилося втричі, що призвело до різкої зміни в ранжуванні сплавів за зносостійкістю (ΔV): в контактi з кулькою SiC саме композит «Карбід WC + Бронза» продемонстрував найвищу різницю об'єму ($20,7 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}^3$), тобто найнижчу зносостійкість. У цих умовах випробування ΔV для міді була близькою до нуля, що означає відсутність втрати матеріалу. Показники зношування для сірого чавуну було таким же, як і для випробувань в контактi зі сталеві кулькою, що показує стабільність зносу сірого чавуну незалежно від матеріалу контртіла.

Використовуючи модель масопереносу матеріалу катода ЕАПП, представлену у підрозділі 5.1, було чисельно досліджено процес формування композитного покриття «Карбід WC + Бронза» при імпульсно-плазмовому нанесенні (рис. 5.43). Припускаючи, що в катоді при розряді розплавляється лише бронзова матриця, то теплофізичні константи для розрахунку були взяті саме для Al-бронзи: $\rho_{Br} = 8200 \text{ кг/м}^3$, $T_{Br} = 1070 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{Br} = 380 \text{ Дж}\cdot\text{кг/К}$. З їх урахуванням товщина розплавленого шару на поверхні катода склала $\sim 300 \text{ мкм}$, а маса розплавленої бронзи – $\sim 0,1 \text{ г}$. Згідно з [177], розпад струменя рідини діаметром h на краплі може призвести до утворення крапель діаметром близько $1,89h$, отже, з

каналу ЕАПП можуть викидатися краплі діаметром до 550 мкм. Крапля такого розміру може вмістити десятки нерозплавлених карбідів WC, переносючи їх на оброблювану поверхню.

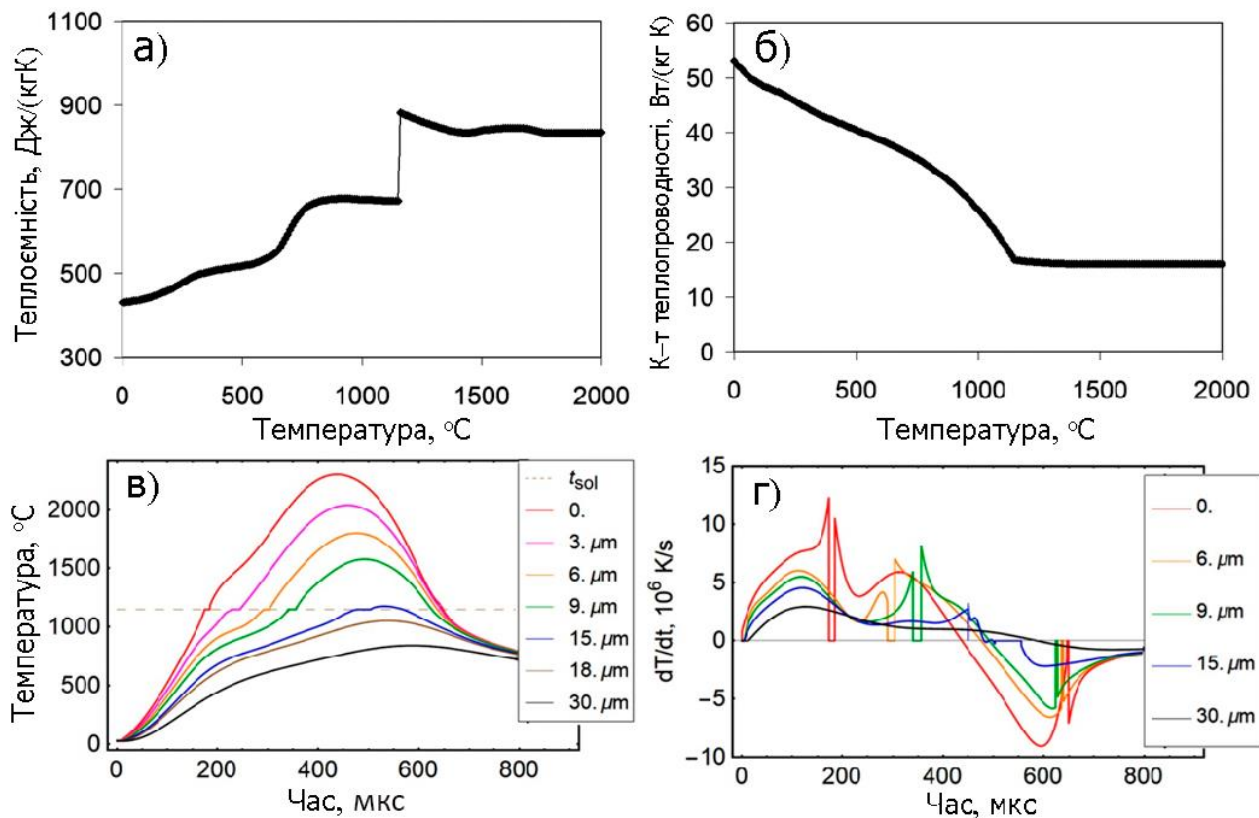


Рис. 5.43. Температурні залежності питомої теплоємності (а) та теплопровідності (б) для сірого чавуну, пошарова зміна температури в СЧ-35 (в), пошарова зміна швидкості нагріву/охолодження в СЧ-35 (г)

Розподіл температури у зразку при нагріванні плазми розраховували, прийнявши $q_o = 1,75 \cdot 10^9$ Вт/м², $\rho_s = 7200$ кг/м³ та $\Lambda = 140$ кДж/кг (значення c_s та λ_s було взято з температурних залежностей для сірого чавуну [203] (див. рис. 5.43, а, б)). Результати розрахунків показані на рис. 5.43, в, г. Як видно з рис. 5.43, в, контакт підложки з потоком плазми викликає нагрів поверхні зі швидкістю, максимум якої сягає $12,3 \cdot 10^6$ К/с після ~ 150 мкс нагріву. Через 440 мкс температура поверхні підвищується до максимуму – 2350 °C, перевищуючи температуру ліквідус і солідус для сірого чавуну (1310 °C і 1147 °C відповідно); в результаті зразок має плавитися на глибину ~ 15 мкм. На цій глибині

температура досягає солідуса через 570 мкс після початку нагрівання, а швидкість нагріву доходить до максимуму ($4,5 \cdot 10^6$ К/с) через ~ 120 мкс. З урахуванням двостадійності викиду плазми з ЕАПП (див. підрозділ 5.1) механізм формування покриття «Карбіди WC + Бронза» можна представити наступним чином (рис. 5.44). В момент розряду, безпосередньо в катодній «плямі» відбувається оплавлення та випаровування матеріалів катоду, які потрапляють до плазми в атомарному вигляді, або у рідкому стані. Перша порція газового потоку плазми, що містить краплі, багаті на атоми W, Cu, C, Al, досягає поверхні сірого чавуну через 0,25-0,67 мс після ініціації дугового розряду, викликаючи розігрів та плавлення чавунного зразку на глибину до 15 мкм (див. рис. 5.44, а). Графітові пластини, присутні в сірому чавуні, здебільшого диссоціюють, насичуючи рідку фазу вуглецем, втім частина пластин не розчиняється повністю, залишаючись у структурі у вигляді кульовидних включень. Завдяки високій кінетичній енергії газовий потік плазми забезпечує гідродинамічне перемішування та фрагментацію рідкого шару підложки, що призводить до виникнення неоднорідної (дуплексної) структури біля границі з нерозплавленою основою (див. рис. 5.44, б).

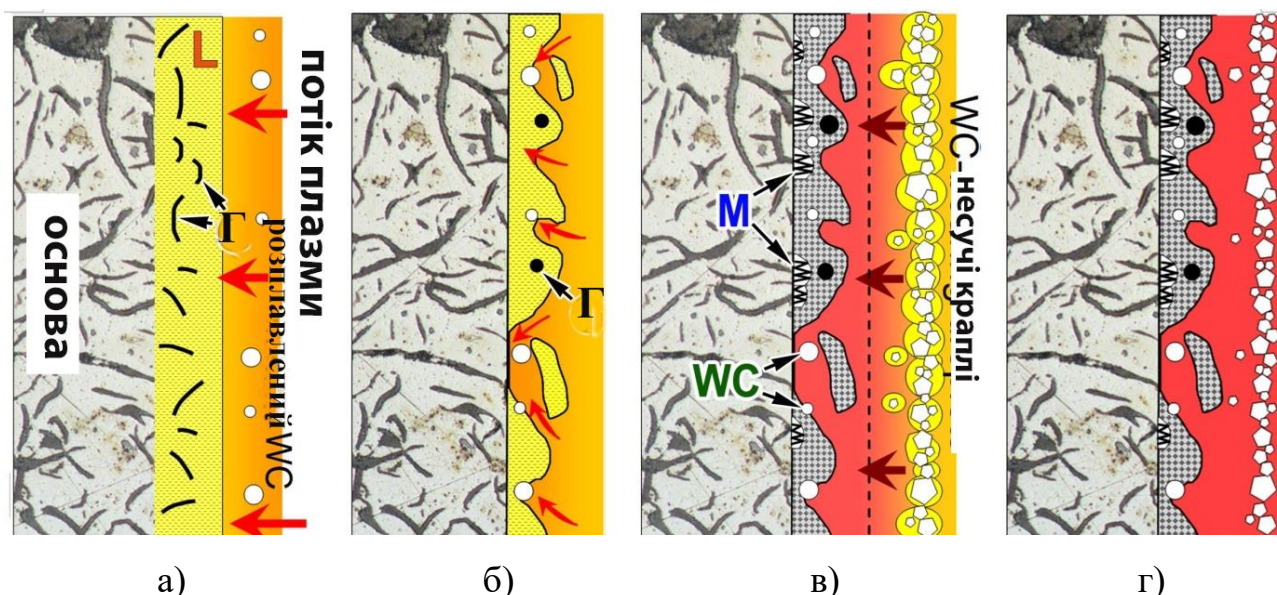


Рис. 5.44. Етапи формування покриття «карбіди WC+ бронза»: плавлення підложки при контакті з потоком плазми (а), гідродинамічне перемішування розплавленого шару (б), осадження крапель WC (в), твердіння покриття (г) (L – рідина, Г – графіт, М – мартенсит, WC – карбід вольфраму)

Нагрівання, викликане плазмою, швидко змінюється на охолодження внаслідок відведення тепла всередину зразка. Згідно з рис. 5.43, г швидкість охолодження розплавлених шарів становить від $9,0 \cdot 10^6$ K/c (на поверхні) до $2,2 \cdot 10^6$ K/c (на глибині 15 мм). Надшвидка кристалізація розплавленого шару підложки супроводжується конденсацією плазмового газу на її поверхні. Фрагменти розплавленої підложки кристалізуються у вигляді світло-жовтих ділянок (див. рис. 5.35, в, г), збагачених на залізо (ділянки А та В на рис. 5.38, в). Вміст кремнію в цих ділянках ($\sim 1,5$ %) є близьким до його вмісту в сірому чавуні (2,6 %), що підтверджує їхнє походження з підложки. Багаті на залізо ділянки містять також підвищену кількість вольфраму (10,5 %) і міді (5,5 %), що є результатом взаємодії розплаву з плазмовим потоком, насиченим атомами (іонами) W та Cu. Деякі фрагменти плазмового потоку імпантувались безпосередньо в розплав підложки, утворюючи кулясті включення міді та карбідів WC (див. рис. 5.35, б, г). Сферична форма карбідів WC підтверджує, що вони кристалізувались саме з мікрокрапель, збагачених на вольфрам та вуглець, а не були перенесені у нерозплавленому вигляді.

Розчинення пластин графіту призвело до пересичення вуглецем багатого на залізо розплаву. В результаті, під час кристалізації навколо зерен аустеніту сформувалась карбідна сітка (M_3C), утворюючи коміркову структуру, зображену на рис. 5.35, є (наявність карбиду цементитного типу в покритті була підтверджена рентгеноструктурним дослідженням). У багатих на залізо ділянках, що примикали до нерозчинених пластин графіту, насичення вуглецем було недостатнім для формування цементитної сітки, тому тут утворився високовуглецевий голчастий мартенсит (див. рис. 5.35, д). Наявність цементиту та високовуглецевого мартенситу зумовило досить високу мікротвердість світло-сірих (збагачених на залізо) ділянок структури (533-807 HV). У проміжках між цими ділянками матриці відбулася конденсація, збагаченого на мідь, плазмового потоку з формуванням ділянок бронзи (помаранчевого кольору), які вміщують 83,6 % Cu з домішками Fe, Al, Si та W (наявність заліза та кремнію в цих ділянках пояснюється дифузійним збагаченням при перемішуванні плазмового потоку з розплавом основи). Усі перераховані вище процеси призводять до утворення перехідної зони, що становить пе-

рший етап формування покриття.

Другий етап починається приблизно через 5-25 мс після першого етапу, коли численні мікрокраплі рідкої бронзи, які містять нерозплавлені включення WC, досягають поверхні підложки (див. рис. 5.44, в). У цей момент температура поверхні вже є нижчою за 700 °C (див. рис. 5.43, в), тобто краплі падають на тверду поверхню, підплавляють перехідну зону та кристалізуються на ній, утворюючи міцний металургійний зв'язок з підложкою. Перенесені карбіди WC фіксуються всередині бронзової матриці при її кристалізації (рис. 5.44, г). Описаний вище двоступеневий механізм повторюється під час кожного плазмового імпульсу, забезпечуючи оплавлення попередньо нанесеного шару на глибину ~15 мкм. Це призводить до ущільнення й кращого зчеплення нанесених шарів із деяким закругленням гострих кромek карбідів WC.

За результатами випробування на зношування в контактi із сталевим контртілом композиційне покриття «Карбід WC + Бронза», синтезоване на чавунній поверхні методом імпульсно-плазмового нанесення, показало набагато кращі трибологічні властивості порівняно з технічною міддю. Характерним є те, що зношування композиту відбувалося, в основному, через видавлювання матеріалу з канавки з утворенням бічних навалів майже без видалення матеріалу з поверхні. Це можна пояснити впливом твердих частинок карбиду, які забезпечують зміцнюючий ефект і зменшують адгезію між контактуючими поверхнями. На відміну від цього, мідь демонструвала значні втрати металу з найвищою шорсткістю доріжки зносу (R_{max}) та утворенням тріщин по обидва боки канавки. Можливим поясненням цього є інтенсивне схоплювання міді зі сталеву поверхнею контртіла, що підтверджувалось різкими стрибками коефіцієнту тертя. Подібна хвилеподібна зміна коефіцієнту тертя була характерна й для композиту «Карбід WC + Бронза», хоча в цьому випадку піки μ радше були викликані абразивною взаємодією між карбідами WC та поверхнею сталеву кульки, аніж проявом адгезії. Більше того, тверді включення WC приймали на себе зовнішнє навантаження, захищаючи більш м'яку бронзову матрицю при контактi з поверхнею сталеву кульки.

Зношування в контактi з SiC характеризувалося однаково низьким коефі-

цієнтом тертя для всіх випробуваних матеріалів. Це пояснюється малою адгезією карбиду кремнію до міді та заліза, викликаною суттєвою різницею в типі кристалічної решітки. В контакт з SiC композит «Карбід WC + Бронза» поступався міді за трибологічними характеристиками. Можливим поясненням цього є високий рівень модуля Юнга (388-417 ГПа [204] і твердості (2200-3000 HV [205]) карбиду SiC, що призводить до високої концентрації напружень у контакт з тертя. М'яка мідь реагує на це напруження пластичним перерозподілом металу з канавки до напливів без помітних втрат металу через низьку адгезію SiC/Cu. На відміну від цього, композит «Карбід WC + Бронза» демонструє меншу пластичність, що призводить до розривів в матриці по обох боках від канавки тертя. Концентрація напружень сприяє руйнуванню вздовж границі «WC/матриця», призводячи до викришування карбідів WC із відповідною втратою об'єму. Сірий чавун показав найкращі трибологічні властивості в порівнянні з композитом «Карбід WC + Бронза» та міддю, що пояснюється, в основному, наявністю в його структурі пластинчастого графіту, який забезпечує ефект самозмащування і зменшення сили тертя.

Представлені результати показують, що застосований підхід до конструювання катоду ЕАПП дозволяє наносити композиційне («Карбід+Металева матриця») покриття без проведення пост-плазмової термічної обробки, необхідної для виділення карбідів. Випробування на знос показали, що композит «Карбід WC + Бронза», синтезований методом імпульсно-плазмового нанесення, може успішно конкурувати з мідними сплавами, наприклад, при виготовленні поверхонь електричних контактів, які працюють в умовах тертя ковзанням.

5.3.3 Конструкція катоду, особливості мікроструктури та трибологічні властивості композитного покриття «Карбід WC/TiC + Мартенситна матриця»

Для ефективного захисту від абразивного (ерозійного) зношування покриття повинно мати композитну структуру, в якій роль матриці відіграє тверда металева матриця, здатна міцно утримувати карбідні включення в умовах ріжучого впливу абразивних часток. Таким умовам відповідає сталева матриця зі структу-

рою високовуглецевого мартенситу. Крім того, формування саме мартенситної матриці запобігає утворенню мікротріщин при кристалізації покриття, підвищуючи його надійність в експлуатації. Описане вище покриття на основі бронзи також забезпечує відсутність тріщин завдяки армуючому впливу карбідів вольфраму, які запобігають значній тепловій усадці покриття. Втім, воно не підходить для умов абразивного зношування у зв'язку з низькою твердістю бронзової матриці. Для отримання абразивностійкого покриття із мартенситною матрицею без додаткової термічної обробки необхідно було вдосконалити конструкцію катоду ЕАПП, дотримуючись композиційного принципу поєднання складових частин (фазових компонентів) із великою різницею в температурі плавлення [206].

Для рішення поставленої задачі катод ЕАПП було запропоновано виготовляти у вигляді сталевго стрижня, заповненого сумішшю карбідів IV-VI груп, зв'язаних епоксидною смолою (рис. 5.45). Стрижень має виготовлятися із нелегированої сталі із вмістом вуглецю не вище 0,20 % за співвідношення товщини стінки оболонки до діаметру стрижня $D/h=0,15-0,25$.

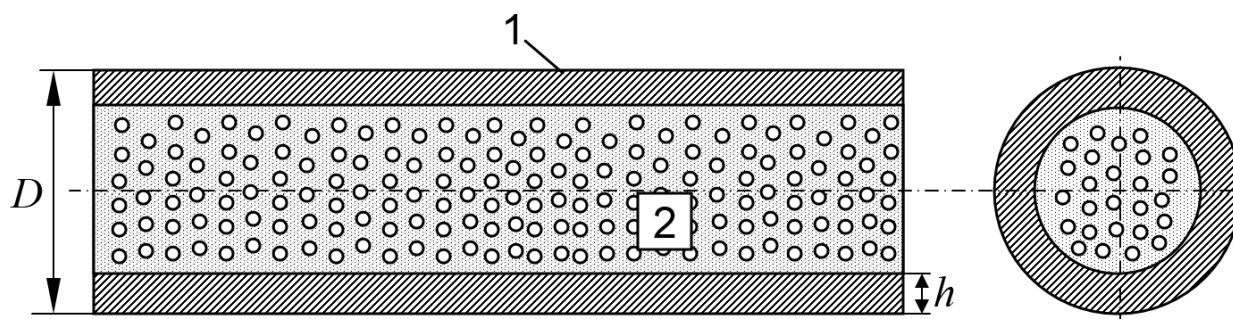


Рис. 5.45. Схема конструкції аксіального електроду (катоду) ЕАПП: сталевая трубка (1), наповнювач (2)

В якості зв'язки запропоновано використовувати епоксидну смолу, яка являє собою продукт поліконденсації епіхлоргідрину ($\text{CH}_2(\text{O})\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$) із фенолом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). Епоксидна смола має високу адгезію до металів, і після отвердіння набуває значної міцності, що робить її популярним компонентом композиційних матеріалів. Розкладення епоксидної смоли при нагріві починається за досить низької температури (від ~ 150 °C), що дозволяє використовувати

ти епоксидну смолу в якості легкоплавкої зв'язки при виготовленні композиційного електроду ЕАПП. При вигоранні/випаровуванні епоксидної смоли карбід легко випаровується із суміші, що дозволяє переносити їх плазмовим потоком на оброблювану поверхню. При згоранні епоксидної смоли вивільняються атоми вуглецю, які потрапляють у плазмовий потік та насичують металеву матрицю покриття, підвищуючи її твердість. Для руйнації міжатомних зв'язків у смолі та вивільнення карбідів ініціювання розряду в камері ЕАПП можна проводити за значно меншої напруги, ніж при використанні монолітного катода (чавун, сталь). Це дозволить: (а) знизити енерговитрати на проведення обробки; (б) зменшити розплавлення/випаровування карбідів, зберігаючи їх у нерозплавленому стані. Застосування епоксидної смоли в якості зв'язки значно полегшує процес виготовлення композитного катода в порівнянні із технологією порошкової металургії (виготовлення електроду може проводитися вручну при мінімальних витрат часу й зусиль без необхідності застосування спеціального обладнання).

Сталева оболонка катода виконує кілька функцій. Вона: (а) є резервуаром для наповнення сумішшю «карбіди/смола», забезпечуючи загальну міцність конструкції електроду; (б) слугує електропровідним елементом ЕАПП, необхідним для ініціації дуги в ЕАПП (суміш «карбіди + епоксидна смола» практично не проводить електричний струм, а тому сама не може виконувати цю функцію); (в) сталеві оболонка є джерелом заліза і вуглецю, необхідних для утворення мартенситної матриці покриття (матеріал переноситься у вигляді мікрокрапель на оброблювану поверхню). Розміри електроду необхідно вибирати таким чином, щоб співвідношення товщини стінки оболонки до діаметру стрижня становило 0,15-0,25. Вказаний інтервал співвідношення забезпечує оптимальне співвідношення об'ємних часток карбідів і металевої матриці в структурі композитного покриття. Оболонка має виготовлятися із нелегованої сталі із вмістом вуглецю не вище 0,20 %. Це є необхідною умовою для формування мартенситної матриці високої твердості при мініальному вмісті залишкового аустеніту. Для отримання твердого мартенситу та мінімізації кількості залишкового аустеніту вміст вуглецю в

мартенситі не повинен перевищувати 0,50-0,70 %, оскільки вуглець разом із легуючими елементами (Mn, Cr, Ni, W, Cu) знижує мартенситні точки і підвищує вміст залишкового аустеніту. Якщо в якості оболонки катоду використовувати низьковуглецеву сталь, то різниця між вмістом вуглецю в оболонці та необхідною кількістю вуглецю в матриці покриття (0,50-0,70 %) буде компенсуватися за рахунок атомів вуглецю, що вивільнятимуться при горінні епоксидної смоли та діелектричних стінок плазмового прискорювача. Якщо оболонка виготовлятиметься із вуглецевої сталі із більшим вмістом вуглецю, або із легованої сталі, це призведе до надмірного зниження мартенситної точки M_s із відповідним зростанням кількості залишкового аустеніту, що знизить твердість й зносостійкість покриття. Для стінок катоду оптимальним є використання вуглецевих марок сталі (Ст2сп, Ст3сп, сталь 15, сталь 20), в яких легуючі елементи знаходяться на мінімальному рівні.

Для виготовлення катоду використали сталеву трубку довжиною 60 мм зовнішнім діаметром 8 мм з товщиною стінки 0,8 мм (марка сталі – Ст3сп, хімічний склад: 0,15 % C; 0,28 % Si; 0,65 % Mn; 0,010 % S; 0,017 % P). Саме вигорання карбідно-епоксидної суміші забезпечує вивільнення карбідних часток, необхідних для утворення композитного покриття. Епоксидна зв'язка горить як безпосередньо в контакт з дугою (в катодній плямі), так і в контакт з плазмою, що рухається всередині каналу ЕАПП і обтікає поверхню катоду. Для збільшення поверхні контакту плазмового потоку з карбідо-епоксидною сумішшю в сталевій трубці були зроблені наскрізні отвори для виходу суміші на поверхню трубки (як зображено на рис. 5.46, а).

Суміш порошків карбіду WC і карбіду TiC, взятих у рівних пропорціях, готували шляхом перемішування в млині протягом 4 годин. Карбідний порошок ретельно перемішували з рідкою епоксидною смолою в об'ємному співвідношенні «2 (карбіди):1 (смола)» та наповнювали цією сумішшю трубку. Мікροструктура затверділого наповнювача (карбіди (білі частки) + епоксидна смола (темна основа)) показана на рисунку 5.46, б. Об'ємна частка карбідів у наповнювачі становила $24,9 \pm 2,0$ об. %; розмір карбідів варіювався в діапазоні 0,3-8,5 мкм,

при цьому більша частка карбідів мала розмір 1-4 мкм (рис. 5.46, в). Загальний вигляд готової витратної частини катоду зображено на рис. 5.46, г.

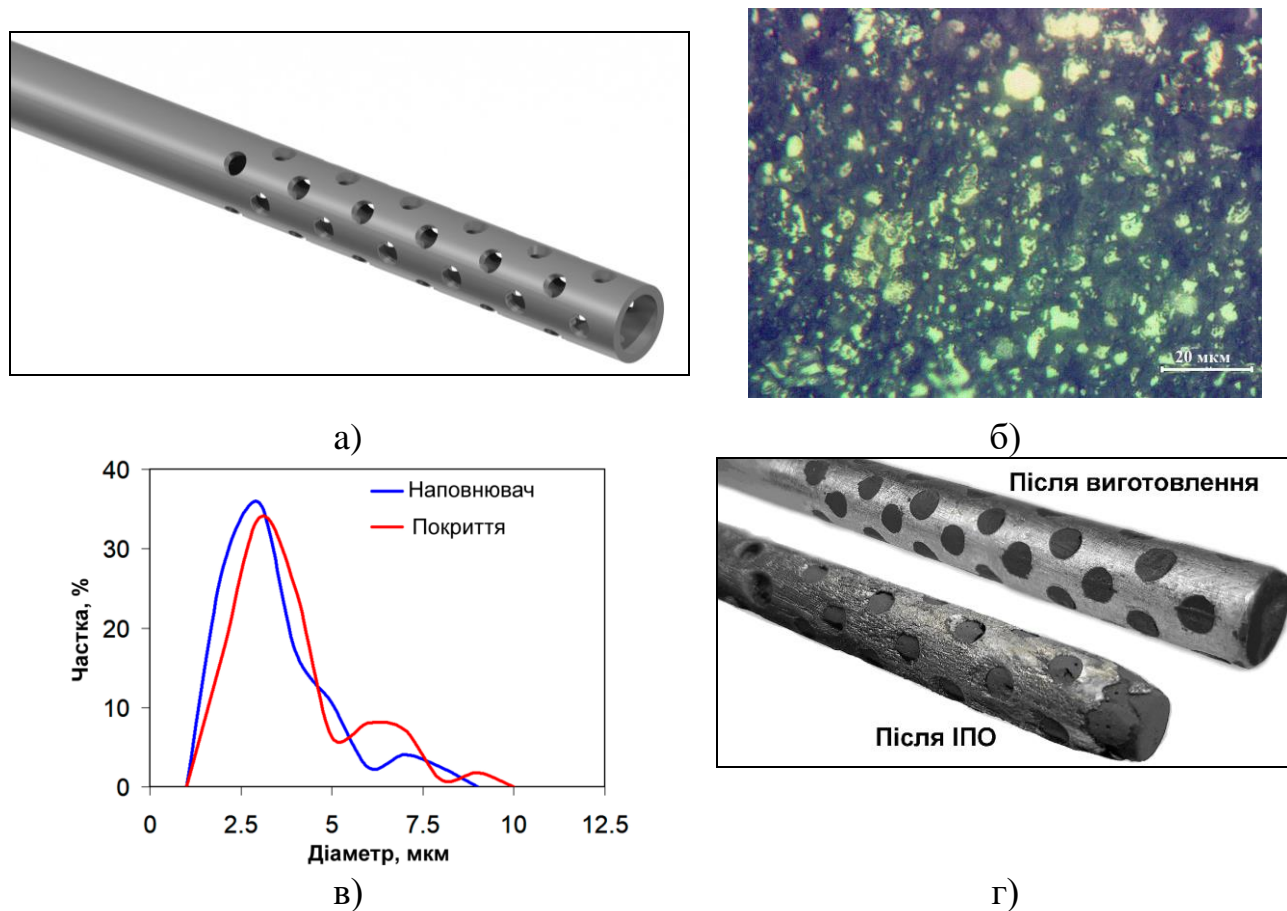


Рис. 5.46. Твердотільна модель корпусу катоду ЕАПП (а), мікроструктура наповнювача (б), розподіл карбідів за розмірами в наповнювачі та в покритті (в), загальний вигляд виготовленого катоду та катоду, еродованого після 50 імпульсів при ІПО (г)

Імпульсно-плазмове нанесення проводили за таких параметрів: напруга розряду – 3,5 кВ, тривалість розряду – 1 мс, відстань між електродами ЕАПП – 50 мм; відстань між кромкою ЕАПП і поверхнею – 50 мм; кількість імпульсів – 10. Покриття наносили на сталь 45 (0,48 % С; 0,26 % Si; 0,74 % Mn; 0,013 % S; 0,015 % Р). Еродована поверхня катода після 50 імпульсів зображена на рис. 5.46, г.

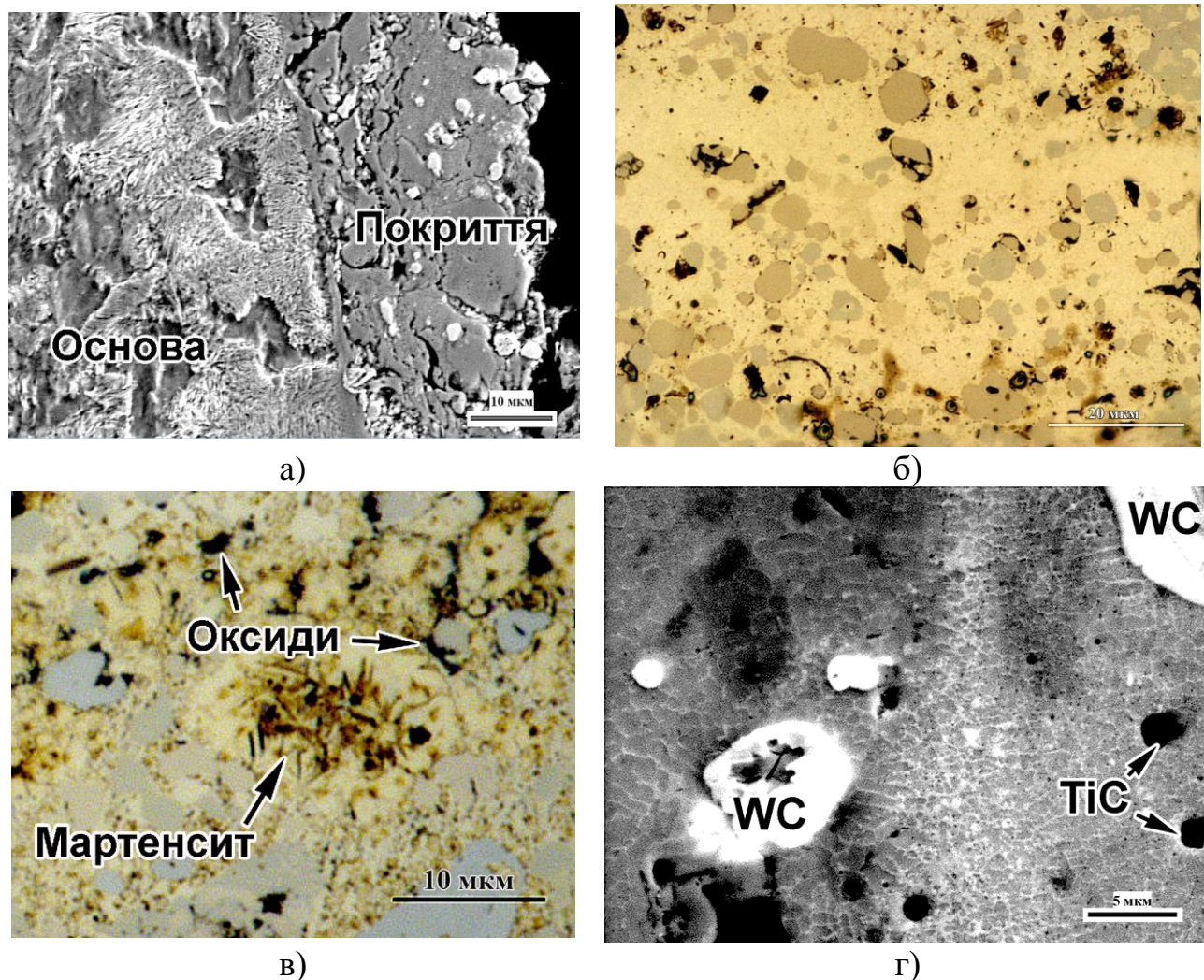


Рис. 5.47. Мікроструктура покриття: поперечний переріз (а, г), вид зверху (б, в)

Отримане покриття мало товщину 24-31 мкм; воно показано на рис. 5.47, а (поперечний переріз) та 5.47, б (вид зверху). Тріщини в покритті були відсутні. Покриття мало типову композитну структуру, складаючись з включень карбідів (об'ємна частка $24,1 \pm 3,0$ %), розподілених в металевій матриці. Карбіди мали різну форму (округлі та кутасті), їх розмір коливався в широкому діапазоні від 0,6 мкм до 12,0 мкм. Більшість частина карбідів мали розмір 1-3 мкм; їх розподіл за розмірами відповідав карбідам в катодному наповнювачі (див. рис. 5.46, б). По контуру деяких карбідних часток були виявлені оксидні включення; їх об'ємна частка складала $2,25 \pm 0,5$ %. Матриця мала однорідну будову, але в деяких ділянках, де були відсутні карбіди, структура мала рисунки, характерні для голчастого мартенситу (див. рис. 5.47, в). При більшому збільшенні у деяких ділянках

матриці була виявлена тонка карбідна сітка по границях дрібних зерен матриці (див. рис. 5.47, г).

Мікротвердість матриці коливалась від 500 HV_{20} до 1044 HV_{20} , при цьому майже половина вимірювань (41 %) відносилась до інтервалу 700-800 HV_{20} ; крім того, 67 % значень перевищили 700 HV_{20} , що відповідає твердості голчастого мартенситу (рис. 5.48, а). Значення вище 1000 HV_{20} відносяться до ділянок матриці, де були присутні карбідна сітка або дрібні карбідні включення. Мікротвердість крупних карбідів склала 1516-2029 HV_{20} (середнє значення $1857 \pm 151 HV_{20}$), при цьому більша частина вимірювань попала у діапазон $\geq 1700 HV_{20}$, що відповідає твердості карбиду WC.

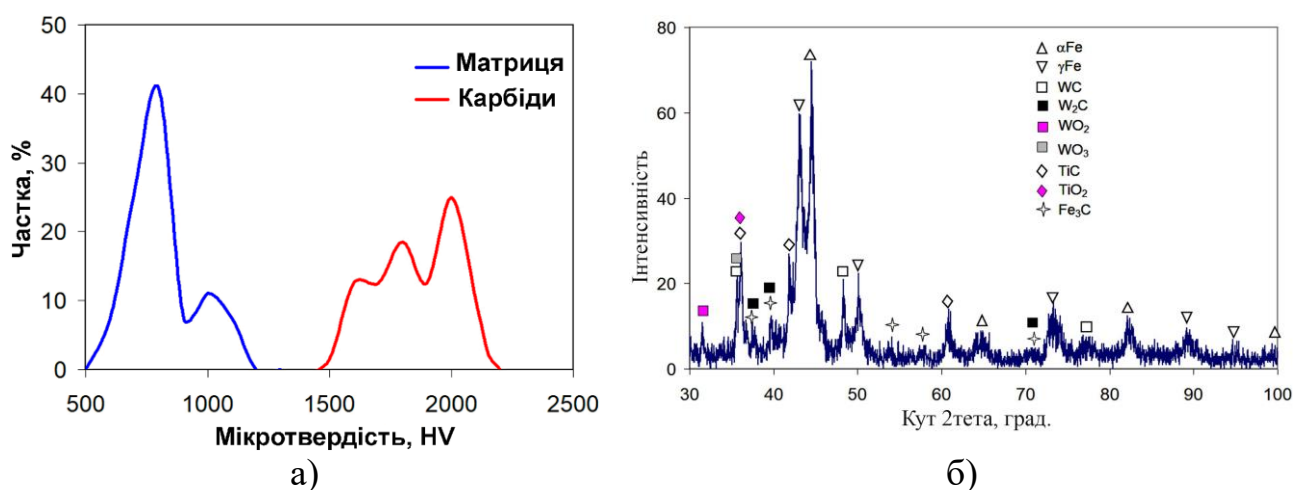


Рис. 5.48. Мікротвердість матриці та карбідів в покритті (а), дифрактограма покриття (б)

На рентгенограмі покриття (див. рис. 5.48, б) були ідентифіковані дифракційні максимуми матричних фаз ($\alpha Fe + \gamma Fe$), а також карбідів (WC і TiC); крім того, були виявлено слабкі піки, які можуть бути віднесені як до M_3C , так і до W_2C . Відповідно до співвідношення інтенсивностей піків γ -Fe та α -Fe, аустеніт дещо переважав в об'ємі матриці (57 %), а вміст вуглецю в ньому становив 1,43%. Таким чином, склад карбідної фази покриття лише частково відповідав карбідам катодного наповнювача (WC, TiC): нова карбідна фаза (M_3C або W_2C), вочевидь, утворилася вже під час нанесення. Крім того, в інтервалі малих кутів

було виявлено піки, які можна віднести до оксидних фаз TiO_2 , WO_2 та WO_3 , що узгоджується з результатами мікроструктурного аналізу.

Розподіл хімічних елементів між фазами в межах покриття показаний на рисунку 5.49. Крупні карбіди WC і TiC чітко вирізняються на рисунках 5.49, б та 5.49, в, відповідно, як білі плями, що означає високу концентрацію в них основного легуючого елементу. Як видно, розташування білих плям на різних рисунках не співпадає, що вказує на відсутність взаємного збагачення карбідів елементами, тобто частки WC і TiC були перенесені на поверхню окремо, а не виникли в результаті кристалізації рідини, збагаченої на вольфрам і титан (як це спостерігалось при використанні твёрдосплавного катоду – див. табл. 5.5). Залізо було сконцентровано в матриці за відсутності в крупних карбідах (див. рис. 5.49, г). Розподіл кисню відповідає розташуванню скупчень оксидів в структурі (рис. 5.49, є).

Отримані результати були підтверджені елементним ЕДА-профілюванням (рис. 5.50). На рис. 5.50, а представлені профілі W, Ti, Fe та C вздовж лінії, що перетинає як світлі (WC), так і темні карбіди (TiC). Як видно, крупним карбідам WC (точка 004) і TiC (точка 009) відповідають сплески концентрації W і Ti, відповідно, із різким падінням вмісту заліза. Конгломерату дрібних карбідів (обведено пунктирною лінією) відповідає нижчий рівень вмісту W і Ti та вищий рівень вмісту Fe, що пояснюється присутністю у цьому скупченні карбідів заліза M_3C . Рис. 5.50, б дає інформацію про розподіл елементів в матриці: в її безкарбідній ділянці (точка 011) і в ділянці із карбідною сіткою (точка 013). На BSE-зображенні карбідна сітка має світлий колір, що вказує на її збагачення елементом з більш високим атомним номером (W), що підтверджується зростанням профілю вольфраму на ділянці з карбідною сіткою. Аналогічний характер має розподіл титану. Особливу увагу привертає карбідна частка, обведена пунктиром, якій відповідають сплески на профілях як титану, так і вольфраму. Вочевидь, вона утворилась із рідини, збагаченої цими елементами, а не була перенесена на поверхню у нерозчиненому стані.

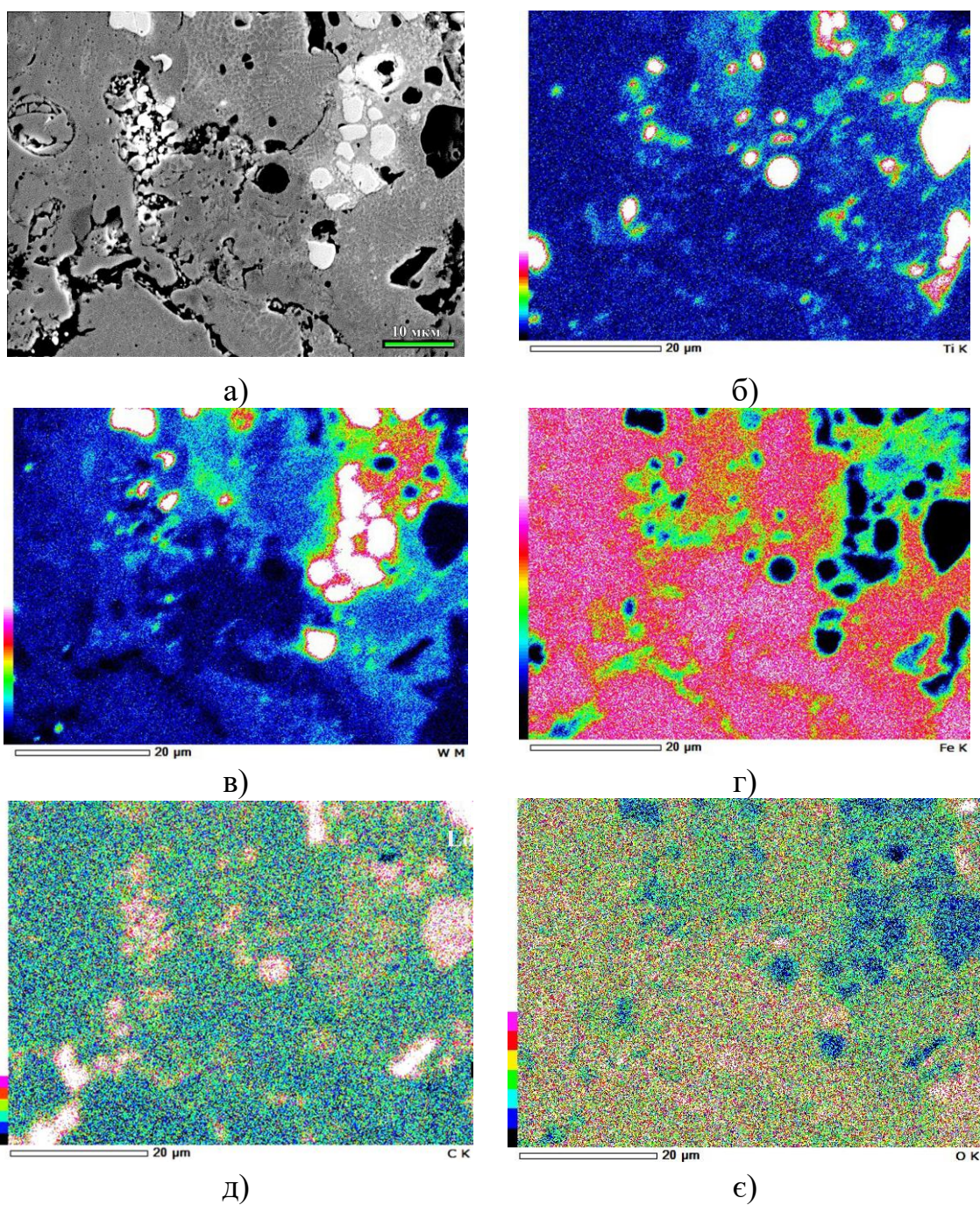


Рис. 5.49. «Маппінг» розподілу хімічних елементів в покритті: BSE-зображення (а), розподіл W (б), Ti (в), Fe (г), C (д), O (е)

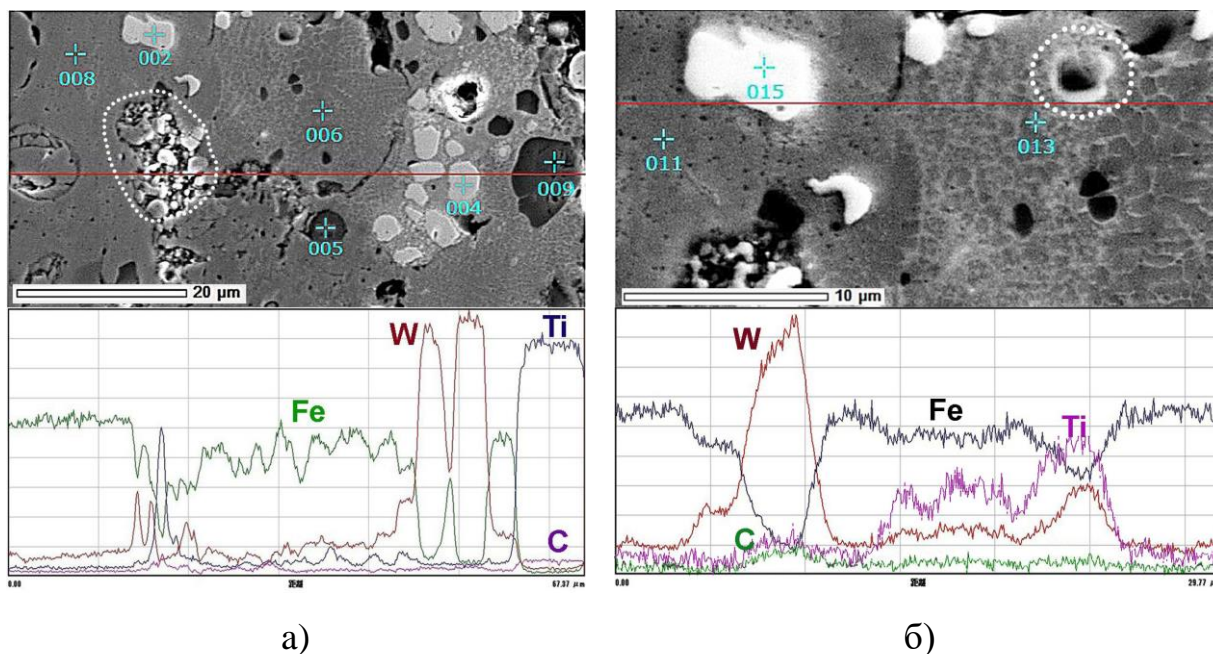


Рис. 5.50. Розподіл C, W, Ti та Fe вздовж лінії в двох ділянках покриття (BSE-зображення)

Хімічний склад фазових компонентів в покритті було уточнено за допомогою локального ЕДА в точках, позначених на рис. 5.50 (результати наведено в табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Хімічний склад фазових компонентів в покритті (мас.%)

Фаза	C	Ti	W	Cu	Fe
WC	7,79±1,9	-	89,53±0,8	-	2,67±0,8
TiC	17,46±3,7	77,57±6,9	0,72±0,43	-	4,25±3,02
Матриця без карбідів	5,95±0,9	0,37±0,06	11,26±1,3	0,77±0,2	81,25±1,9
Матриця з карбідною сіткою	8,76±0,7	3,32±1,1	16,98±2,0	1,06±0,05	74,72±2,9

Включення карбиду вольфраму містили в середньому 89,5 % W, 7,8 % C і 2,7 % Fe, що є близьким до стехіометричного складу монокарбиду вольфраму WC (93,9 % W; 6,1 % C). Включення темного кольору вміщували 77,6 % Ti;

17,5 % C; 4,3 % Fe та 0,7 % W, що дозволяє ідентифікувати їх як карбід титану TiC (стехіометричний склад цього карбиду – 80 % Ti та 20 % C). Домішки, що були виявлені в карбідах (залізо – в WC і TiC; вольфрам – в TiC), імовірно були адсорбовані карбідами внаслідок плазмохімічних реакцій, що відбувались в потоці плазми. Матричні ділянки із карбідною сіткою вміщували ~75 % Fe, але мали більший вміст вуглецю, титану і вольфраму внаслідок присутності карбідів M₃C. Безкарбідна матриця мала нижчу концентрацію C, W (в 1,5 рази) і Ti (в 10 разів) і дещо вищий вміст міді.

Результати трибологічних випробувань покриття представлені на рис. 5.51. Випробовування на сухе тертя проводили в контактi із сталевією (ШХ15) кулькою та кулькою із карбиду кремнію (доріжки тертя показані на рис. 5.51, а-г). Випробування основи (сталь 45) в контактi із кулькою ШХ15 супроводжувалось досить високим коефіцієнтом тертя, який після періоду припрацювання стабілізувався в діапазоні 0,45-0,92 із середнім значенням 0,62 (див. рис. 5.51, д). Покриття мало дещо нижчий коефіцієнт μ (0,34-0,79) з середнім рівнем $\mu=0,57$. Випробування в контактi із кулькою SiC характеризувалися набагато меншою силою тертя як для основи, так і для покриття (див. рис. 5.51, е): коефіцієнт тертя для сталі 45 стабілізувався в межах 0,32-0,57 на останніх 1000 циклах із середнім значенням $\mu=0,43$, а коефіцієнт тертя покриття був стабільним впродовж усього випробування, коливаючись від 0 до 0,22 з середнім рівнем $\mu=0,10$.

Порівняння профілів доріжок зношування (див. рис. 5.51, ж) показує, що тертя зразків в контактi із ШХ15 призвело до формування ширших і більш глибоких слідів зносу, аніж при терті в контактi із SiC. Особливо велика доріжка (~300 мкм завширшки і 0,8 мкм глибиною) виникла на поверхні основи; слід зношування на поверхні покриття мав вдвічі меншу глибину. Після тертя основи та покриття в контактi із карбідом кремнію доріжки тертя мали глибину 0,17 мкм та 0,05 мкм, відповідно. Максимальний об'ємний знос відноситься до основи в контактi із ШХ15 $\sim 119 \cdot 10^{-3}$ мкм³ (див. рис. 5.51, з); при застосуванні кульки SiC об'ємний знос основи знизився у 3 рази (до $\sim 32 \cdot 10^{-3}$ мкм³).

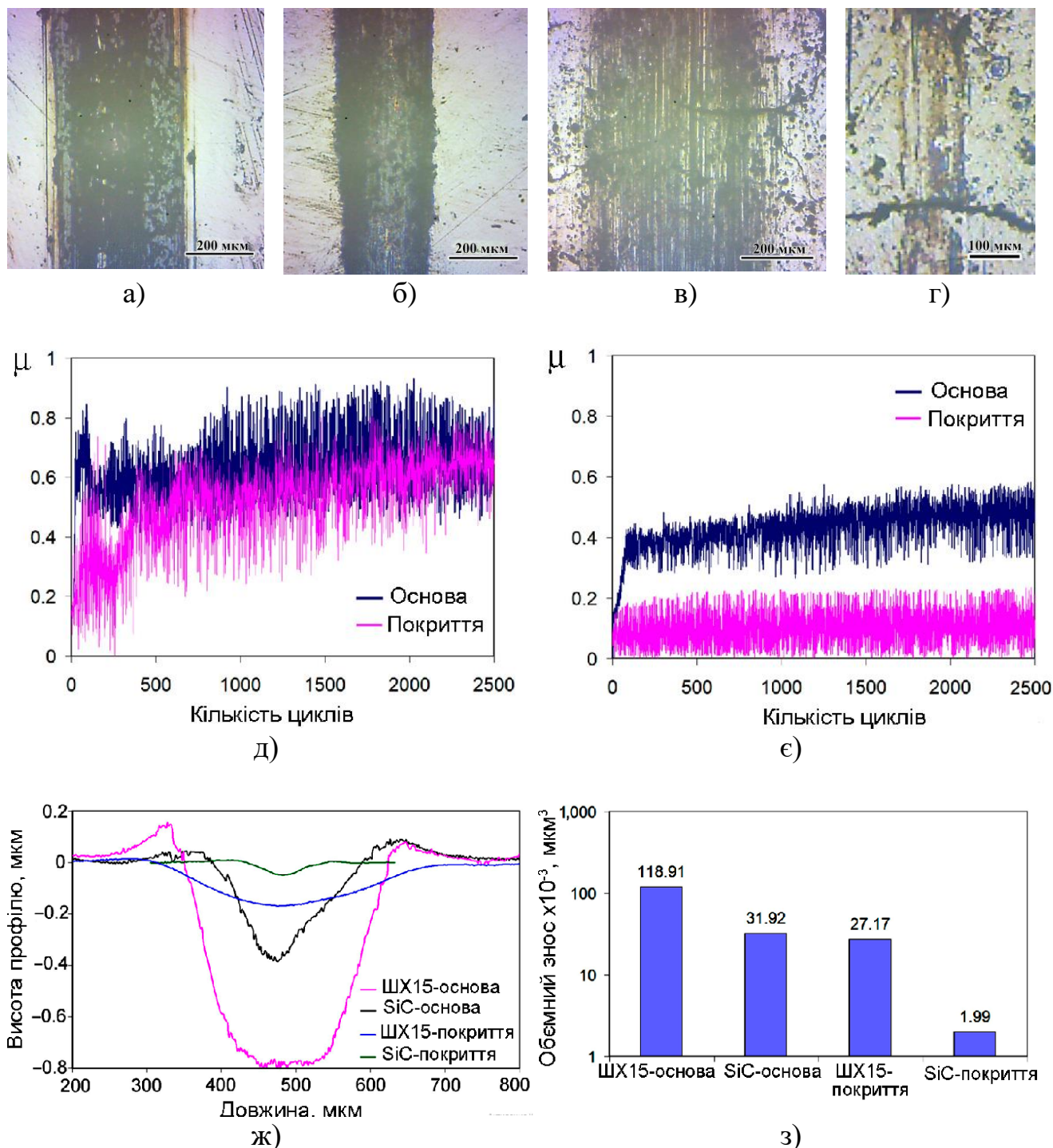


Рис. 5.51. Результати випробувань композитного покриття на сухе тертя ковзанням: доріжки тертя різних пар: «ШХ15 – основа» (а), «SiC – основа» (б), «ШХ15 – покриття» (в), «SiC – покриття» (г). Зміна коефіцієнту μ при терті в контакті з кулькою ШХ15 (д), зміна μ при терті в контакті з кулькою SiC (е), профілі доріжок тертя для різних пар тертя (ж), об'ємний знос для різних пар тертя (з)

Покриття показало набагато вищу зносостійкість: об'ємний знос склав $27 \cdot 10^{-3}$ мкм³ при терті в контактi зі сталлю ШХ15 і $2 \cdot 10^{-3}$ мкм³ – при терті в контактi з SiC. Ці показники є нижчими порівняно з основою в 4,4 рази – при терті сталеві кульки і 16 разів – при терті кулькою з карбiду кремнію. Проведені дослідження показали, що, використовуючи запропоновану конструкцію катода та параметри імпульсно-плазмового осадження, можливо формувати композитне покриття шляхом прямого осадження карбiдів без їх плавлення без пост-плазмової термічної обробки. Це стало можливим завдяки процесам, що відбувалися всередині ЕАПП під час електричного розряду, а саме: (а) вигоранню епоксидної зв'язки та вивільнення карбiдних часток (що забезпечило їх плазмове перенесення на поверхню у нерозплавленому стані) та (б) плазмового насичення покриття вуглецем, що забезпечило отримання голчастого (твердого) мартенситу в структурі матриці. Утворення 50 % мартенситу та наявність карбiдних часток запобігли значній деформації покриття при кристалізації та охолодженні, що попередило утворення тріщин в покритті.

Порівняння кількості та розмірів карбiдів у наповнювачі катода та в покритті показує близькість їх об'ємної частки та розподілу за розмірами. Це свідчить про те, що карбiди були перенесені на поверхню, в основному, у вихідному, тобто в нерозплавленому, стані. Втім, присутність в матриці титану та вольфраму (див. табл. 5.6) свідчить про часткове оплавлення карбiдних часток із відповідним збагаченням розплаву цими елементами. Іншим джерелом атомів Ti та W могли бути карбiди TiC/WC, які сублімували (разом із залізом) у катодній плямі при безпосередньому контактi з електричною дугою. Вивільнені атоми титану, вольфраму та заліза при плазмовому перенесенні частково адсорбувались карбiдними включеннями, про що свідчить наявності вольфраму і заліза в карбiдах TiC, а також заліза – в карбiдах WC (див. табл. 5.6). Наявність міді в матриці покриття (0,8-1,0%) пов'язано із плазмовим переносом атомів Cu, сублімованих з поверхні мідного кріплення розхідної частини катода. Крім того, відбулося також часткове окислення поверхні карбiдів, про що свідчать включення оксидів на границі «карбiд/матриця». Явище окислення та зневуглецю-

вання карбідів WC в ході газо-термічного напилення було раніш описано в роботі [207].

Висока твердість і голчастий характер матриці вказують на присутність в ній високовуглецевого пластинчастого мартенситу. Більшість вимірювань мікротвердості відносяться до діапазону 700-800 HV (60-64 HRC), та характеризує твердість матриці покриття як високу. Менша частина вимірювань була нижче 700 HV, що відповідає ділянкам із підвищеним вмістом залишкового аустеніту. Об'ємна частка залишкового аустеніту в покритті становила 57 % внаслідок локального підвищення вмісту вуглецю до 1,43 % (встановлено за результатами рентгеноструктурного аналізу). Співвідношення об'ємів аустеніту і мартенситу в матриці залежить від температури M_s , яку можна розрахувати за рівнянням Payson- Savage [208] наступним чином:

$$M_s = 499 - 308 \cdot C - 32,4 \cdot Mn - 27 \cdot Cr - 16,2 \cdot Ni - 10,8 \cdot (Si + Mo + W) - 16,3 \cdot Cu + 10,8 \cdot Ti \quad (5.30)$$

де C, Mn, Cr, Ni, Si, Mo, W, Cu, Ti – вміст елементів (мас. %) в матриці (останні два члени адаптовані з рівняння Barbier [209]).

Вміст вуглецю приймали рівним 1,43 %, вміст інших елементів (W, Cu, Ti) було взято з таблиці 5.6 для випадку безкарбідної матриці. В результаті розрахунків отримали $M_s = -82,7$ °C, що відповідає повністю аустенітній структурі в збагачених вуглецем ділянках матриці. У той же час наявність мартенситу в матриці покриття означало, що середнє (для покриття) значення M_s перевищувало кімнатну температуру. Це значення можна знайти з рівняння Койстінена-Марбургера (див. вираз (5.28)). Приймавши кількість мартенситу як $f_M = 0,43$, середню температуру M_s для матриці покриття розраховали як 90,8 °C, що згідно із рівнянням (5.30) відповідає середньому вмісту вуглецю 0,87 %. Це означає, згідно із матеріальним балансом вміст вуглецю в мартенситі має становити 0,13 % (приймаючи до уваги вміст 1,43 % C в аустеніті та відоме об'ємне співвідношення аустеніт/мартенсит). Втім, висока мікротвердість певних ділянок матриці вказує на набагато більший вміст вуглецю в мартенситі. Це означає, що фактична концен-

нтрація вуглецю в матриці покриття коливалась в досить широких межах, створюючи гетерогенну матрицю з різним морфологічним типом мартенситу: від низьковуглецевого рейкового (м'якого) до високовуглецевого пластинчастого (твердого). Можна припустити, що саме ділянки матриці із карбідної сіткою мали переважно мартенситну структуру за рахунок збіднення твердого розчину на вуглець та легуючі елементи внаслідок пограничного виділення карбідів. І навпаки, безкарбідні ділянки матриці мали аустенітну структуру, стабілізовану розчиненими в решітці вуглецем та легуючими елементами. Відповідно до [210, 211] гетерогенна матриця є оптимальною для зносостійких матеріалів внаслідок її кращої адаптивності та здатності до перерозподілу напружень, що виникають при контакті з абразивними частинками. Крім того, можна припустити, що залишковий аустеніт в покритті частково перетворювався на мартенсит при зношуванні, сприяючи підвищенню зносостійкості через реалізацію TRIP-ефекту [212].

Зношування основи супроводжувалось інтенсивним тертям з утворенням глибоких і широких борозен, при цьому її низька твердість призвела до формування напливів з обох боків доріжки. Тертя по сталевій кульці призвело до значно більшого руйнування поверхні в порівнянні з карбідами кремнію (незважаючи на підвищену твердість останнього). Це можна пояснити ідентичністю кристалічної структури сталевій кульці та основи, що сприяло утворенню міжатомних зв'язків в місці контакту із проявами адгезії та схоплювання [213, 214]. Карбід кремнію має гексагональну кристалічну решітку, що зменшувало його адгезію до кубічної решітки основи із відповідним зниженням сили тертя та об'ємного зносу. Останньому додатково сприяли виявлені в структурі покриття плівки оксидів TiO_2 , WO_2 , WO_3 , наявність яких була підтверджена рентгенівською дифракцією. Ці оксиди можуть виступати в ролі твердої змазки, усуваючи адгезію між поверхнями, що контактують [215]. Втім, коливання коефіцієнту μ все ж таки було достатньо високими, що можна пояснити радше абразивною взаємодією між карбідами покриття і поверхнею контртіла, аніж феноменом адгезії. Переваги покриття у трибологічних властивостях виявились більшою мірою при терті в контакт із SiC: коефіцієнт тертя при цьому знизив-

ся до 0,1 (див. рис. 5.51, є), а об'ємний знос покриття зменшився у 16 разів відносно основи. Такі результати відображають високий потенціал композитного покриття «(TiC+WC)/тверда матриця» при трибологічному контакті з абразивом мінерального походження (SiO_2 , Al_2O_3 , SiC, тощо), що є найбільш поширеним випадком абразивного зношування.

5.4 Комплексна модифікація поверхні сірого чавуну послідовним імпульсно-плазмовим нанесенням покриття та лазерним оплавленням

В рамках виконання роботи було запропоновано використовувати імпульсно-плазмову обробку в технології поверхневого легування нелегованих сплавів за допомогою лазерного оплавлення поверхні. Завданням імпульсно-плазмової обробки є нанесення на оброблювану поверхню покриття заданої товщини та хімічного складу, необхідних для отримання певного хімічного складу модифікованого шару (з урахуванням ефекту часткового «розчинення» легуючих компонентів в основі).

Перевірку ефективності такої комбінованої обробки було здійснено при поверхневому легуванні сірого чавуну СЧ-35 (2,95 % C; 1,45 % Si; 0,95 % Mn; 0,11 % P, 0,08 % S), який мав структуру «ферит+пластинчастий графіт». Зразки чавуну розміром $6 \times 12 \times 25$ (мм) попередньо шліфували до $R_z=0,2-0,4$ мкм, після чого проводили імпульсно-плазмове нанесення покриття із застосуванням спеченого катода «50 % WC + 50 % алюмінієвої бронзи». Покриття наносили при напрузі розряду 4,0 кВ, відстань між ЕАПП і поверхнею становила 50 мм, кількість імпульсів – 10 [216].

Після нанесення покриття поверхню піддавали лазерній обробці, для чого використали волоконний лазер «TruFiber 400» (TRUMPF) з довжиною хвилі 1064 нм і фокусною відстанню 20,5 мм. Поверхню зразка з покриттям сканували лазерним променем в атмосфері повітря в безперервному режимі (потужність - 400 Вт, діаметр плями лазерного променя - 0,5 мм, швидкість сканування - 5 мм/с). Лінії сканування розташовувалися поряд одна до одної без проміжків

та покриття. Під час сканування зразки розташовувалися на мідній пластині для відведення тепла від зони впливу лазера. Оброблений лазером зразок охолоджували на спокійному повітрі.

Рисунок 5.52 ілюструє мікроструктуру нанесеного покриття. Як видно, покриття складалося з проміжного та зовнішнього шарів; загальна ширина покриття варіювалася в діапазоні 85-135 мкм. Структура покриття була утворена округлими або кутастими карбідними частками розміром 0,1-9,3 мкм, розподіленими в металевій матриці. Більшість часток була зосереджена в зовнішньому шарі, складаючи 30-50 % від об'єму, тоді як проміжний шар містив лише 5-10 % карбідів. Як випливає з ЕДА-спектру (рис. 5.53, а), частки являли собою карбід WC з хімічним складом, близьким до стехіометрії WC. Крім того, у WC було виявлено мідь (2,65 %) та алюміній (0,26 %). Домішки алюмінію та міді у карбіді вольфраму пояснюється збагаченням карбідних часток цими елементами при плазмовому перенесенні. Матриця покриття мала мідну основу (79 % Cu) з додаванням Fe, W, Al та Si (див. рис. 5.53, б) внаслідок переносу бронзового компонента катода ЕАПП. Вміст Al у матриці покриття (0,52 %) був приблизно в 10 разів нижчим від вмісту цього елемента в бронзі, що пояснюється інтенсивним вигоранням алюмінію в потоці плазми.

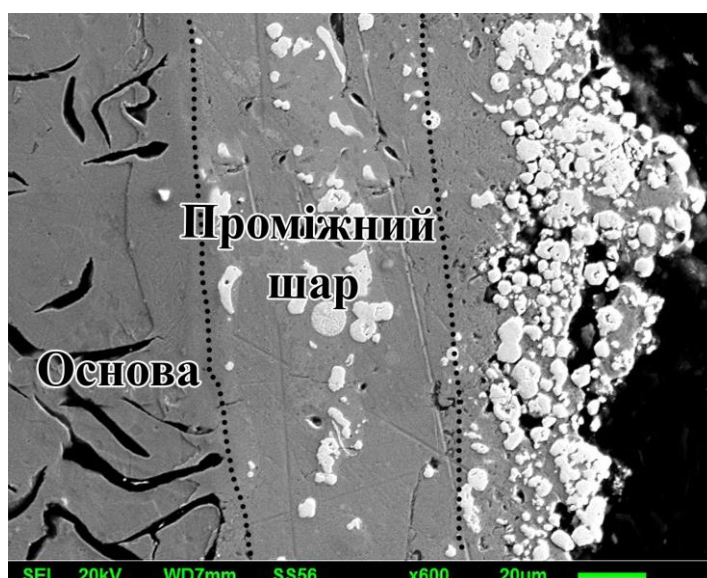


Рис. 5.52. Мікроструктура покриття «50 % WC+50% Al-бронзи»

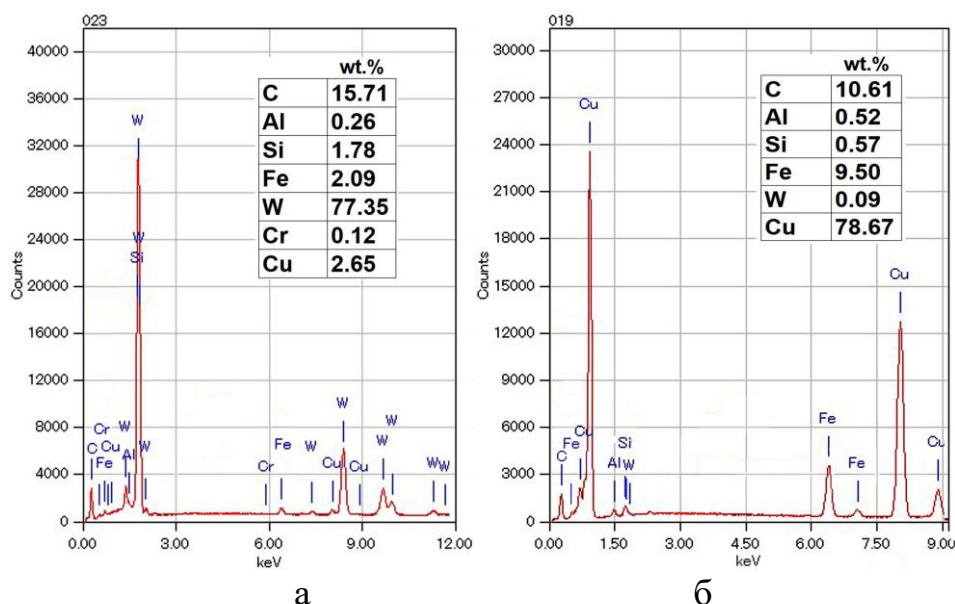


Рис. 5.53. ЕДА-спектри карбіду WC (а), матриці в перехідному шарі (б)

Після лазерного оплавлення в приповерхневих шарах зразку сформувався модифікований шар (показано стрілкою на рис. 5.54), ширина якого зростала від ~ 450 мкм до ~ 830 мкм в напрямку сканування лазерного променя. Це було пов'язано із нагріванням зразку при скануванні (рис. 5.55), що зменшувало інтенсивність тепловідводу від поверхні, сприяючи більш глибокому оплавленню зразка.

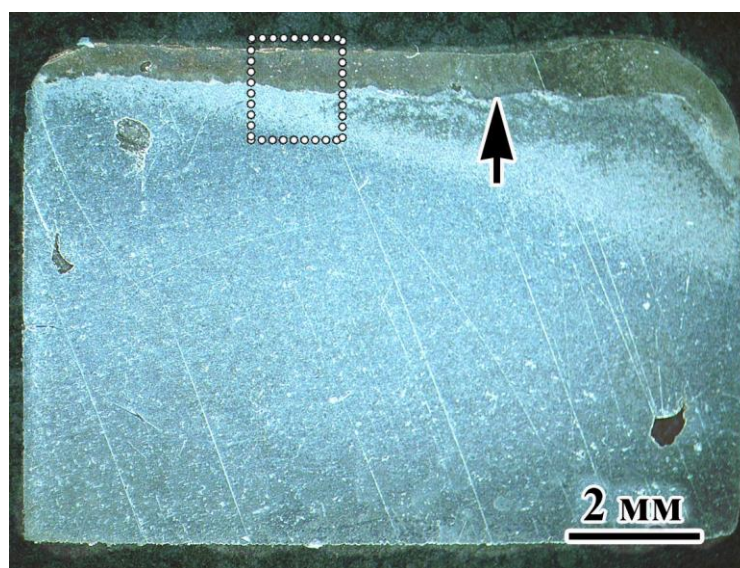


Рис. 5.54. Поперечний переріз лазерно-оплавленого зразку

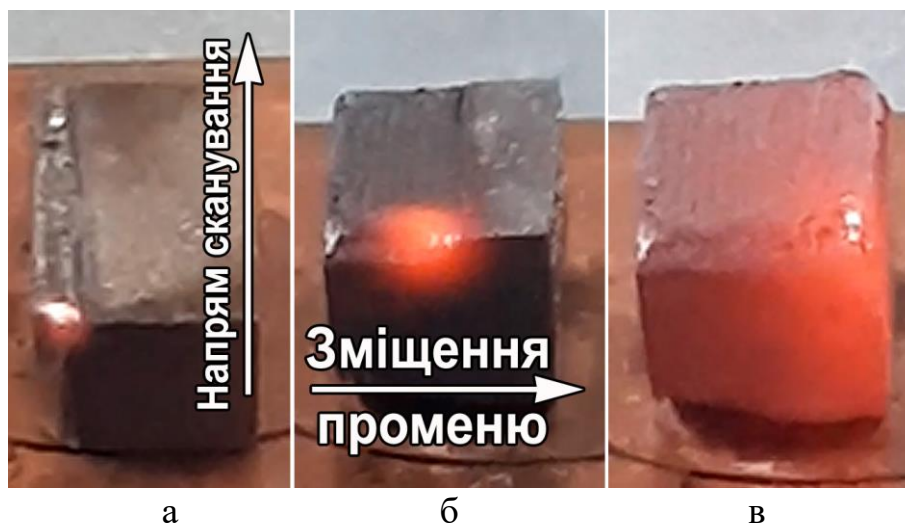


Рис. 5.55. Нагрівання зразку від початку (а) до закінчення (в) сканування лазерним променем

Комплексна обробка поверхні обумовила різку зміну структури сірого чавуну. Поперечний переріз обробленого зразка представлено на рис. 5.56, а (відповідає площі, зображеній пунктиром на рис. 5.54). Модифікований шар складався з чотирьох зон (рис. 5.56, а): переплавленого шару (№ 1), перехідної зони (№ 2), зони теплового впливу ЗТВ1 (№ 3) і зони теплового впливу ЗТВ2 (№ 4). Зона переплаву мала ледебуритоподібну евтектичну структуру, її ширина становила 445-595 мкм. Вона складалась із дендритів перлітної будови довжиною до 200 мкм та шириною 0,5-2,0 мкм оточених ледебуритною евтектикою (див. рис. 5.56, б). В зоні оплавлення, в межах ледебуриту, також було виявлено глобули міді діаметром 3-22 мкм з об'ємною часткою 7 %; на поверхні модифікованого шару також були присутні мідні плівки товщиною до 50 мкм. Крім того, в оплавленій зоні спостерігалися окремі, збагачені на вольфрам, карбіди високої твердості, які слугували зародками аустенітних дендритів (див. рис. 5.56, б). Вихідні карбіди WC не було виявлено в структурі модифікованого шару, що означає їх повне розчинення при лазерному оплавленні. Також слід відмітити повну відсутність графіту в оплавленій зоні. Перехідна зона (шириною 100-150 мкм) складалась із карбідів та графітових пластин (див. рис. 5.56, в). У цій зоні ледебуритоподібна евтектика мала морфологію виродженої евтектики [217] з тонкими карбідними волокнами.

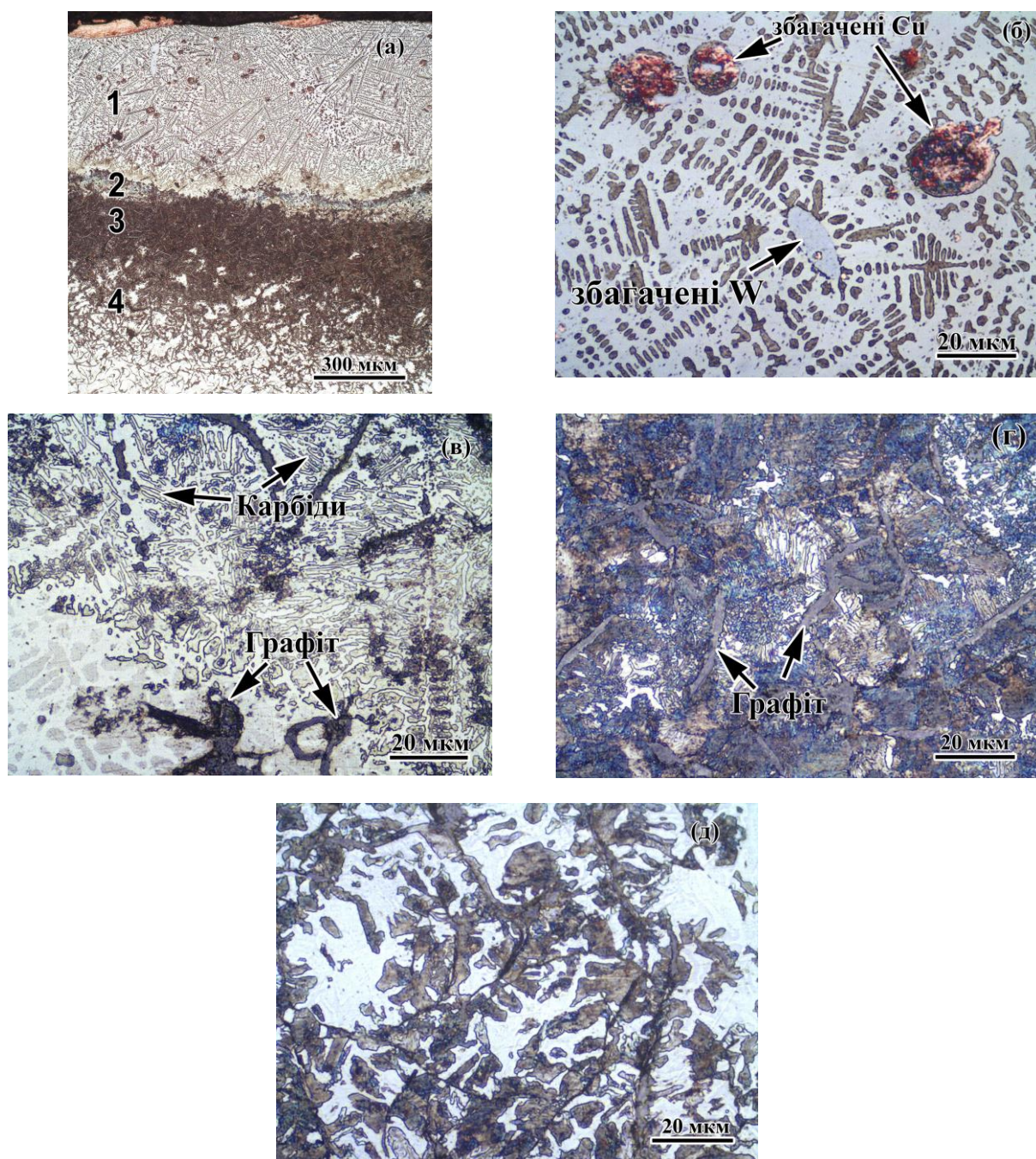


Рис. 5.56. Мікроструктура модифікованого шару: загальний вигляд (а), оплавлена зона (б), перехідна зона (в), ЗТВ1 (г), ЗТВ2 (д)

Поза зонами № 1 та № 2 в структурі був пристуній графіт за повної відсутності ділянок ледебуриту. Шари № 3 та № 4 являли собою зони термічного впливу, в яких під час лазерного нагріву відбувалося твердофазне перетворення. Зона ЗТВ1 (шириною 200-230 мкм) мала повністю перлітну структуру матриці (рис. 5.56, г), а зона ЗТВ2 (шириною 300-400 мкм) мала ферито-перлітну матрицю (рис. 5.56 д). Загальна глибина залягання зміненої структури

(з урахуванням ширини усіх зон) становила 1050-1250 мкм.

На рис. 5.57 показано профіль розподілу мікротвердості по глибині модифікованого шару. Зона переплаву мала високу мікротвердість (900-1000 HV) з її подальшим поступовим зниженням до центру зразка. У перехідній зоні мікротвердість коливалась у великих межах (в діапазоні 500-850 HV), що було викликано різним співвідношенням карбід/графіт всередині зони. У ЗТВ1 мікротвердість становила 320-480 HV. У ЗТВ2 мікротвердість поступово знижується від рівня ЗТВ1 до 200 HV, що відповідає вихідній твердості чавуну СЧ-35. Таким чином, комплексна обробка підвищила мікротвердість поверхні сірого чавуну в 5 разів.

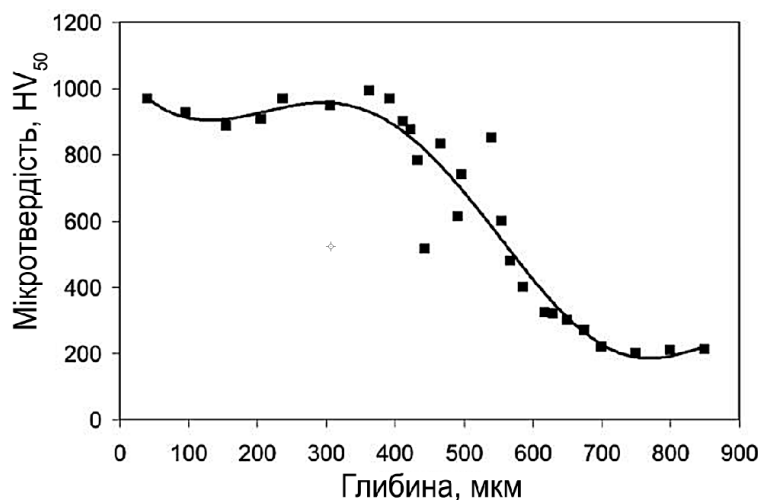


Рис. 5.57. Розподіл мікротвердості по глибині модифікованого шару

Трибологічну оцінку властивостей модифікованого шару проводили тертям алмазної пірамідки під навантаженням 450 г (всього було зроблено 200 зворотно-поступових рухів через модифікований шар перпендикулярно до поверхні). Як впливає з рис. 5.58, у міру переходу від оплавленої зони до немодифікованої структури доріжка зносу стає ширшою, що відображає інтенсифікацію процесу зношування. Профіль доріжки (рис. 5.59) вимірювали вздовж поперечних січних 1-4, що відповідають різним зонам модифікованої структури.

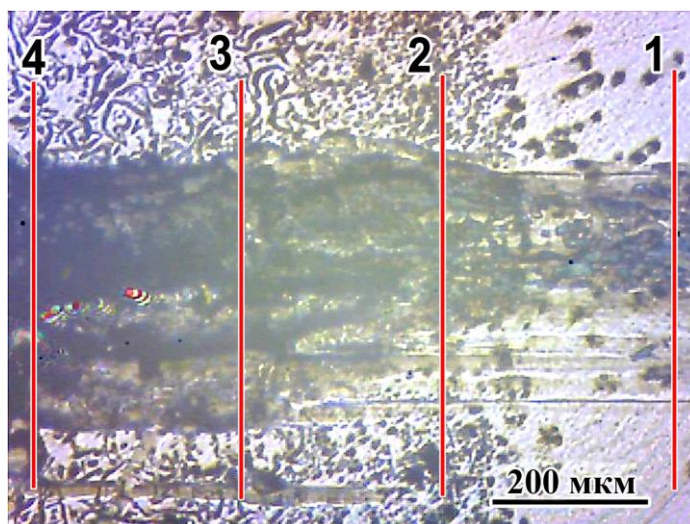


Рис. 5.58. Вигляд доріжки тертя при ковзанні через різні ділянки модифікованого шару (1 – оплавлена зона, 2 – перехідний шар, 3 – ЗТВ1, 4 – основа сірого чавуну)

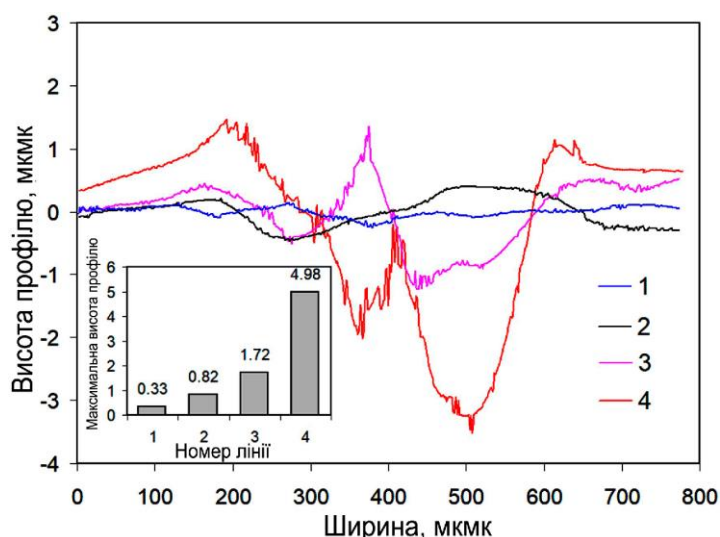


Рис. 5.59. Профіль доріжки тертя вздовж ліній, позначених на рис. 5.58

Доріжка зносу в оплавленій зоні характеризувалась малою глибиною з максимальною висотою профілю 0,33 мкм (див. вставку до рис. 5.59). Висота профілю перехідної зони зросла до 0,82 мкм, що відповідає зменшенню твердості відносно оплавленого шару. В зоні термічного впливу ЗТВ1 висота профілю різко зросла до 1,72 мкм, що в 5 разів вище, аніж в оплавленій зоні. Зносостійкість немодифікованої основи була ще нижчою, що виразилось у 15-кратному зростанні висоти профілю (до 4,98 мкм). Таким чином, лазерно-леговані шари

продемонстрували набагато кращу стійкість до зношування порівняно з ЗТВ1 та немодифікованою основою.

Як було показано вище, лазерний переплав викликав значну зміну структури: відбулось повне розчинення графітових включень, розплав наситився вуглецем, після чого прискоренно закристалізувався нерівноважно з утворенням цементиту замість графіту. Оскільки лазерному оплавленню передувало імпульсно-плазмове нанесення шару «Бронза+WC», мідь і вольфрам, безумовно, вплинули на термодинамічні та кінетичні чинники кристалізації розплавленого шару. Приймаючи до уваги середню ширину імпульсно-плазмового покриття 110 мкм та його структурний стан (25 % WC і 75 % бронзи), а також взявши концентрацію міді та вольфраму згідно з рис. 5.53, розрахували приблизний середній вміст вказаних елементів в покритті, який становив 19,3 % W і 59,2 % Cu. Загальна глибина плавлення (в середньому 550 мкм) у 5 разів перевищувала ширину імпульсно-плазмового покриття, таким чином відбулось розчинення міді та вольфраму в розплавленому шарі чавуну. Завдяки цьому середні концентрації міді та вольфраму в зоні переплаву знизилися до величин, які можна приблизно оцінити як 11,7 % та 3,9 % відповідно.

Вплив міді на структуру сірого чавуну описано в роботах [218-220]. Кулясті включення, збагачені на мідь (див. рис. 5.56, б), імовірно, являли собою ϵ -мідь, яка виділилася із рідини при високій температурі в результаті спінодального розшарування рідкої фази [171]. Як випливає з [218], при збільшенні вмісту міді понад 6 % теплопровідність рідкої та твердої фаз зростає, що призводить до (а) зменшення діапазону температур кристалізації аустеніту (сприяючи утворенню дрібнодисперсного аустеніту у зоні переплаву), (б) прискорення охолодження чавуну, що сприяє відбілу (утворенню ледебуриту) [219], та (в) до збільшення дисперсності перліту, тобто мікротвердості матриці. Крім того, виділення нанорозмірних частинок ϵ -міді всередині феритових пластин є додатковим фактором зміцнення легованих міддю чавунів. Як показано в [220], частинки ϵ -міді взаємодіють з дислокаціями за механізмом Орована, без реалізації механізму перері-

зання. Крім того, частки ϵ -міді при терті проявляють властивості твердого мас-тила, збільшуючи зносостійкість в умовах сухого тертя ковзанням [221].

Вольфрам є карбідоутворюючим елементом, тобто полегшує відбіл чавуну. Вольфрам зменшує вміст вуглецю в евтектиці, збільшуючи таким чином об'ємну частку карбідної фази [222]. При вмісті вольфраму в чавуні до 10 % він не утворює спеціальних карбідів (M_6C , M_2C , MC) [223], замість цього він розчиняється в цементиті, збільшуючи його мікротвердість. Таким чином, вольфрам також вносить свій вклад у модифікацію структури та властивостей досліджуваного сірого чавуну.

Викладені результати показують перспективність використання методів інженерії поверхні із застосуванням висококонцентрованих джерел енергії задля диспергування структури легованих чавунів та нанесення чавуноподібних покриттів з високими трибологічними властивостями.

Висновки до розділу

1. Розроблено математичну модель тепло-фізичних процесів формування імпульсного-плазмового покриття з використанням електротермічного аксіального плазмового прискорювача. Виявлено двохстадійний характер витоку продуктів плазмоутворення із ЕАПП: на першій стадії впродовж 1 мс витікає високотемпературний газ, на другій стадії, через 20 мс, інжектуються мікрокрапельні продукти ерозії електродів. Встановлено, що питома ерозія катода ЕАПП зростає зі зниженням температури плавлення матеріалу, що вказує на доцільність використання катода із легкоплавких матеріалів для швидкого нарощування товщини покриття.

2. Вперше встановлено, що в процесі плазмового перенесення продукти ерозії електродів насичуються вуглецем, який вивільняється при сублімації речовини стінок камери ЕАПП під час електричного розряду. У випадку застосування чавунного або сталевго катода це приводить до майже двократного під-

вищення об'ємної частки карбідів та залишкового аустеніту у покритті відносно матеріалу катоду.

3. Надшвидка кристалізація продуктів ерозії на поверхні приводить до формування імпульсно-плазмового покриття з термодинамічно нерівноважною («замороженою») мікроструктурою, що складається з пересиченого твердого розчину без крупних карбідних включень. Встановлено, що високий вміст вуглецю та легуючих елементів (Cr, W) в матеріалі катоду сприяє отриманню покриття з переважно аустенітною структурою, що призводить до його розтріскування при кристалізації. При використанні катоду із низьковуглецевої сталі в покритті формується мартенситна структура, яка запобігає утворенню тріщин за рахунок збільшення питомого об'єму при $\gamma\text{Fe} \rightarrow \alpha\text{Fe}$ поліморфному перетворенні.

4. Пост-плазмова термічна обробка (витримка при 950 °C, 2 год, охолодження в маслі) супроводжується розпадом пересиченого аустеніту, що утворюється в покриттях, отриманих із використанням катоду з високохромистого чавуну з 28 % Cr або сталі P18. В процесі розпаду відбувається твердофазне формування великої кількості карбідів (M_7C_3 , $M_{23}C_6$, або M_6C , M_2C) з подальшим перетворенням збідненого аустеніту на мартенсит, що забезпечує 2,5-кратне збільшення мікротвердості покриття (до 1200-1550 HV). Виділення карбідів у покритті з 28 % Cr починається через 5 хв витримки, і протікає за згасаючою кінетикою, сягаючи 63,7 % карбідів після 120 хв. Формування карбідів відбувається шляхом карбідного перетворення $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ *in-situ*, що відповідає досягненню рівноважного стану металу покриття.

5. Встановлено, що імпульсно-плазмові покриття, нанесені за допомогою катоду з високохромистого чавуну або ледебуритної сталі, мають високі трибологічні властивості. Так, армоване карбідами M_7C_3 і M_3C (в кількості 48 %) покриття з твердістю 990–1180 HV₂₀, отримане на поверхні сірого чавуну СЧ-35, має більш високу (порівняно із основою) зносостійкість: у 3,0-3,2 рази при абразивному зношуванні; у 1,8–3,9 рази – при сухому терті по сталі ШХ15; у 1,2-1,7 рази – при терті SiC; у 51,8-1208,8 рази – при терті алмазним конусом.

6. Зміна катоду в процесі ІПО дозволяє отримувати шаруваті композитні

покриття з градієнтною структурою «карбіди + матриця» з утворенням комплекснолегованих карбідних фаз в перехідних (дифузійних) зонах між шарами. Завдяки композитному характеру структури шаруваті імпульсно-плазмові покриття мають більш високу (на 10-20 %) абразивну зносостійкість по відношенню до моношарових покриттів.

7. Запропоновано та реалізовано принцип використання катодів ЕАПП композитного типу (тугоплавкі включення + легкоплавка зв'язка) для прямого отримання зносостійких імпульсно-плазмових покриттів без пост-плазмової термічної обробки для виділення карбідів. Застосування композитів із високим вмістом карбідів (на кшталт твердих сплавів) не є раціональним для ЕАПП, оскільки мала частка зв'язки призводить до випаровування карбідів, а не їх вивільнення, до того ж відбувається зміщення катодної «плями» з катоду до більш електропровідного бронзового кріплення катоду. Все це не дозволяє отримувати покриття з високою об'ємною часткою карбідних часток.

8. Виготовлено методом спікання композитний катод «50 % карбід WC+ 50 % Al-бронза». Його використанням дозволило отримати композитне імпульсно-плазмове покриття, синтезоване на поверхні сірого чавуну прямим перенесенням карбідів у нерозплавленому вигляді внаслідок легкого оплавлення бронзової зв'язки. Покриття продемонструвало підвищені трибологічні властивості (зменшення зносу у 200 разів) у порівнянні із міддю при сухому терті в контакті із сталеву поверхнею, що робить його перспективним для виготовлення електричних трибоконтатів.

9. Розроблено конструкцію аксіального катоду ЕАПП у вигляді трубки із низьковуглецевої нелегованої сталі, заповненої карбідами TiC та WC на епоксидній зв'язці. За допомогою такого катоду отримано (без пост-обробки) імпульсно-плазмове композиційне покриття «карбіди + тверда металева матриця», без тріщин. Наявність в покритті 25 % карбідів (WC та TiC), висока твердість матриці (500-1044 HV) та її гетерогенний характер, наявність 2 % оксидних плівок забезпечили покриттю високий комплекс трибологічних властивостей в умовах сухого тертя ковзанням. У порівнянні із сталлю 45 покриття мало більш

високу зносостійкість: в 4,4 рази – при терті в контактi із загартованою сталлю ШХ15 та у 16 разів – при терті в контактi із карбідом кремнію.

10. Вперше запропоновано та реалізовано використання імпульсно-плазмового нанесення покриття, що містить легуючі компоненти, перед лазерним легуванням поверхні сталей та чавунів в режимі оплавлення. Технологічне поєднання різних концентрованих джерел енергії (лазерного променю та плазмового імпульсу) опробовано при хімічному та структурному модифікуванні сірого чавуну СЧ-35. Це дозволило отримати в чавуні структуру легованого вольфрамом та міддю ледебуриту, що забезпечило 5-кратне збільшення мікротвердості (до 900-1000 HV) і 15-кратне збільшення зносостійкості порівняно з вихідною структурою чавуну.

РОЗДІЛ 6

РОЗРОБКА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ Й ВЛАСТИВОСТЕЙ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНИХ ГІБРИДНИХ СПЛАВІВ ТРИБОЛОГІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Попри те, що високолеговані чавуни вже на протязі останніх 80 років входять до групи найбільш вживаних сплавів триботехнічного призначення, в світі продовжуються інтенсивні дослідження, спрямовані на поліпшення їх експлуатаційних властивостей. Причиною цього є необхідність максимального використання резервів даних сплавів в плані подовження строку служби виробів, що дозволить компенсувати високі затрати на їх виготовлення та отримувати значний економічний ефект. Одним з сучасних напрямів вдосконалення хімічного складу білих чавунів є використання бору в якості одного з основних легуючих елементів. Попри досить велику кількість опублікованих за цією темою робіт [224], вплив бору на структуру, фазовий хімічний склад та властивості комплексно-легованих чавунів залишається недостатньо вивченим.

6.1 Вплив мікролегування бором на структуру та твердість хром-молібденового чавуну

В даній роботі вивчали вплив мікролегування бором на мікроструктуру та твердість білого чавуну з високим вмістом хрому (15 %) та молібдену (2 %) [225]. Експериментальні чавуни були виготовлені плавленням в 60-кг індукційній печі з використанням чавуну, сталевого брухту та феросплавів (Fe-Mn, Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-Ti та Fe-B). Перед введенням бору розплав послідовно розкислювали алюмінієм та титаном. Розплав перегрівали до 1500 °C і розливали у графітові форми для формування виливків діаметром 30 мм і довжиною 250 мм. Розливку сплавів вели фракційно, тобто після виливання першої порції розплаву (чавун без бору), в піч вводили Fe-20%B, послідовно збільшуючи його кількість.

Хімічний склад отриманих чавунів наведено в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1

Хімічний склад експериментальних чавунів (мас. %)

Позначення чавуну	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ti	B
А	3,62	0,60	0,72	14,70	1,90	0,07	-
Б	3,61	0,59	0,70	14,71	1,90	0,07	0,25
В	3,62	0,59	0,70	14,68	1,90	0,07	0,50

Зображення мікроструктури чавунів в литому стані представлені на рис. 6.1-6.3. Чавун без додавання бору відноситься до доєвтектичних сплавів і має структуру, що складається з аустенітних дендритів і карбідної евтектики двох типів: «Аустеніт + M_7C_3 » розеткоподібної морфології (див. рис. 6.1, а, б) та евтектики скелетної морфології, характерної для «Аустеніт+ Mo_2C » (зазвичай присутня в чавунах, легованих 2-3 % Мо) (див. рис. 6.1, в). Останнє підтверджується ЕДА-мапою розподілу молібдену (див. рис. 6.1, г), з якої видно, що «скелетні» карбіди містять високу кількість Мо (мають біло-рожевий колір на мапі), тобто вони є карбідами молібдену. В інших карбідах (позначених літерами «А» і «В») вміст молібдену є значно нижчим. Також в структурі чавуну А виявлено дисперсні (< 5 мкм), рівномірно розподілені в структурі, включення карбіду ТіС (див. рис. 6.1, д). У литому стані чавун А має переважно аустенітну матрицю; перліт присутній в невеликій кількості (див. рис. 6.1, б, д).

Як видно з рис. 6.2, а, б, структура чавуну, легованого 0,25 % В, повністю складається із евтектичних колоній «Аустеніт + M_7C_3 », тобто цей сплав є евтектичним. Він має аустенітну структуру матриці з окремими ділянками перліту, а також голчастого мартенситу по контуру евтектичних карбідів (див. рис. 6.2, в). Крім того, в структурі спостерігаються в невеликій кількості колонії евтектики «Аустеніт+ Mo_2C » (див. рис. 6.2, г).

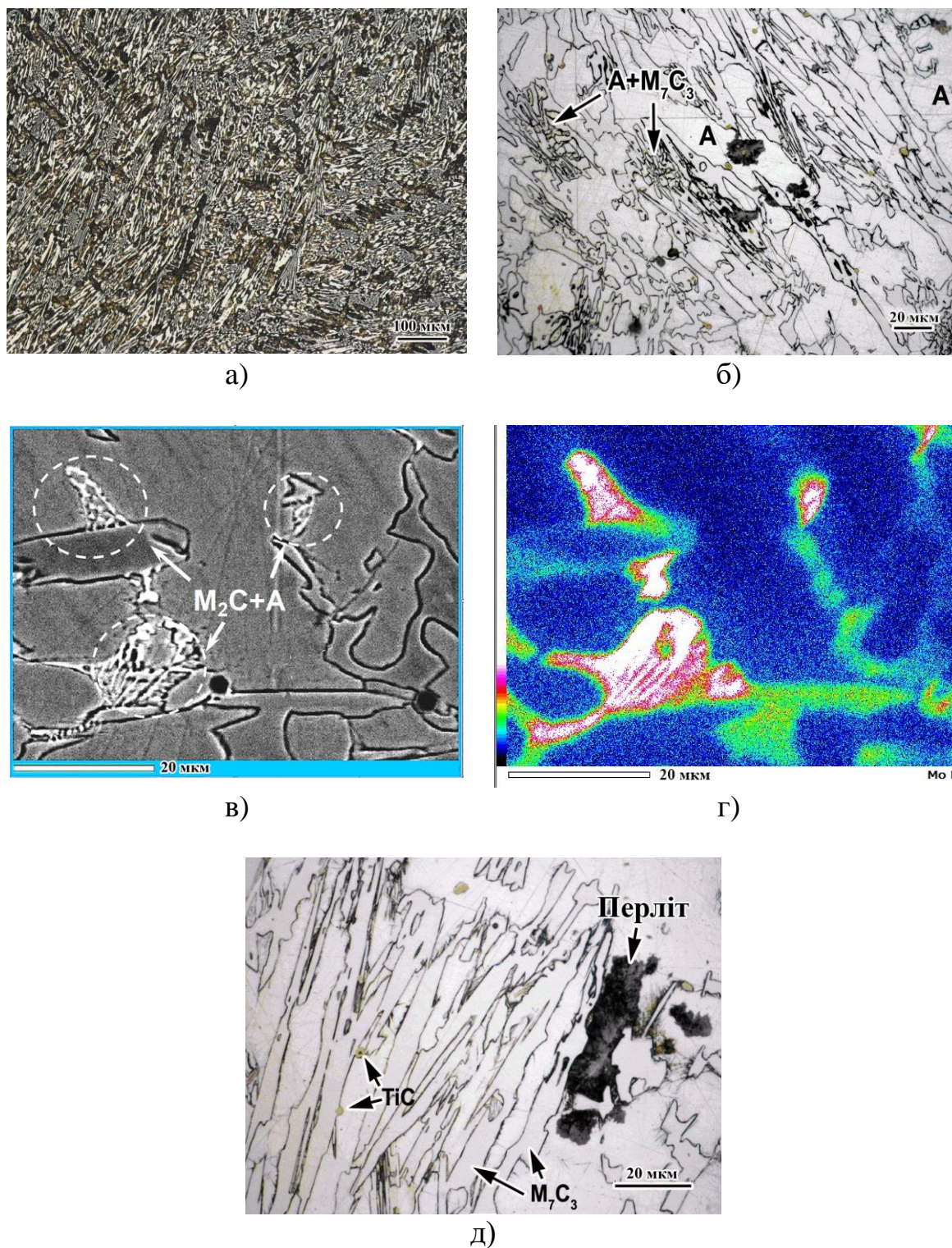


Рис. 6.1. Мікроструктура чавуну А в литому стані (а, б), колонії евтектики «Аустеніт+Mo₂C» (окреслених колом) (в) та мапінг розподілу молібдену в межах цієї ділянки (г), перлітні колонії в матриці чавуну (д)

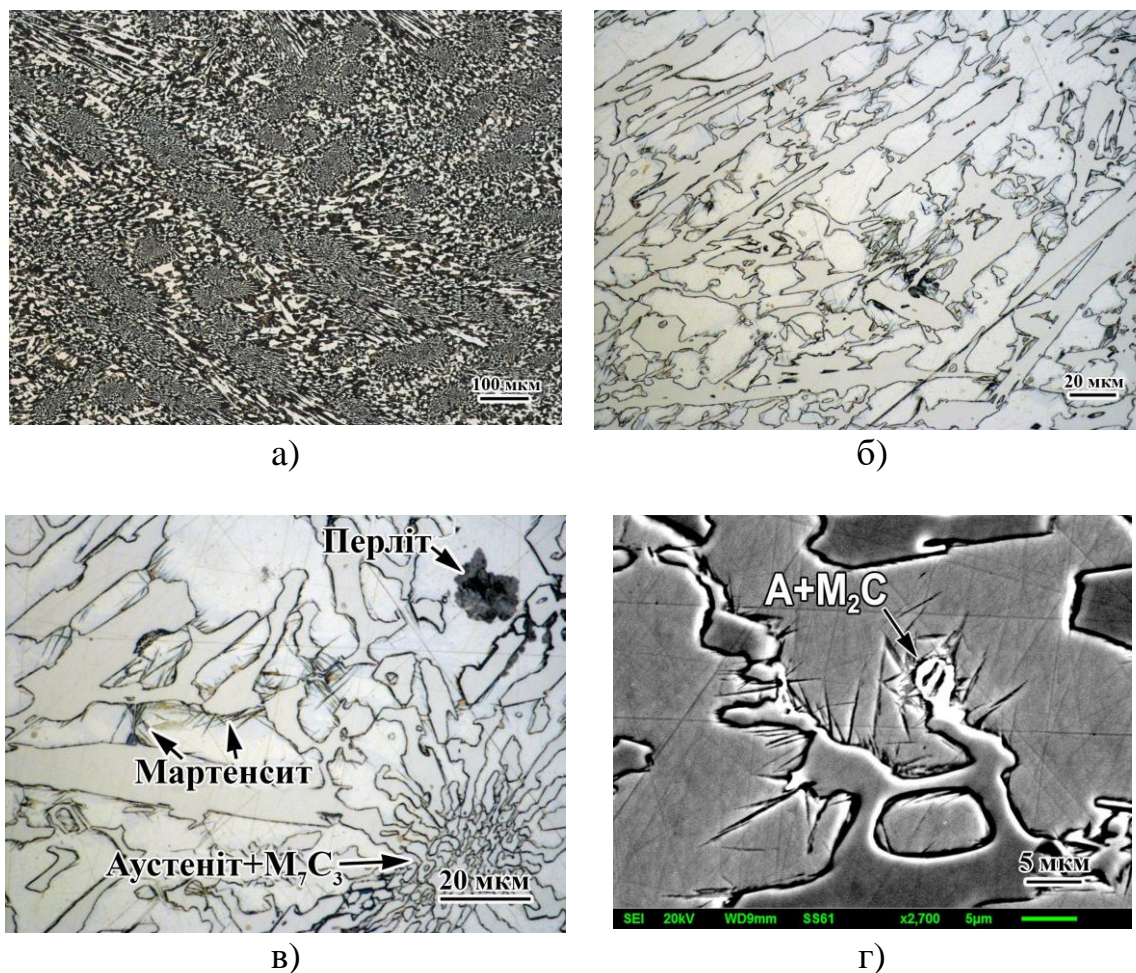


Рис. 6.2. Мікроструктура чавуну Б в литому стані: евтектична структура «Аустеніт + M_7C_3 » (а, б), ділянки перліту та мартенситу (в), ділянки евтектики «Аустеніт+ Mo_2C » (г)

Збільшення вмісту бору до 0,50 % (чавун В) привело до переходу чавуну в заевтектичну область, що проявилось у появі крупних первинних карбідів M_7C_3 гексагональної форми, оточених евтектичними колоніями (рис. 6.3, а, б). В структурі сплаву В евтектика «Аустеніт + M_7C_3 » займає приблизно половину об'єму сплаву; інша половина зайнята карбідною евтектикою у вигляді грубої карбідної сітки. На рис. 6.3, б евтектика «Аустеніт + M_7C_3 » обведена чорним пунктиром, тоді як колонії сітчастої евтектики обведені червоним пунктиром. На окремих ділянках поряд з первинними карбідами M_7C_3 виявлено ледебури-топодібну евтектику «Аустеніт (Перліт)+ M_3C » сотової морфології (див. рис. 6.3, г). На відміну від сплаву А і Б, евтектика «Аустеніт+ Mo_2C » не була виявле-

на в структурі чавуну В. Матриця цього чавуну складається з аустеніту, перліту та мартенситу (див. рис. 6.3, д).

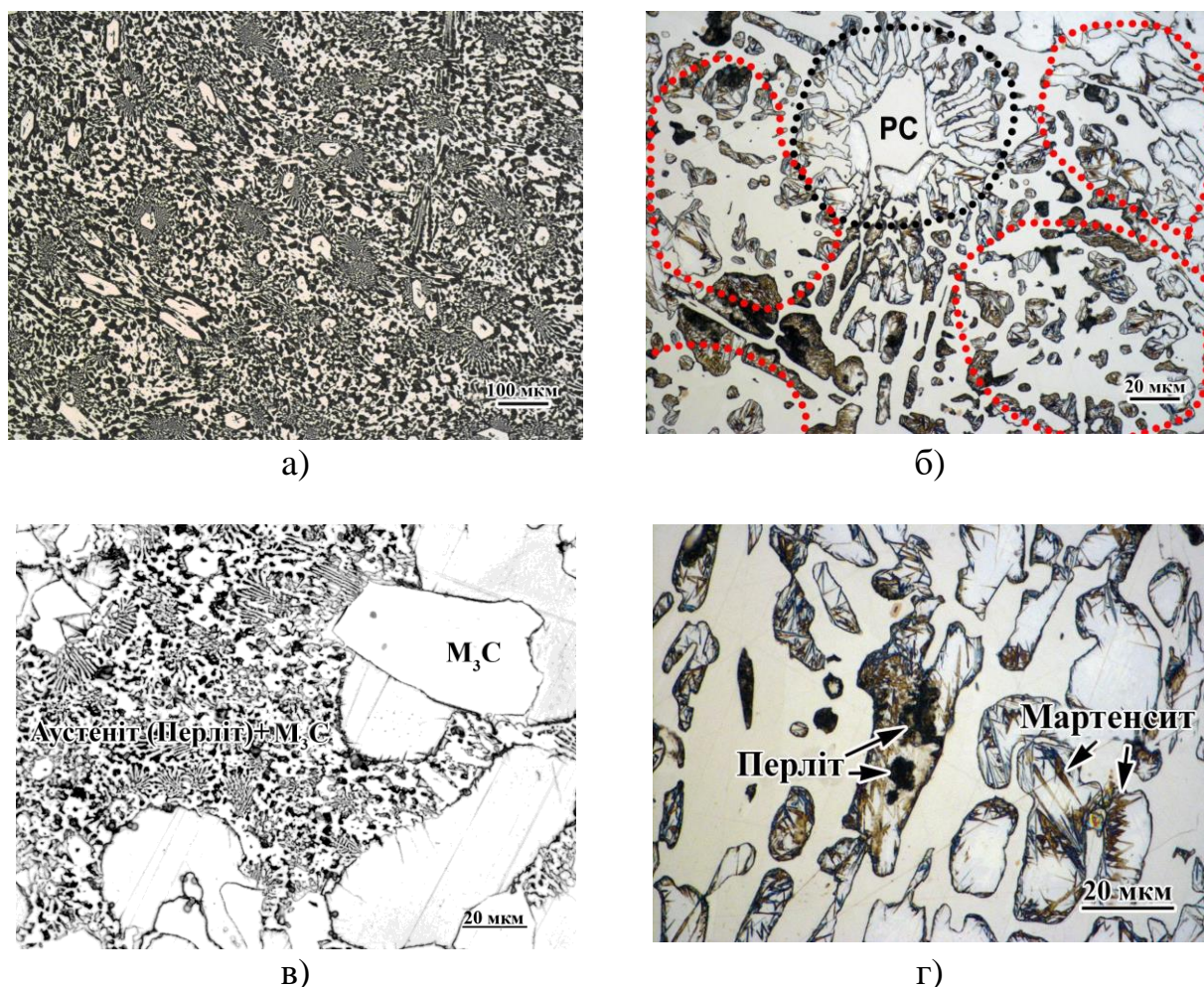


Рис. 6.3. Мікроструктура чавуну В в литому стані. (PC – первинний карбід M_7C_3)

Об'ємна частка карбідів (евтектичних і первинних) була підрахована лінійним методом Розівалю. Встановлено, що зі збільшенням вмісту бору об'ємна частка карбиду поступово зростає з $36,5 \pm 3,2$ % до $51,8 \pm 4,7$ % (рис. 6.4, а). Твердість чавуну відповідно збільшилась з 514 HV (55 HRC) при 0 % В до 672 HV (60 HRC) – при 0,50 % В (див. рис. 6.4, б). Вплив вмісту бору на об'ємну частку карбідів та твердість чавуну описується регресійними рівняннями:

$$\text{Об'ємна частка карбиду (\%)} = 30,6 \cdot [\%B] + 36,42 \quad (R^2=0,99) \quad (6.1)$$

$$\text{Твердість (HRC)} = 10,0 \cdot [\%B] + 54,8 \quad (R^2=0,99) \quad (6.2)$$

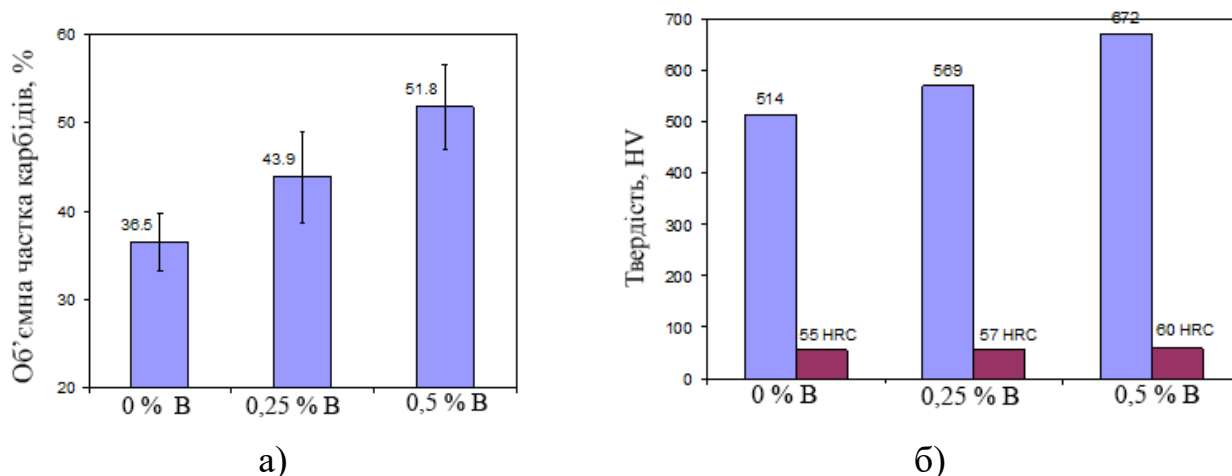


Рис. 6.4. Вплив бору на сумарну об'ємну частку карбідів (а) та твердість чавунів (б) в литому стані

Фазовий склад чавунів був визначений рентгеноструктурним методом. Як впливає з дифрактограм, представлених на рис. 6.5, усі три чавуни характеризувалися дифракційними максимумами, які можуть бути віднесені до αFe , γFe , Cr_7C_3 , Fe_3C , TiC і Mo_2C . Автентичні піки карбиду Fe_3C були знайдені лише в сплавах Б і В, що однозначно підтверджує присутність цього карбиду в структурі чавунів. Піки боридів виявлені не були в жодному зі сплавів. Порівняння інтегральних інтенсивностей піків $(111)\gamma\text{Fe}$ та $(110)\alpha\text{Fe}$ дозволило встановити, що при збільшенні вмісту бору об'ємна частка аустеніту в матриці чавунів зменшилась з 58,7 % (чавун А) до 32,3 % (чавун В) (рис. 6.6).

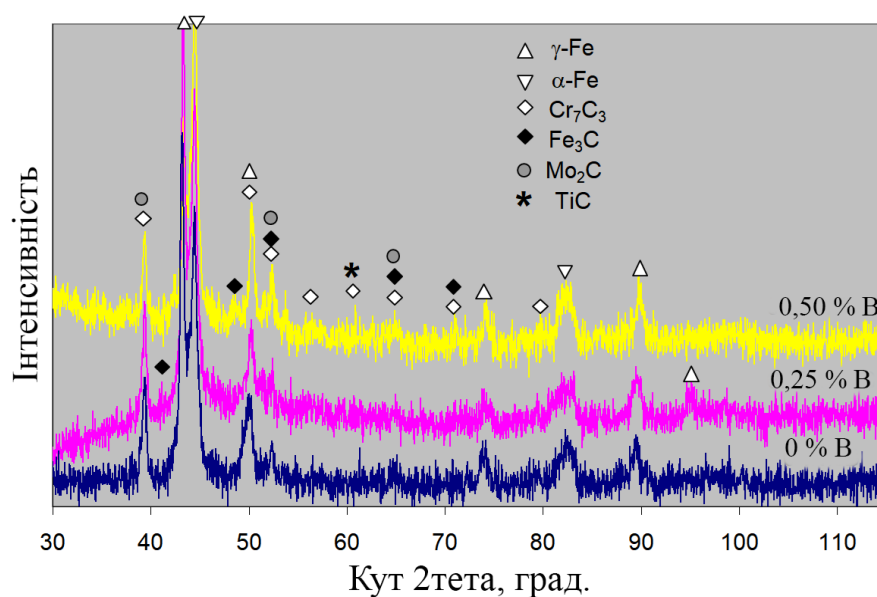


Рис. 6.5. Дифрактограми досліджених чавунів в литому стані ($\text{CuK}\alpha$)

Був досліджений вплив бору на структуру і твердість чавуну в загартованому стані. Для цього зразки піддали дестабілізаційній термічній обробці за режимом: нагрів до 950 °С, витримка 2 год, охолодження – масло. Така обробка призвела до суттєвої зміни мікроструктури: в усіх експериментальних чавунах відбулось виділення великої кількості дисперсних вторинних карбідів різної форми (зернистої, кутастої або голчатої) (рис. 6.6). Збіднена вуглецем та легуючими елементами (дестабілізована) аустенітна матриця при охолодженні перетворилась на дрібноголчастий мартенсит. Довжина мартенситних голок контролюється середньою відстанню між вторинними карбідами, тобто становить лише кілька мікрометрів. В процесі термообробки відбулась деяка сфероїдизація евтектичних та первинних карбідів, про що свідчать їх закруглені кути та ребра (див. рис. 6.6, б, є).

Описані зміни структури забезпечили різке підвищення твердості чавунів відносно литого стану. Середня твердість загартованих чавунів склала 898 HV (66,8 HRC) – в чавуні А, 954 HV (68,5 HRC) – в чавуні Б та 1038 HV (71,0 HRC) – в чавуні С. Така твердість характеризується як дуже висока для сплавів на Fe-C основі, наближаючись до нижньої границі твердості металокерамічних твердих сплавів. Рентгеноструктурні дослідження показали різке зниження вмісту аустеніту в матриці загартованих чавунів відносно литого стану: вміст аустеніту становив 28,1 % в чавуні А, 12,1 % – в чавуні Б і 8,7 % – в чавуні В (рис. 6.7).

Дослідження групи сплавів А, Б і В показало, що введення навіть невеликої кількості бору (недостатньої для утворення боридів) в високохромистий чавун суттєво збільшує об'ємну частку карбідів завдяки зміщенню евтектичної точки чавуну в бік меншої концентрації вуглецю під впливом бору, внаслідок чого відбувся перехід від доевтектичного до заевтектичного типу структури. Такий вплив бору підтверджується також аналізом фазових діаграм стану високохромистого чавуну для різних концентрацій бору, отриманих термодинамічним моделюванням за допомогою програми «Thermo-Calc». Видно, що в чавуні без бору евтектична точка відповідає 3,55 % С (рис. 6.8, а), а при додаванні 0,5 % В вона зміщується до 3,00 % С (див. рис. 6.8, б). Збільшення кількості ка-

рбідів під впливом бору призводить до збіднення матриці карбідоутворюючими елементами, що знижує вміст залишкового аустеніту, сприяючи додатковому підвищенню твердості загартованого чавуну.

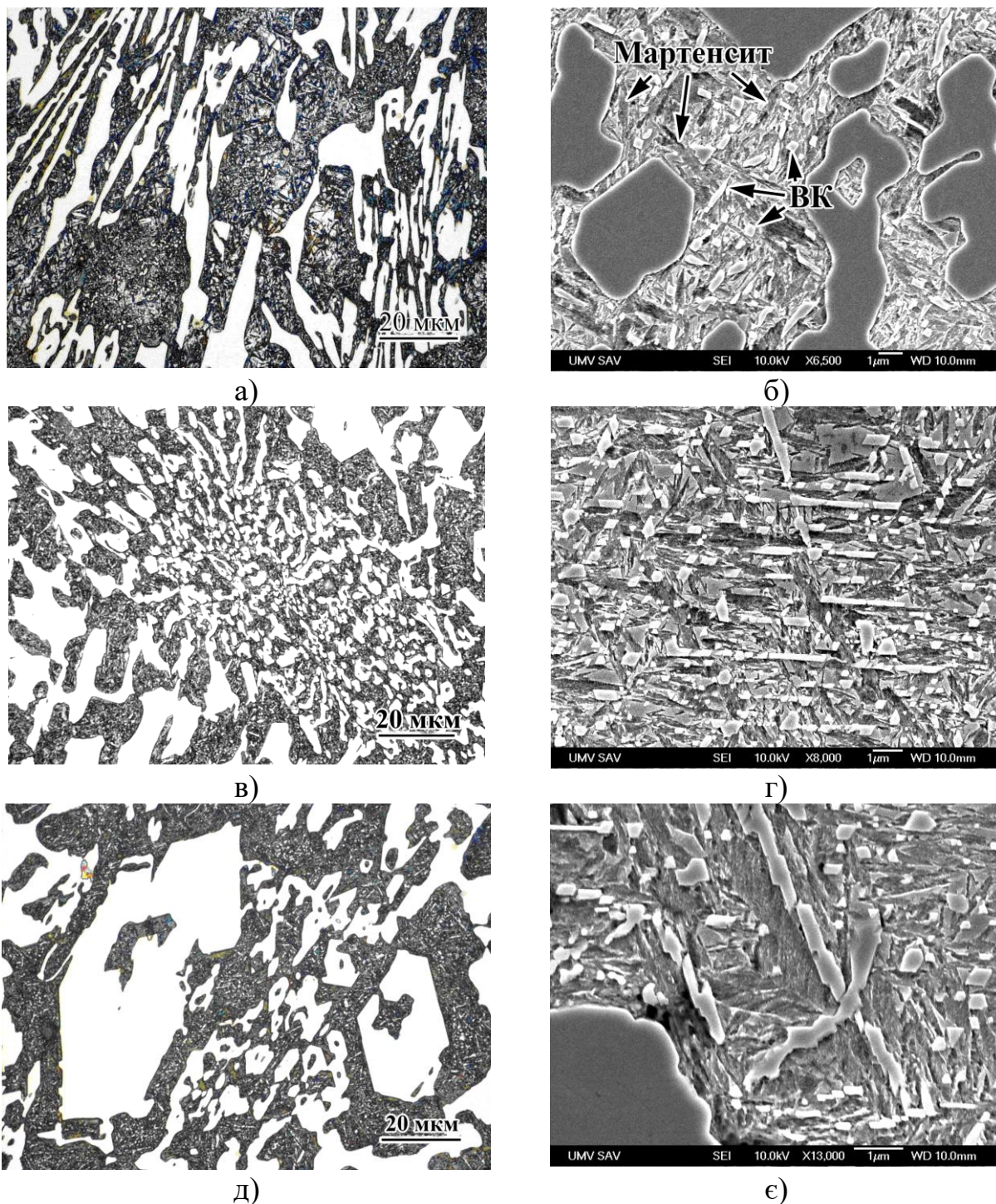


Рис. 6.6. Мікроструктура чавунів після термічної обробки: чавун А (а, б), чавун Б (в, г), чавун В (д, е)

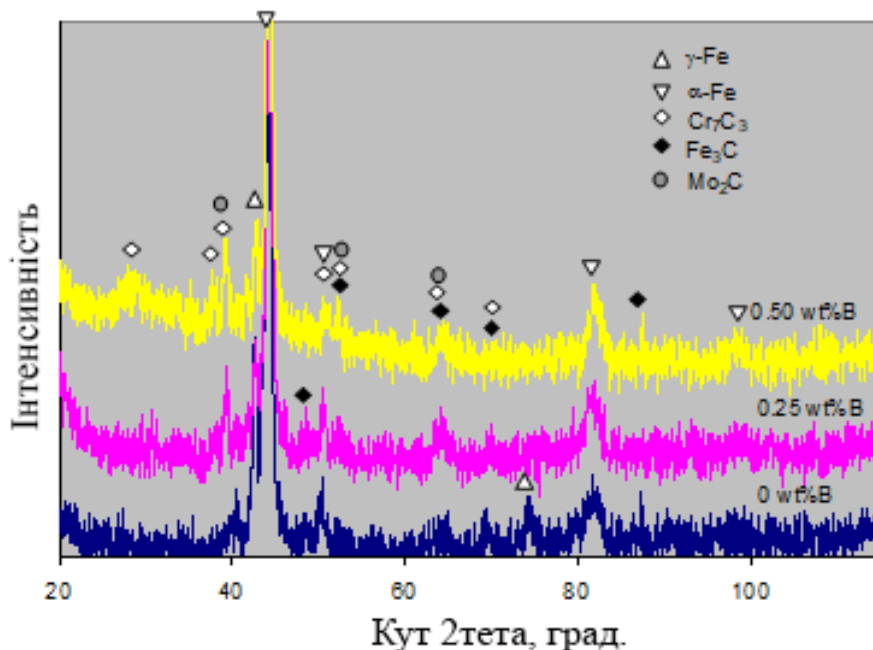


Рис. 6.7. Дифрактограми досліджених чавунів після термічної обробки ($\text{CuK}\alpha$)

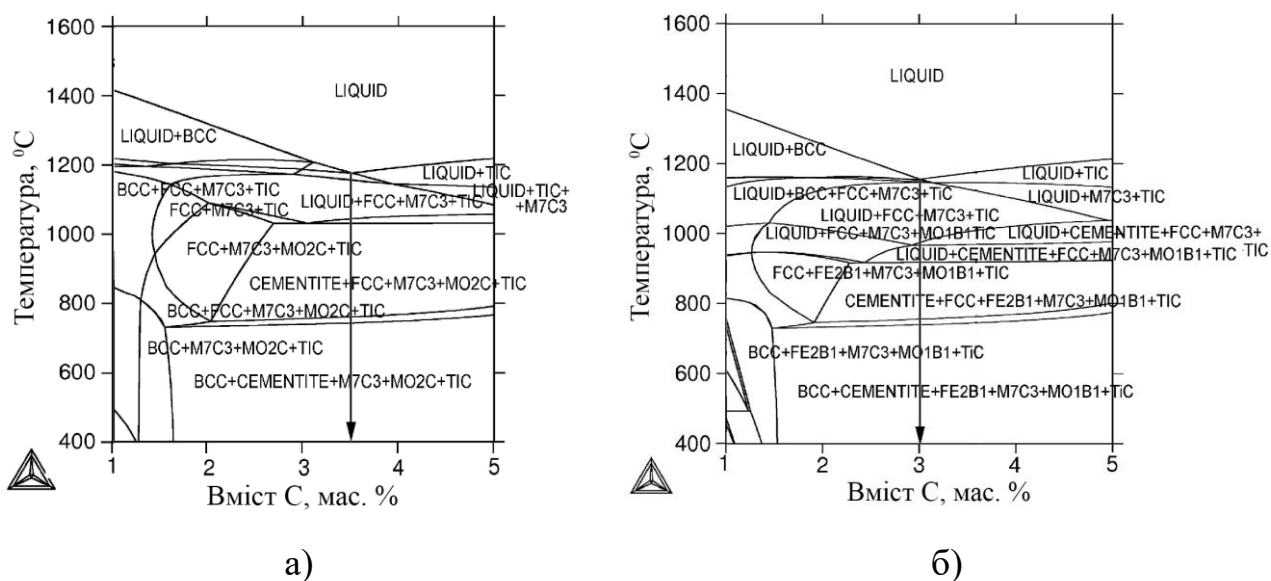


Рис. 6.8. Діаграми фазового стану «М-Fe-C» (а) та «М-Fe-C-0,5 % В» (б) (де М – вміст легуючих елементів в чавуні, тобто 14,7 % Cr, 1,90 % Мо, 0,6 % Si, 0,70 % Mn, 0,07 % Ti)

Таким чином, додавання бору в комплексно-легований білий чавун є додатковим ресурсом підвищення його механічних та експлуатаційних властивостей. Цей підхід був реалізований при розробці нової групи зносостійких сплавів, результати якої представлені нижче.

6.2 Концепція розробки «гібридних» зносостійких сплавів

В даній роботі вперше запропоновано «гібридну» концепцію розробки трибологічних сплавів з високою абразивною зносостійкістю (рис. 6.9) [226, 227]. Ця концепція поєднує три різні підходи до дизайну зносостійких сплавів на Fe-C основі, а саме: (а) застосування багатоконпонентного легування (комплексне введення кількох сильних карбідоутворюючих елементів – W, Mo, V, Cr) [86, 87]; (б) часткову заміну вуглецю на бор для формування твердих боридних та карбоборидних фаз [92]; (в) застосування карбідів сильних карбідоутворюючих елементів (Ti, Nb, Zr, Ta) для створення РММС – «Particulate Reinforced Metal Matrix Composite» (зміцнених дисперсними частками композитів з металевою матрицею) [95, 229]. Крім того, відомо введення названих елементів (найчастіше Ti та Nb) для модифікації структури легованих чавунів через утворення дисперсних карбідів/карбонітридів, які слугують зародками при кристалізації сплавів.



Рис. 6.9. Схема концепції розробки гібридних зносостійких сплавів

Відповідно до названої концепції було обрано базовий склад сплавів, який передбачав введення однакової кількості сильних карбідоутворюючих елементів – W, Mo, V – (по 5 % кожного) для формування комплекснолегованих боридних фаз підвищеної твердості [108,112]. Хром вводили з метою: (а)

підвищення в'язкості руйнування боридів [109, 112], (б) зв'язування вуглецю (який може бути «вільним» після утворення боридів) з утворенням зносостійкого карбіду M_7C_3 , і (в) контролю структури та твердості матриці за рахунок часткового розчинення в ній хрому [1]. Вміст хрому (10 %) був подвоєний відносно вмісту W, Mo та V з урахуванням його меншої спорідненості до вуглецю (бору) задля створення можливості для конкуренції хрому з іншими елементами в процесах формування карбідних/боридних фаз. Титан був введений для утворення високотвердих карбідів і карбоборидів титану (28-35 ГПа для TiC [229] і 25 ГПа для TiB_2 [230]) та для подрібнення евтектичної структури сплавів [128]. Вміст титану був обраний нижчим за інші карбідоутворюючі елементи (2,5 %), щоб запобігти утворенню ливарних дефектів, які виникають внаслідок реакції титану з газами повітря (O_2 , N_2 , H_2) при плавці без захисної атмосфери. Згідно з [231, 232], додавання до 2 % Ti є достатнім для покращення структури високохромистого чавуну, при цьому ливарні дефекти не виникають. Крім того, титан зв'язує вуглець в пропорції 4:1, що збіднює розплав на вуглець та призводить до суттєвого зменшення об'ємної частки евтектичного карбіду, що може погіршити зносостійкість сплаву [232]. Вміст марганцю та кремнію в сплавах складав близько 1 % кожного елемента, що є звичайним для легованих білих чавунів.

Для вибору вмісту вуглецю і бору в сплавах застосували математичне планування експерименту згідно з матрицею повного факторного плану 3^2 (див. розд. 2). Дві незалежні величини – вміст вуглецю (фактор F_1) і вміст бору (фактор F_2) – варіювали на трьох рівновіддалених рівнях. Номінальні значення вмісту C становили 0,3 % («нижній» рівень), 0,7 % («середній» рівень) та 1,1 % («верхній» рівень). На кожному з цих рівнів вміст бору становив 1,5 %, 2,5 % і 3,5 %. Таким чином, загальна кількість сплавів (у відповідності до обраного плану експерименту) становила $3^2=9$. Усі сплави мали однаковий номінальний хімічний склад (Fe-5%W-5%Mo-5%V-10%Cr-2.5%Ti-1%Mn-1%Si), але відрізнялися за вмістом бору та вуглецю.

Матриця експерименту та номінальний вміст бору та вуглецю в сплавах наведені в табл. 6.2. Експериментальні сплави були виплавлені за процедурою, описаною в підрозділі 6.1. Хімічний склад отриманих сплавів наведено в табл. 2.1.

Таблиця 6.2

Матриця експерименту та номінальний вміст вуглецю та бору в сплавах

Позначення сплаву	Матриця		Вміст елементів (мас.%)	
	F ₁ (C)	F ₂ (B)	C	B
0,3C-1,5B	-1	-1	0,3	1,5
0,3C-2,5B	-1	0	0,3	2,5
0,3C-3,5B	-1	1	0,3	3,5
0,7C-1,5B	0	-1	0,7	1,5
0,7C-2,5B	0	0	0,7	2,5
0,7C-3,5B	0	1	0,7	3,5
1,1C-1,5B	1	-1	1,1	1,5
1,1C-2,5B	1	0	1,1	2,5
1,1C-3,5B	1	1	1,1	3,5

6.3 Термодинамічне моделювання процесу кристалізації гібридних сплавів

На рис. 6.10 представлено фазові діаграми «М (базовий склад) – C – В», отримані за допомогою програмного забезпечення «Thermo-Calc» з використанням бази даних «TCFE12: TCS Steel and Fe-alloys (2022)». Діаграми характеризують зміну структури в базовому сплаві (Fe-5%W-5%Mo-5%V-10%Cr-2.5%Ti-1%Mn-1%Si) з різним вмістом вуглецю в залежності від концентрації бору.

У всіх сплавах кристалізація починається з утворення первинних включень, тобто карбіду TiC або бориду WB. Первинні фази формуються при темпе-

ратурах вище температур евтектичних перетворень в сплавах. Вуглець збільшує максимальну концентрацію бору, за якої карбід титану кристалізується першим: від 1,7 % В (при 0,3 % С) до 3,1 % В (при 1,1 % С). При перевищенні цієї концентрації кристалізація починається з утворення первинного бориду вольфраму WB; при більш низьких температурах разом з WB виділяється карбід TiC.

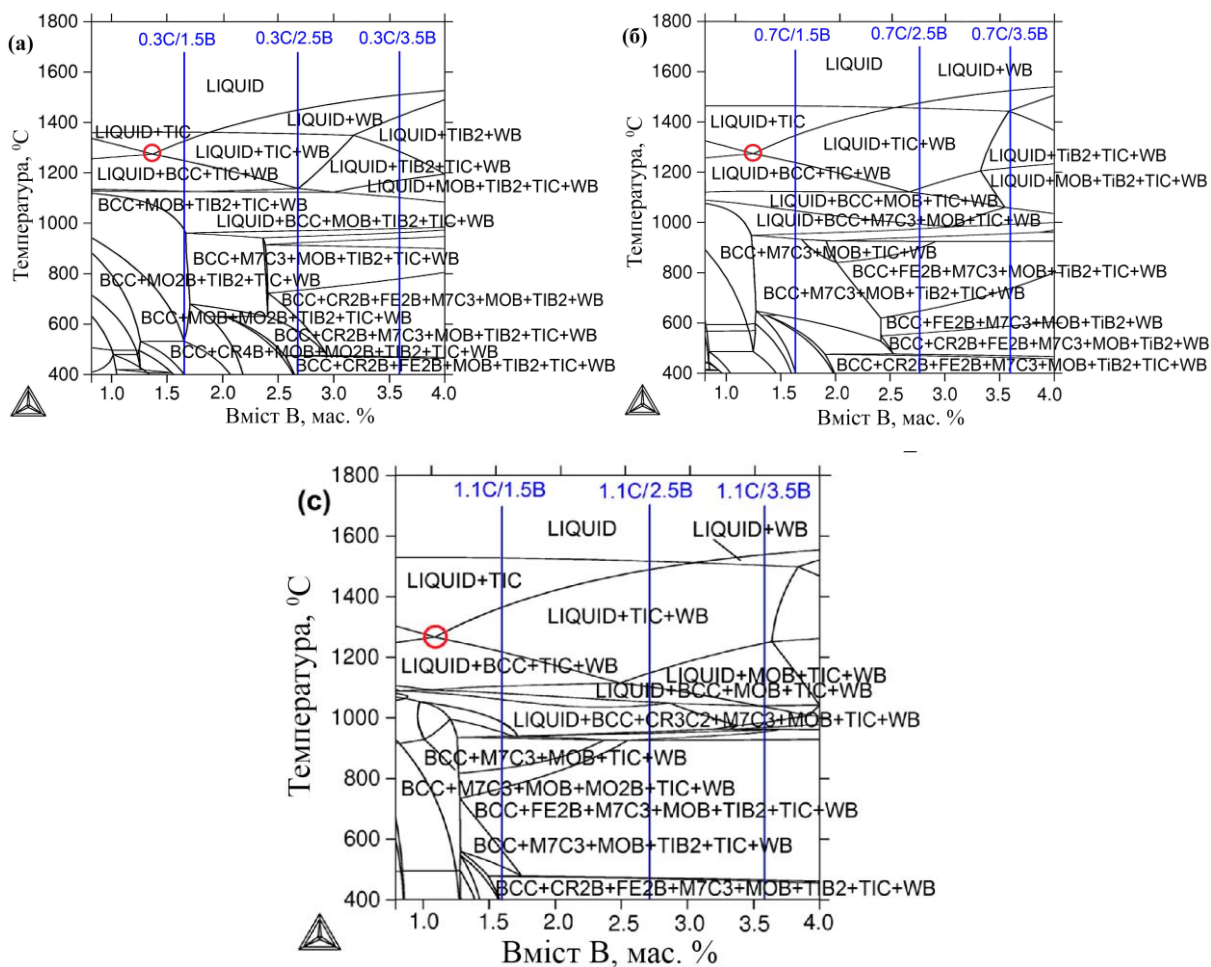


Рис. 6.10. Фазові діаграми стану для сплавів «М(Fe)-С-В» для різного вмісту вуглецю: (а) 0,3 % С, (б) 0,7 % С і (в) 1,1 % С. Вертикальні сині лінії позначають вміст бору в досліджуваних сплавах (М: 5%W, 5%Mo, 5%V, 10%Cr, 2.5%Ti, 1%Mn, 1%Si)

Вміст бору в сплавах 0,3С-1,5В, 0,7С-1,5В та 1,1С-1,5В є близьким до евтектичного (позначений на рис. 6.10 червоним колом), тобто ці сплави можуть мати повністю евтектичну структуру. При 2,5-3,5 % В сплави відносяться до заевтектичної області; їх кристалізація починається з виділення первинного бо-

риду WB. У сплавах з 0,3-0,7 % C і 3,5 % В, в міру зниження температури, за боридом WB кристалізуються інші первинні фази: $WB \rightarrow TiC \rightarrow TiB_2 \rightarrow MoB$. За більш низьких температур відбуваються послідовні евтектичні (перитектичні) перетворення, під час яких кристалізуються ферит та евтектичні бориди або карбіди. Більш детальний аналіз кристалізації розглянуто нижче на прикладі деяких сплавів.

6.3.1 Кристалізація сплаву 0,7C-2,5В

Згідно з діаграмою (див. рис. 6.10, б), кристалізація цього сплаву починається при 1472 °C виділенням із рідини первинних включень тетрагонального бориду вольфраму WB за реакцією (рис. 6.11):

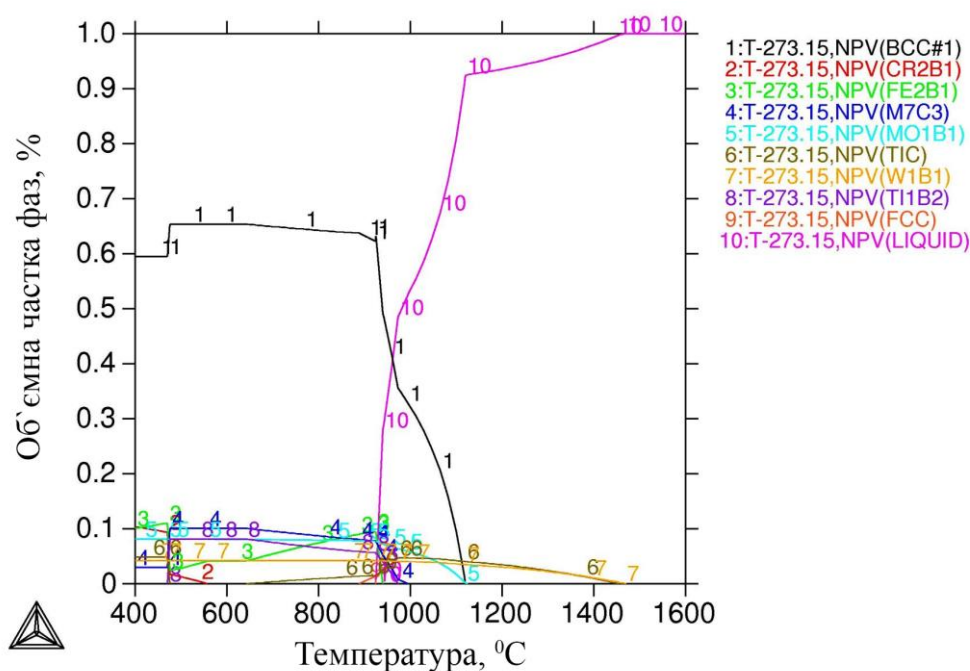
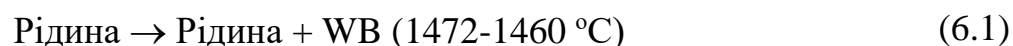


Рис. 6.11. Зміна фазового складу сплаву 0,7C-2,5В при кристалізації

Рівноважний вміст вольфраму в бориді WB становить 94,45 % (табл. 6.3). Вслід за ним, при 1460 °C починає кристалізуватися карбід TiC, і в достатньо широкому інтервалі температур (1472-1126 °C) ці дві фази формуються одночасно із зростанням їх сумарної об'ємної частки до ~6 %.



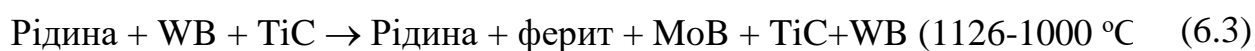
Таблиця 6.3

Рівноважний хімічний склад фаз в сплаві 0,7С-2,5В при 500 К та 10^5 Па

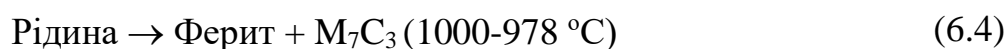
Фаза	Вміст елементів (мас. %)								
	С	В	W	Mo	Ti	Cr	Mn	Si	Fe
WB	-	5,55	94,45	-	-	-	-	-	-
TiC	16,46	-	-	-	83,54	-	-	-	-
MoB	-	10,10	-	89,90	-	-	-	-	-
Ферит	$8,5 \times 10^{-13}$	$3,13 \times 10^{-6}$	$2,92 \times 10^{-6}$	-	$6,7 \times 10^{-8}$	0,29	1,59	1,70	96,42
M_7C_3 (Cr, Mn) $_7C_3$	8,99	-	-	-	-	88,20	2,81	-	-
Cr ₄ B	-	4,94	-	-	-	95,06	-	-	-
Fe ₂ B	-	8,81	-	-	-	-	-	-	91,19

Формування WB та TiC збіднює рідину відповідними хімічними елементами (С, В, W, Ti), що викликає каскад послідовних евтектичних реакцій з кристалізацією заліза у вигляді фериту. При кристалізації карбідів та боридів кремній та марганець відтісняються у рідину, внаслідок чого ці елементи накопичуються в фериті, де при 500 К їх вміст становить 1,70 % та 1,59 % відповідно, що більше ніж у півтора рази перевищує їх загальну концентрацію у сплаві. Рівноважний вміст інших елементів в фериті є дуже низьким, особливо вуглецю та титану.

В інтервалі температур 1126-1000 °С формується евтектика «ферит+МоВ», паралельно з цим продовжується виділення первинних бориду WB та карбиду TiC:



Формування карбідів та боридів Ti, W, Mo загальним об'ємом біля 17 % та виділення 35 % фериту різко збільшує вміст хрому у рідині, яка залишається на кінець реакції (6.3). Це створює умови для виділення багатого на хром гексагонального карбиду M_7C_3 (а точніше $(Cr, Mn)_7C_3$ (див. табл. 6.3), який кристалізується в інтервалі 1000-978 °C за евтектичною реакцією:



Як впливає з рис. 6.12, в температурному інтервалі 978-475 °C саме диборид титану TiB_2 має найменшу енергію Гіббса з усіх фаз, тому при 978 °C починається його кристалізація за евтектичною реакцією (6.5):

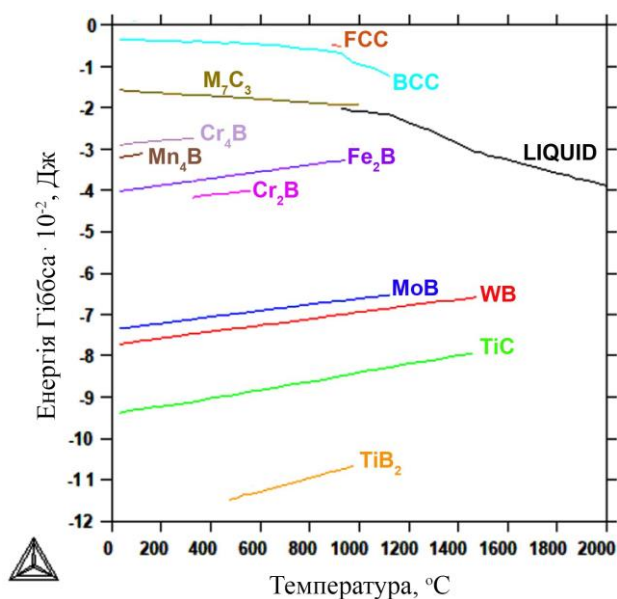
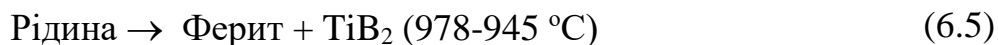
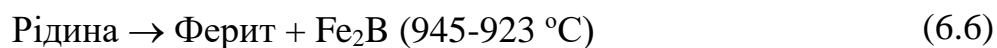


Рис. 6.12. Температурні залежності енергії Гіббса для різних фаз сплаву 0,7C-2,5B

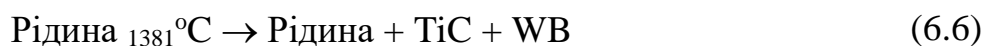
По завершенню реакції (6.5) рідина є дуже збідненою на легуючі елементи, а тому залишок бору пов'язується з залізом у борид Fe_2B в ході евтектичної реакції, яка відбувається в інтервалі 984-923 °C:



Нижче 923 °С формування структури сплаву відбувається за твердофазними реакціями. В інтервалі температур 923-891 °С структура металевої матриці складається із фериту та аустеніту, а нижче 891 °С – тільки з фериту. В інтервалі 563-333 °С утворюється борид хрому Cr₂В (за рахунок дисоціації дибориду титану), а при температурі нижче 333 °С Cr₂В перетворюється на більш багатий на хром борид Cr₄В (95,05 % Cr). Останнім (нижче 120 °С) формується борид марганцю Mn₄В. Згідно з результатами моделювання, після повного охолодження сплав має дві карбідні (TiC, M₇C₃) та п'ять боридних (WB, MoB, Fe₂В, Cr₄В, Mn₄В) фаз, а металева матриця має бути повністю феритною. Сумарна об'ємна частка карбідів та боридів має становити 45,05 %. За характером структури сплав є заевтектичним, оскільки його кристалізація починається з утворення первинних боридів вольфраму.

6.3.2 Кристалізація в сплавах, що вміщують 1,1 % С

Кристалізація в сплавах із вмістом вуглецю 1,1 % С починається з утворення первинних включень (рис. 6.13): карбиду TiC (в сплаві 1,1С-1,5В при 1521 °С та в сплаві 1,1С-2,5В при 1514 °С) та бориду WB (в сплаві 1,1С-3,5В при 1536 °С). За більш низьких температур кристалізуються інші первинні фази: (а) у сплаві 1,1С-1,5В – первинний борид WB (при 1381 °С):



(б) у сплаві 1,1С-2,5В – первинні бориди WB (при 1470 °С) та MoB (при 1120 °С):



(в) у сплаві 1,1С-3,5В: первинний карбід TiC (при 1503 °С) та MoB (при 1235 °С)

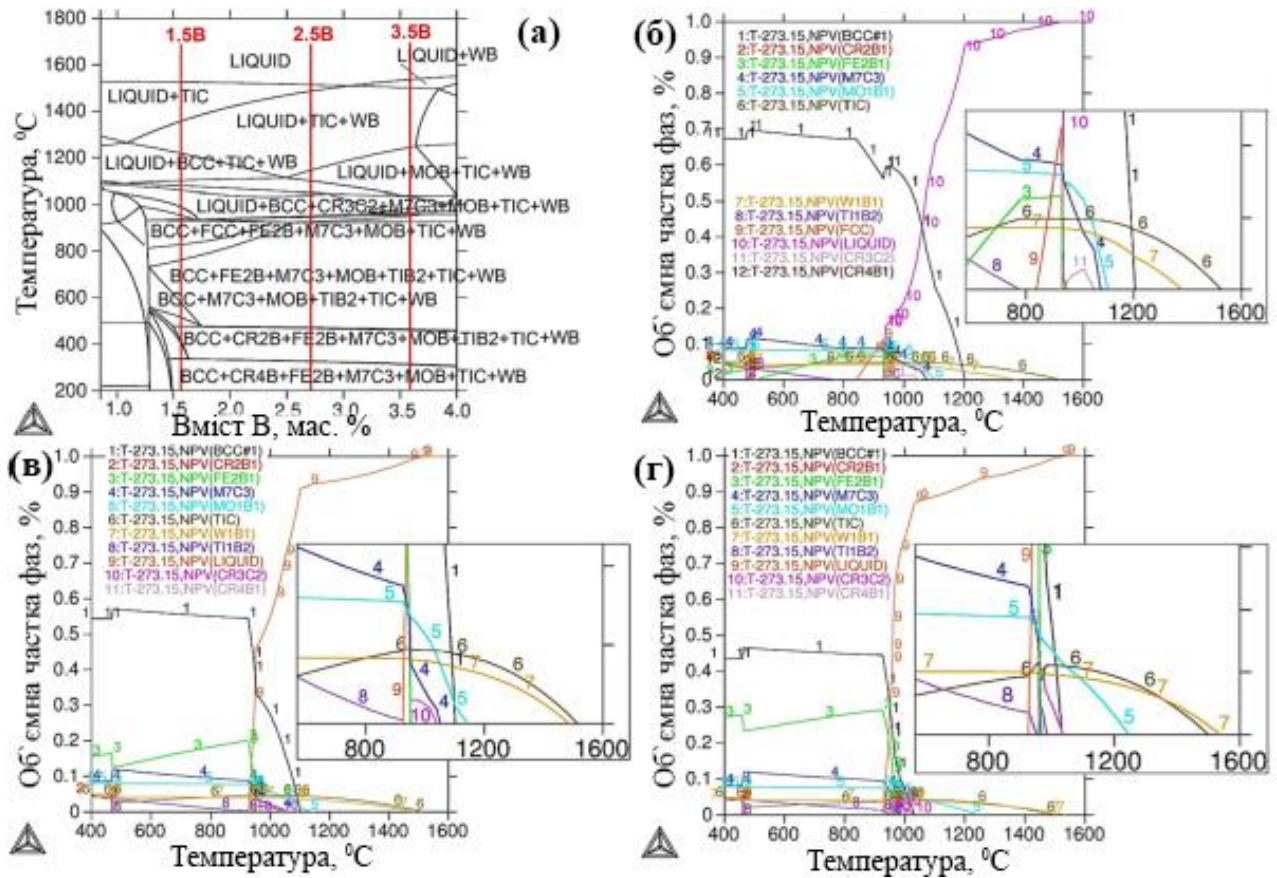
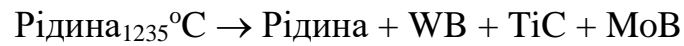
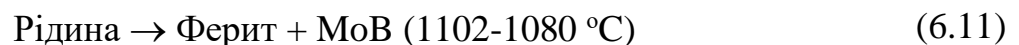
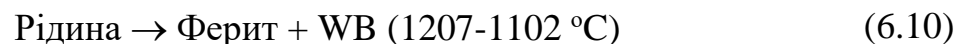


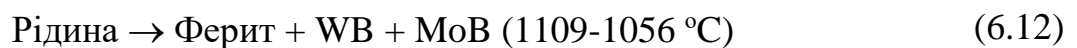
Рис. 6.13. Фазова діаграма стану для сплаву М-Fe-1,1%С-В (а) 1,1С-1,5В, (б) 1,1С-2,5В, (в) 1,1С-3,5В (г)

За більш низьких температур в сплавах відбувається низка нонваріантних перетворень:

(а) у сплаві 1,1С-1,5В:



(б) у сплаві 1,1С-2,5В:

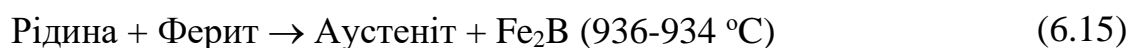


У сплаві 3,5В евтектичні реакції, що призводять до утворення WB та/або MoB, відсутні. Значне збіднення рідини W, Mo та B під час кристалізації боридів збагачує рідину хромом, що викликає утворення карбідних фаз на основі Cr шляхом евтектичних реакцій (6.13) (при 1080-1058 °С в сплаві 1,1С-1,5В та при 1056-1038 °С в сплаві 1,1С-2,5В) та (6.14) (при 1058-936 °С в сплаві 1,1С-1,5В; при 1038-950 °С в сплаві 1,1С-2,5В; при 1044-984°С в сплаві 1,1С-3,5В):

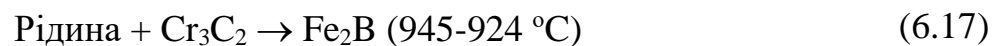
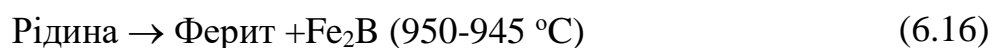


Карбід Cr_3C_2 є нестабільною фазою і під час реакції (6.14) перетворюється на більш стабільний карбід M_7C_3 [233, 234]. Решта розплаву кристалізується шляхом утворення бориду заліза відповідно до евтектичних (6.16, 6.18, 6.19, 6.22) і перитектичних (6.15, 6.17, 6.20, 6.21) реакцій:

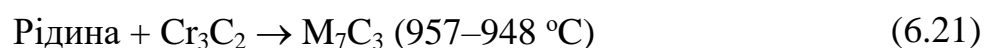
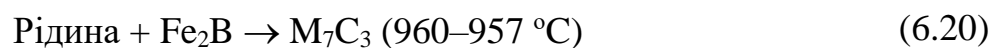
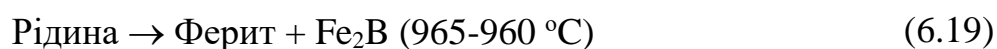
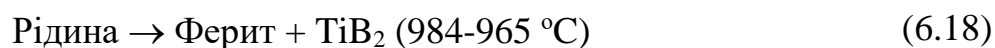
(а) у сплаві 1,1С-1,5В:

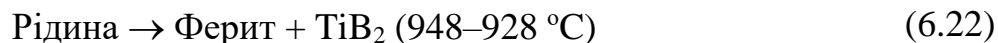


(б) у сплаві 1,1С-2,5В:

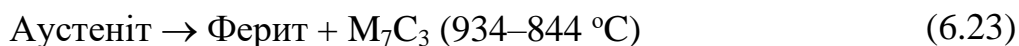


(в) у сплаві 1,1С-3,5В:





У твердому стані відбувається декілька фазових перетворень із зміною комбінацій утворених фаз і співвідношення їх об'ємних часток. У сплаві 1,5В аустеніт повністю перетворюється за евтектоїдною реакцією:



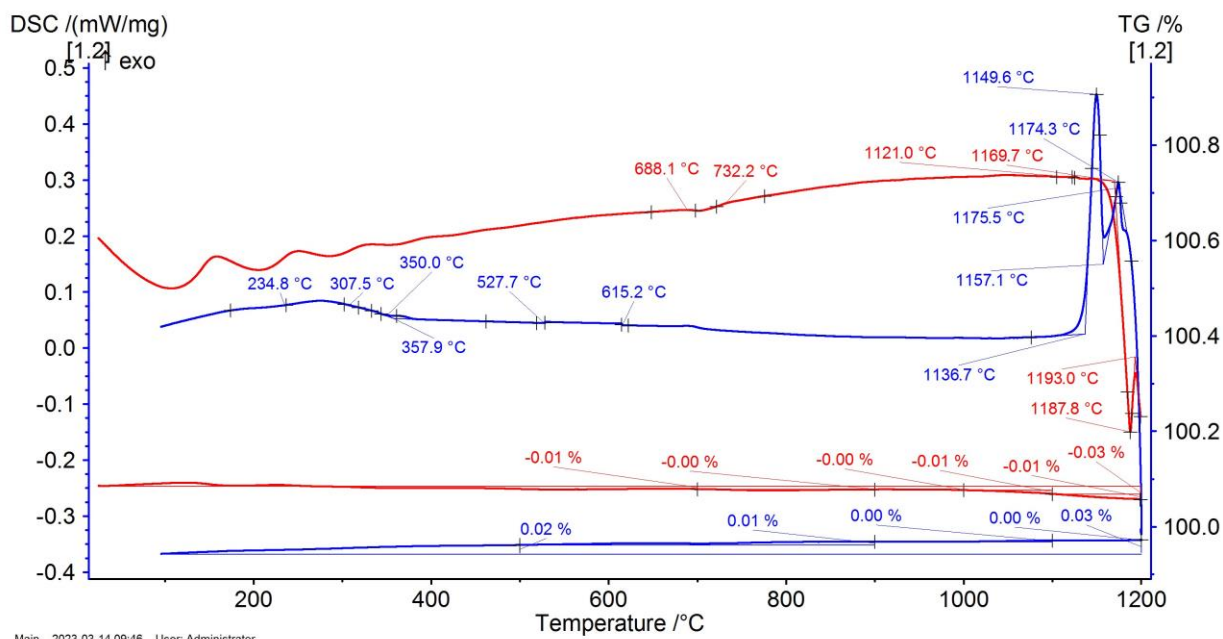
При зниженні температури в усіх сплавах відбуваються такі твердофазні перетворення: $\text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{B} \rightarrow \text{Cr}_4\text{B}$. Останньою фазою, яка кристалізується при 100–115 °С, є борид марганцю Mn_4B . Таким чином, всі три сплави із 1,1 % С містять при кімнатній температурі однаковий набір фаз: TiC , WB , MoB , M_7C_3 , Fe_2B , Cr_4B , Mn_4B , ферит. Загальна частка твердих фаз зростає зі збільшенням вмісту бору з 34,8 % (при 1,5 % В) до 45,4 % (при 2,5 % В) і до 57,5 % (при 3,5 % В) (табл. 6.4). У всіх сплавах первинний борид WB кристалізується до початку евтектичних реакцій, тому всі вони мають відноситись до заевтектичних ливарних сплавів. Виходячи з температурного інтервалу первинної кристалізації WB (1,5В: 1381–1207 °С, 2,5В: 1470–1109 °С, 3,5В: 1536–1044 °С), можна зробити висновок, що сплав 1,5В міститиме найменшу кількість первинних включень WB , тобто його структура буде найбільш наближеною до повністю евтектичного стану.

Результати термодинамічного моделювання були перевірені експериментально, проведенням диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). На рис. 6.14 показано ДСК-криві для сплавів 1,1С-1,5В та 1,1С-2,5В. В сплаві 1,1С-1,5В (див. рис. 6.14, а) при охолодженні (зі швидкістю 10 К/хв.) фіксуються два інтервали виділення скритої теплоти кристалізації, що свідчать про утворення двох типів евтектик: перший – в інтервалі 1200-1174,3 °С, другий – в інтервалі 1157,1-1149,6 °С. В сплаві 1,1С-2,5В (див. рис. 6.14, б) при охолодженні перший діапазон виділення тепла (евтектичного перетворення) фіксується в інтервалі 1200-1169,2 °С, а другий – в інтервалі 1142-1121,7 °С.

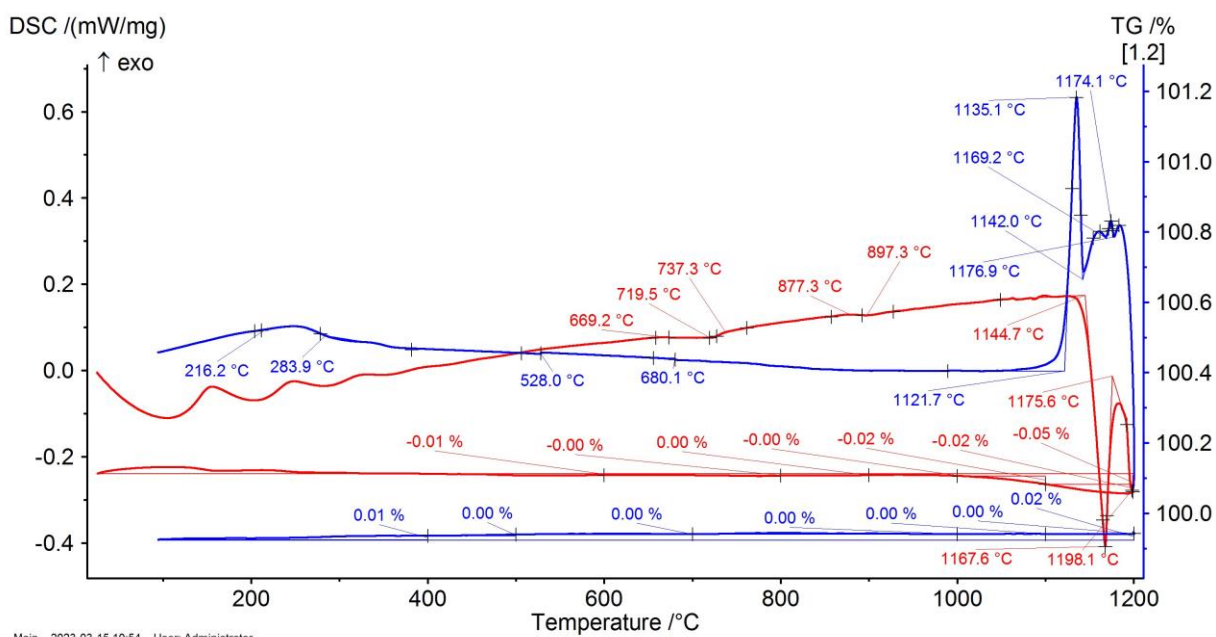
Рівноважні фази, температурні діапазони їх стабільності та об'ємна частка ($V_{F_{RT}}$) при кімнатній температурі

Фазові складові	Температура, °C								
	Сплав 1,1C-1,5 В			Сплав 1,1C-2,5 В			Сплав 1,1C-3,5 В		
	початок	кінець	$V_{F_{RT}}$	початок	кінець	$V_{F_{RT}}$	початок	кінець	$V_{F_{RT}}$
Рідина	>1521	934	-	>1514	924	-	>1536	928	-
TiC	1521	RT	4,95	1514	RT	4,80	1503	RT	4,62
WB	1381	RT	4,33	1470	RT	4,20	1536	RT	4,03
Ферит	1207	RT	65,21	1109	RT	54,6	1044	RT	42,5
MoB	1102	RT	8,30	1125	RT	8,02	1235	RT	7,72
M ₇ C ₃	1080	RT	8,95	1056	RT	8,67	960	RT	8,39
Cr ₃ C ₂	1058	934	-	1038	945	-	1044	948	-
Аустеніт	936	844	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ B	936	RT	2,53	950	RT	14,04	965	RT	27,25
TiB ₂	783	477	-	918	470	-	984	464	-
Cr ₂ B	477	341	-	470	328	-	470	317	-
Cr ₄ B	341	RT	4,95	333	RT	4,83	317	RT	4,67
Mn ₄ B	101	RT	0,78	115	RT	0,83	120	RT	0,80

Таким чином, було підтверджено наявність в експериментальних сплавах евтектичних перетворень, передбачених моделюванням. Втім, реальні температури їх протікання приблизно на 200 °C перевищували інтервали існування рідкої фази, визначені моделюванням (див. табл. 6.4). Причиною невідповідності може бути те, що умови кристалізації реальних зразків при ДСК-дослідженні не відповідали умовам досягнення термодинамічної рівноваги в даних сплавах.



a)



б)

Рис. 6.14. Результати диференційної сканувальної калориметрії сплавів 1,1С-1,5В (а) та 1,1С-2,5В (б). Червоний колір – нагрів, синій колір – охолодження

6.4 Структура гібридних мультикомпонентних сплавів в литому стані

Мікроструктура гібридних сплавів представлена на рис. 6.15 в режимі «Back scattered electron» (BSE), що дозволяє краще ідентифікувати фазові складові через різницю в їхньому хімічному складі. У цьому режимі карбоборидні фази мають світлий колір завдяки легуванню елементами з великим атомним номером (W, Mo), а тому добре вирізняються на фоні темної матриці. При мінімальному вмісті вуглецю та бору мультикомпонентний сплав 0,3C-1,5B мав повністю евтектичну структуру без дендритів твердого розчину або крупних первинних карбоборидних фаз (рис. 6.15, а). Структура сплаву 0,3C-1,5B складається з віялоподібних евтектичних колоній у вигляді волокон твердої фази, розгалужених в металевій матриці. Волокна радіально розходяться під кутом приблизно 90° або 120° від центру колонії, що має вигляд «квадрату» з дуже дрібними включенням всередині (показано червоними стрілками на рис. 6.16, а, б). З віддаленням від центру волокна потовщуються та розгалужуються в бічних напрямках, утворюючи специфічний рисунок, який нагадує китайські ієрогліфи (див. рис. 6.16, в, г). Подібна будова евтектики спостерігається в евтектичних литих сплавах Al-Mg-Si і має назву «Chinese-script» (CS) [235, 236].

Збільшення вмісту бору до 2,5 % (сплав 0,3C-2,5B) змінили структурний стан із евтектичного на заевтектичний, про що свідчила поява грубих первинних включень видовженої призматичної форми (див. рис. 6.15, б). Первинні призми мають довільну просторову орієнтацію, їх розміри сягають 150-200 мкм в довжину і 25-100 мкм в поперечному перерізі (рис. 6.17, а). Деякі з них мають поздовжній отвір, діаметр якого доходить до половини розміру в поперечному перерізі (див. рис. 6.17, б). Ділянки структури між первинними включеннями заповнені волокнами евтектики «Chinese-script».

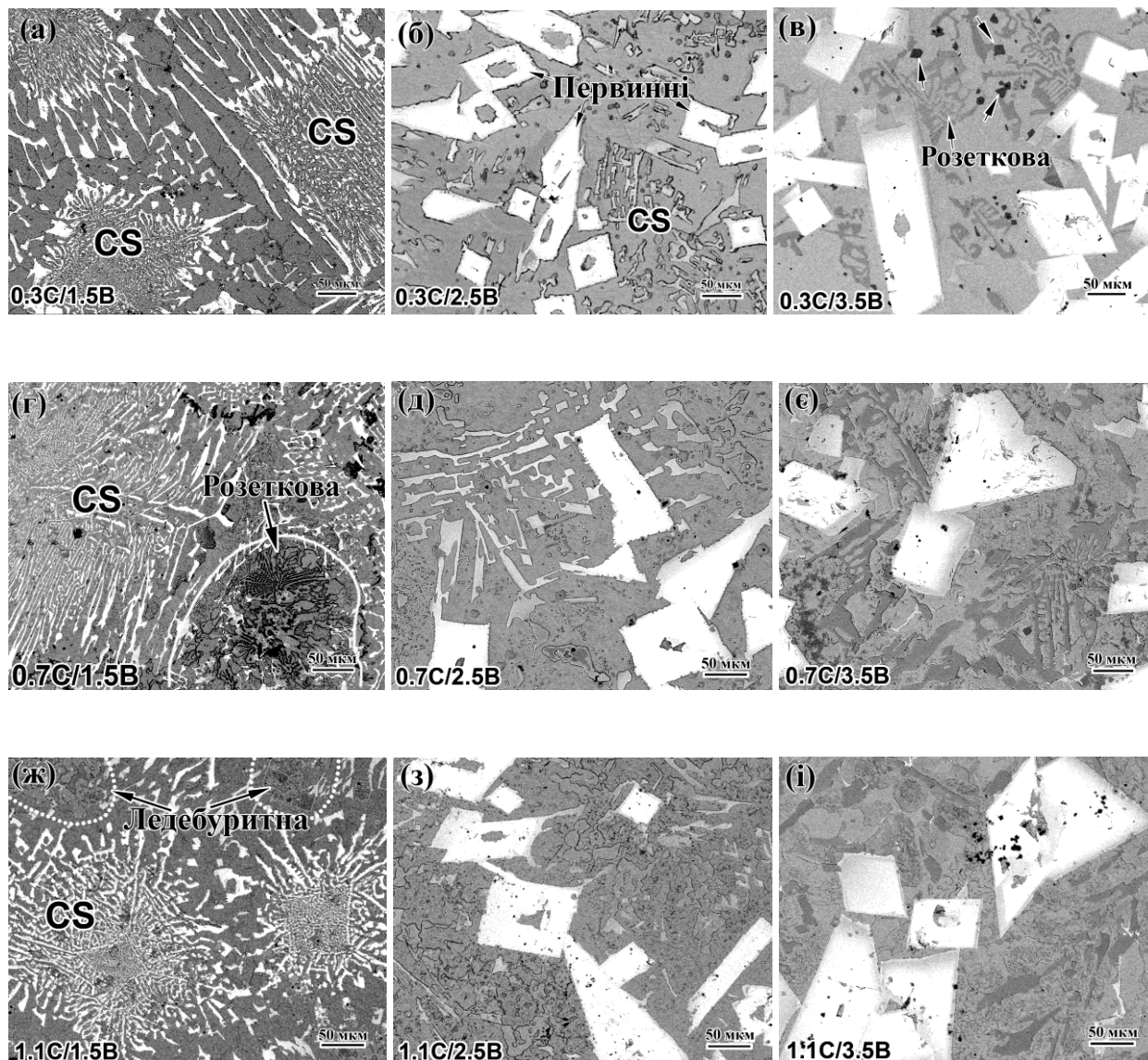


Рис. 6.15. Мікроструктура гібридних мультикомпонентних сплавів: 0,3C-1,5B (а), 0,3C-2,5B (б), 0,3C-3,5B (в), 0,7C-1,5B (г), 0,7C-2,5B (д), 0,7C-3,5B (е), 1,1C-1,5B (ж), 1,1C-2,5B (з), 1,1C-3,5B (і)

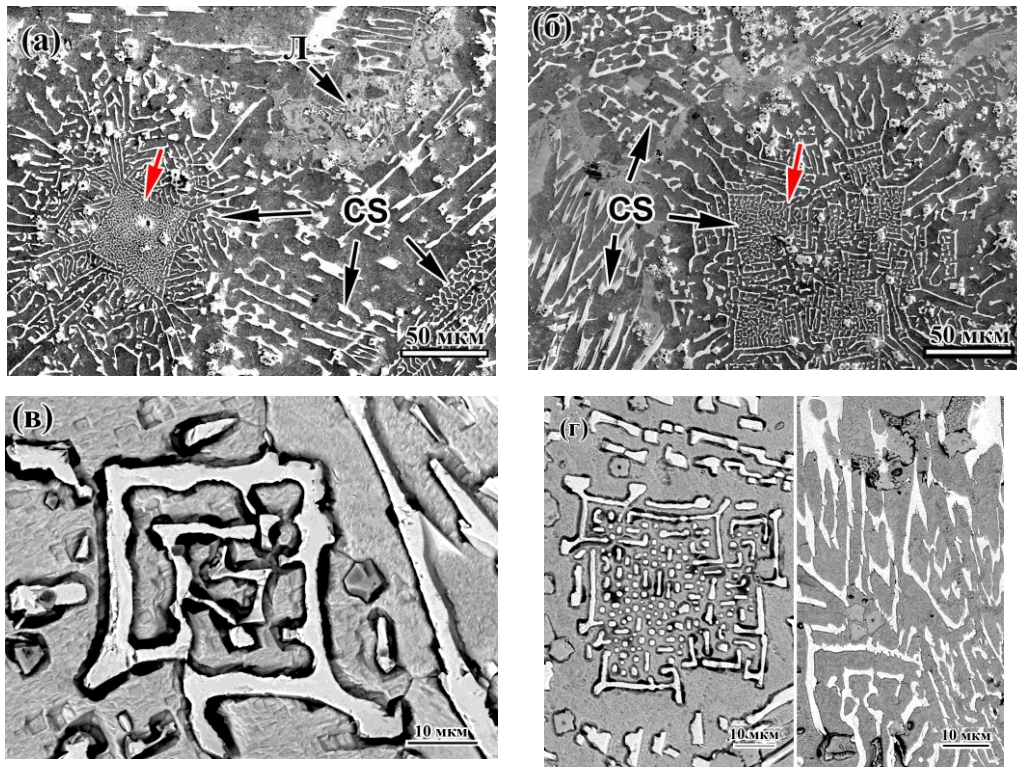


Рис. 6.16. Будова евтектики «Chinese-script» в сплавах: 1,1C-1,5 % В (а, б), 0,7C-1,5В (в, г)

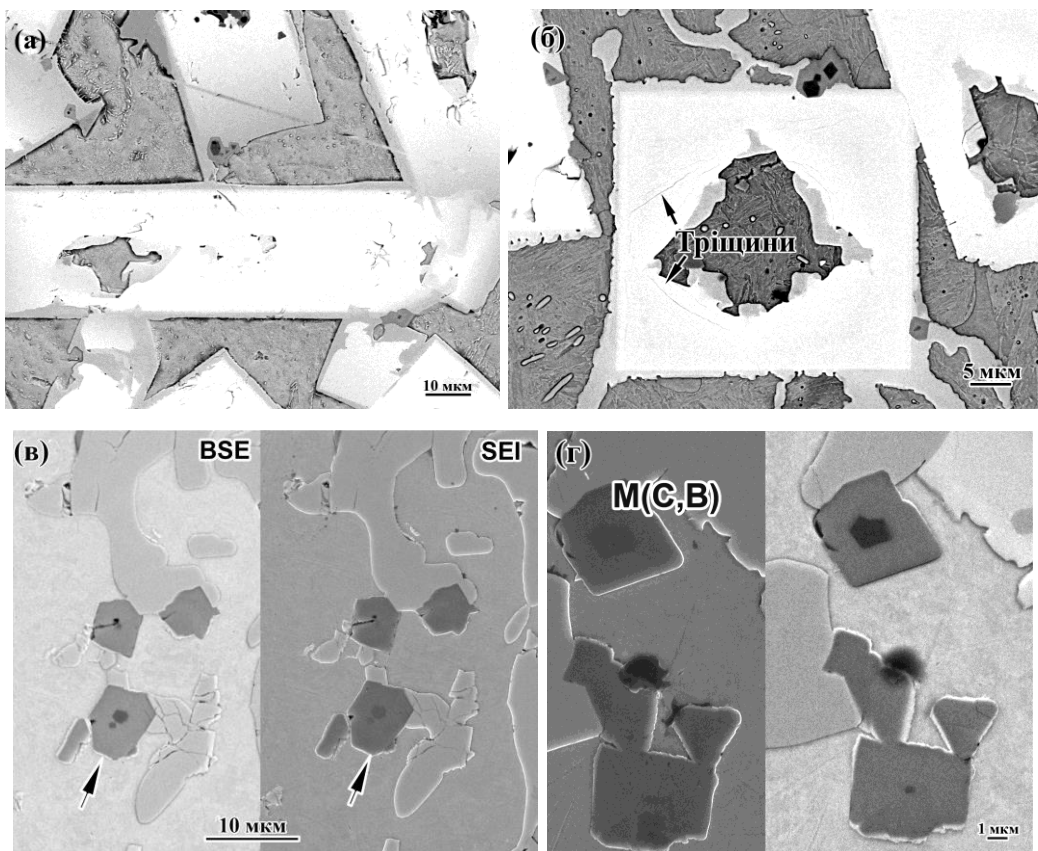


Рис. 6.17. Первинні включення призматичної форми (а, б) та рівноосні включення (карборид титану) (в, г) в сплаві 1,1C-3,5В

Введення бору в кількості 3,5 % (сплав 0,3С-3,5В) підвищило кількість первинних призматичних включень порівняно зі сплавом 0,3С-2,5В, а замість евтектики «Chinese-script» в структурі зформувалась евтектика іншого морфологічного типу (див. рис. 6.15, в). Колонії цієї евтектики складаються з довгих (десятки мікрометрів в довжину) пластин, які розходяться в матриці від центру колонії (рис. 6.18, а). В міру віддалення від центру пластини потовщувалися та розгалужувалися в латеральних напрямках, утворюючи своєрідний «скелет», який в поперечному перерізі має «розеткоподібну» морфологію (характерну для евтектики на базі карбїду хрому M_7C_3 [1, 2]) або морфологію «Fish-bone» (характерну для чавунів з високим вмістом W та Mo [237], див. рис. 6.18, б).

Сплав 0,7С-1,5В має евтектичну структуру, подібну до сплаву 0,3С-1,5В. Здебільшого вона складається з евтектичних колоній «Chinese-script» (див. рис. 6.15, г), в проміжках між якою виявлено окремі ділянки, зайняті «розеткоподібною» або ледебуритоподібною евтектиками. Колонія останньої являє собою масивну пластину карбобориду, в якій розгалужені ділянки матричної фази (див. рис. 6.18, в) (така морфологія характерна для евтектики на основі цементиту в білих нелегованих чавунах [238]). В сплаві 0,7С-2,5В структура має заевтектичний характер: вона складається з первинних призматичних включень (подібних до сплаву 0,3С-2,5В), оточених колоніями евтектики «Chinese-script» та «розеткоподібною» евтектики (див. рис. 6.15, д). В сплаві 0,7С-3,5В спостерігається підвищена об'ємна частка первинних призматичних включень (див. рис. 6.15, є), а замість евтектики «Chinese-script» в структурі присутні «розеткоподібна» евтектика та евтектика у вигляді карбоборидної суцільної сітки товщиною 1,0-8,5 мкм навколо зерен матричної фази (див. рис. 6.15, г) (останній вид евтектики отримав назву «Coarse-net»). На певних ділянках пластин «Coarse-net» евтектики спостерігаються зони з різним BSE-забарвленням – від темно-сірого до білого – що вказує на суттєву різницю в їх хімічному складі (див. рис. 6.18, д).

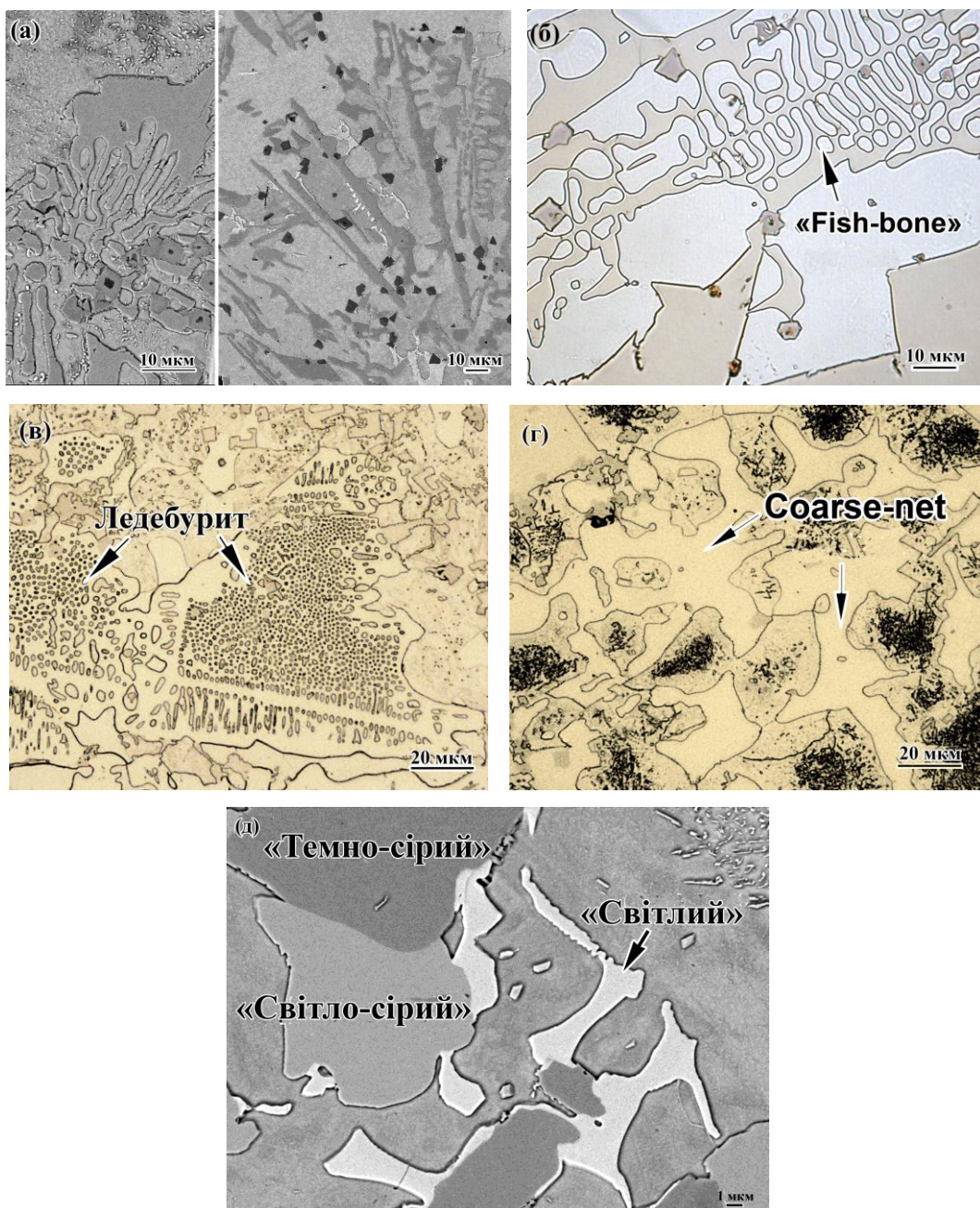


Рис. 6.18. Колонії карбоборидних евтектик в гібридних сплавах: «розеткоподібна» (0,7C-2,5B) (а), «Fish-bone» (0,3C-3,5B) (б), ледебуритна (1,1C-1,5B) (в), «Coarse-net» (1,1C-3,5B) (г, д)

В сплавах з максимальною кількістю вуглецю (1,1 %) структура мала, в основному, ті ж самі характерні ознаки, які було відзначено для сплавів із 0,7 % С. Як впливає з рис. 6.15, ж, сплав 1,1C-1,5B демонстрував свій евтектичний статус, складаючись із колоній евтектики «Chinese-script» та окремих ділянок, зайнятих «розеткоподібною» евтектикою або ледебуритом. Сплави 1,1C-

2,5В та 1,1С-3,5В мали заевтектичний характер (див. рис. 6.15, з, і), вміщуючи первинні призматичні включення, оточені колоніями евтектик «Chinese-script» та «Coarse-net» (1,1С-2,5В), або тільки «Coarse-net» (у сплаві 1,1С-3,5В).

Окрім перерахованих структурних складових у всіх сплавах було виявлено присутність дисперсних рівноосних часток (вказані стрілками на рис. 6.15, в), розподілених відносно рівномірно в межах сплаву (включаючи евтектичні колонії та внутрішню частину призматичних включень) із деяким скупченням вздовж границь призм включень та на периферії евтектичних колоній. Частки мають кутасту форму, характерну для включень із кубічною ґраткою типу NaCl, із довжиною сторони до ~8 мкм (див. рис. 6.17, в, г).

Крім твердих сполук, до складу фазових складових сплавів входила металева матриця як базовий компонент евтектичних колоній; вона була присутня всередині аксіальних порожнин первинних призматичних включень. В залежності від вмісту С та В в сплаві матриця мала різну структуру, складаючись з фериту, перліту та мартенситу в різних комбінаціях. Повністю феритна матриця спостерігалась в сплавах, які вміщували 0,3 % С та 1,5 % В. Сплави 0,7С-2,5В та 1,1С-2,5В мали мартенситну матрицю змішаної морфології (рейкова та голчаста) з розподіленими в ній вторинним включеннями діаметром 0,05-1,5 мкм (рис. 6.19, а). Матриця сплаву 1,1С-3,5В являла собою суміш фериту і перліту (міжпластинчаста відстань в перліті коливалась в межах 0,1-1,5 мкм (див. рис. 6.19, б). У сплаві 0,7С-3,5В спостерігалась триплексна матриця, яка складалась з фериту, перліту та мартенситу. Аустеніт як структурний елемент не був виявлений в сплавах. Втім, він був ідентифікований (в незначній кількості) при проведенні рентгеноструктурного аналізу (результати наведено нижче). Перелік структурних складових та їх об'ємні частки у кожному сплаві представлені в табл. 6.5.

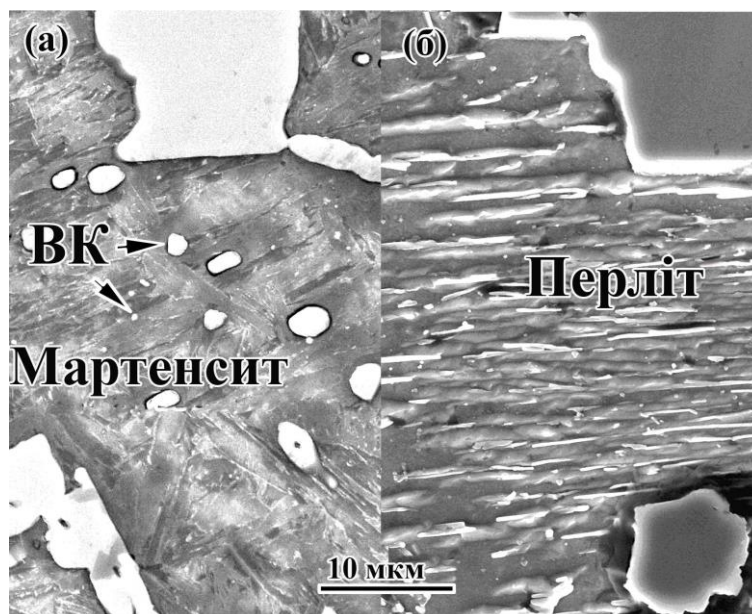


Рис. 6.19. Структура металевої матриці: мартенсит із вторинними карбо-
боридами (0,7С-3,5В) (а), перліт (1,1С-3,5В) (б)

Таблиця 6.5

Об'ємні частки (об.%) структурних складових в гібридних сплавах (РК - рівноосні кутасті частки, Ф - ферит, П - перліт, М - мартенсит, Т - загальна об'ємна частка первинних і евтектичних часток)

Сплави	Первинні		Евтектика				Матриця	Т, %
	РК	Призматичні	“Chinese-script”	«Розеткоподібна»	Ледебурит	«Coarse-net»		
0,3С-1,5В	1,7±0,7	–	98,3±4,8	–	–	–	Ф	29
0,3С-2,5В	2,2±0,3	17,7±6,5	80,1±12,3	–	–	–	Ф	38,5
0,3С-3,5В	2,0±0,2	25,8±3,0	–	72,3±0,5 (Fish-bone)	–	–	Ф	42,8
0,7С-1,5В	7,5±1,1	–	89,8±17,2	1,7±0,7	1,0±0,2	–	Ф	32,6
0,7С-2,5В	7,3±0,4	17,6±6,0	71,2±16,0	2,5±1,4	1,4±0,3	–	М	46,3
0,7С-3,5В	6,5±0,6	28,1±3,2	–	52,8±2,3 (Fish-bone)	–	12,6±1,1	Ф+П+ М	60,5
1,1С-1,5В	8,6±0,6	–	79,0±9,4	2,1±0,4	10,3±1,2	–	Ф	34,7
1,1С-2,5В	9,3±1,1	15,9±3,4	57,5±7,5	–	–	17,3±3,4	М	49,2
1,1С-3,5В	8,7±0,8	26,3±1,0	–	–	–	65,0±5,3	Ф+П	65,7

6.5 Твердість, мікротвердість та результати рентгноструктурних досліджень гібридних сплавів

Результати вимірювання макротвердості сплавів (за методом Роквела) наведено на рис. 6.20, а. Як видно, твердість сплавів варіювалась від 27 HRC до 53,5 HRC. Підвищення вмісту бору приводило до зростання твердості в межах кожної групи сплавів з однаковим вмістом вуглецю. Ця тенденція стає більш вираженою зі збільшенням концентрації вуглецю: від 31,5 HRC до 36, HRC (при 0,3 % C), від 31 HRC до 48 HRC (при 0,7 % C) і від 34 HRC до 53,5 HRC (при 1,1 % C). Таким чином, було встановлено, що і вуглець, і бор підвищують твердість сплавів.

Значення мікротвердості структурних складових, наведені на рис. 6.20, б, показують, що найвища мікротвердість характерна для первинних призматичних включень: її значення коливалися в діапазоні 2514-2560 HV (для сплавів з 0,3 % C), 2571-2797 HV (0,7 % C) і 2404-2426 HV (1,1 % C). Мікротвердість евтектики «Chinese-script» з феритною матрицею була досить низькою (426-477 HV), що пояснюється наявністю досить широких прошарків м'якої матриці між тонкими волокнами твердої фази, які знижували інтегральну твердість колоній в цілому.

За наявності мартенситної матриці мікротвердість евтектики «Chinese-script» підвищилася до 557-693 HV, тобто мікротвердість цієї евтектики була досить чутливою до структури матричної фази. На відміну від цього, мікротвердість «розеткоподібної» евтектики не залежить від структурного стану матриці: вона становить 667-900 HV для феритної матриці та 745-817 HV – для мартенситної матриці. Така особливість пояснюється більшими розмірами пластин «розеткоподібної» евтектики та їх щільним розташуванням в межах колонії, що зменшувало товщину матричних прошарків і, відповідно, внесок матриці в твердість евтектичної колонії. Це ж стосується й евтектики «Coarse-net»: її мікротвердість становила 730-906 HV при матриці «Ферит+Перліт» і ~903 HV – при мартенситній матриці.

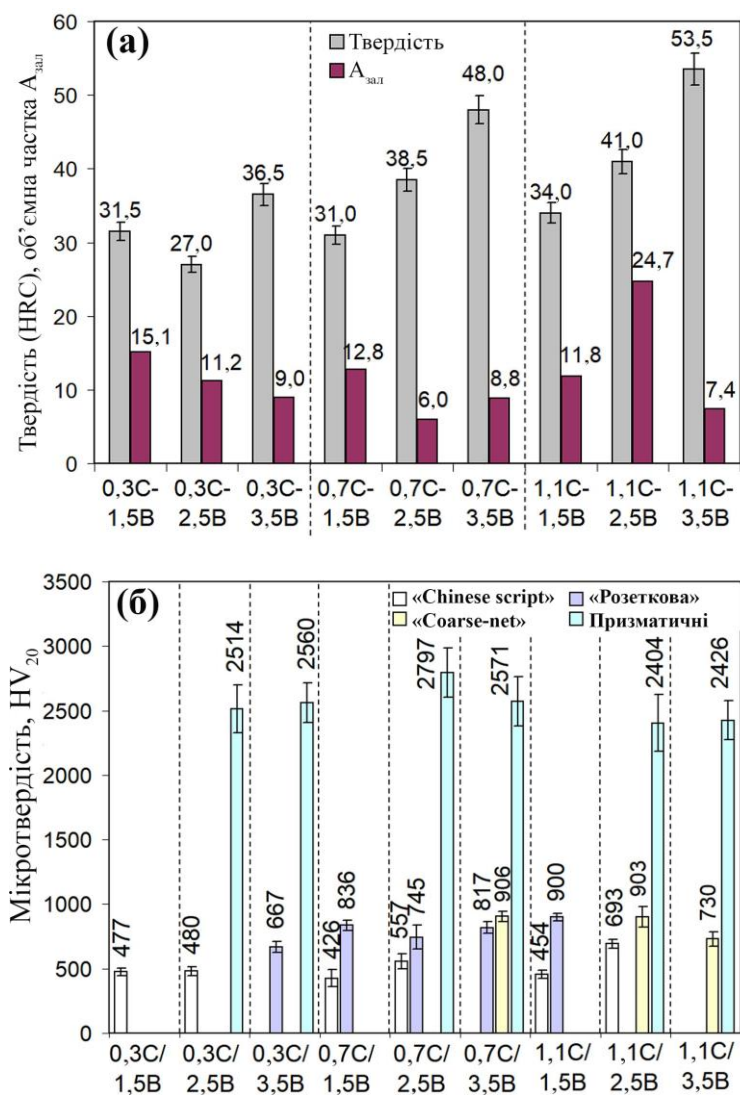


Рис. 6.20. Твердість і об'ємна частка залишкового аустеніту (а) та мікротвердість структурних складових (б) в гібридних сплавах

Фазові складові сплавів ідентифікували методом рентгенівської дифракції; відповідні дифрактограми представлені на рис. 6.21. На кожній з дифрактограм було виявлено множинні дифракційні максимуми, які можуть відноситися до (а) матричних фаз (γFe і αFe), (б) боридних фаз (W_2B_5 , Mo_2B_5 , V_3B_4 , Ti_2B , TiB_2 , Ti_2B_5) та (в) карбідних фаз (Cr_7C_3 , TiC , Fe_3C). Ідентифікація конкретних боридних і карбідних сполук ускладнювалася близькістю міжплощинних відстаней для різних фаз, внаслідок чого окремі піки могли відповідати різним фазам. Наприклад, сильні піки при кутах $2\theta=(35,1-35,5)^\circ$ і $2\theta=(46,0-46,2)^\circ$, а також слабкі піки, що лежать в діапазоні $2\theta=(70-80)^\circ$, можна віднести до боридних фаз W_2B_5 , Mo_2B_5 , V_3B_4 , Ti_2B_5 і TiB_2 . Зі збільшенням вмісту вуглецю в сплаві різко

зросла кількість цементиту (Fe_3C), про що свідчили сильні аутентичні піки Fe_3C в сплаві 1,1C-2,5В при $2\theta=46,0^\circ$ ($(112)_{\text{Fe}_3\text{C}}$) і в сплаві 1,1C-3,5В при $2\theta=59,7^\circ$ (лінія $(311)_{\text{Fe}_3\text{C}}$). Судячі зі співвідношення інтегральної інтенсивності піків αFe та γFe , в матриці всіх сплавів переважає саме α -фаза.

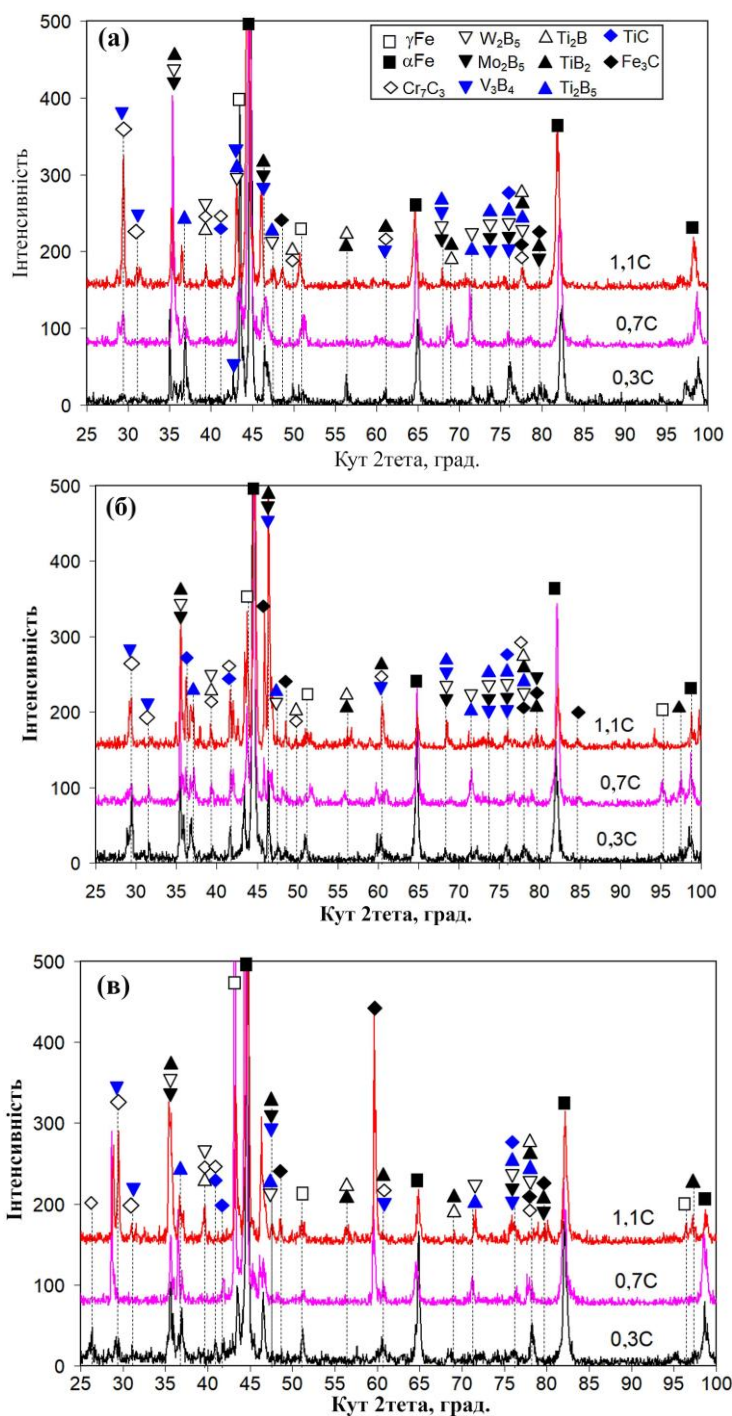


Рис. 6.21. Дифрактограми сплавів з різним вмістом бору: 1,5 % В (а), 2,5 % В (б), 3,5 % В (в) ($\text{CuK}\alpha$)

6.6 Міжфазовий розподіл хімічних елементів в гібридних сплавах

Для більш надійної ідентифікації фазових складових рентгеноструктурний аналіз був доповнений енерго-дисперсійними дослідженнями, виконаними в режимах «Маппінг» та локального мікроаналізу. Нижче, в якості прикладу, наведено докладний опис міжфазового розподілу хімічних елементів в сплавах, що вміщують 1,1 % С.

На рис. 6.22-6.24 представлені ЕДА-мапи розподілу хімічних елементів в межах певної ділянки мікроструктури. Мапи дають якісне уявлення про зміну концентрації елемента відповідно до кольорової шкали, показаної ліворуч кожного зображення. На рис. 6.22, а зображена структура сплаву 1,1С-1,5В, що складається з евтектики «Chinese-script» (має світлий контраст), «розеткової» евтектики (темний контраст) і рівноосних кутастих часток. Як впливає з рис. 6.22, б, бор був переважно зосереджений у волокнах CS та рівноосних частках, тоді як вуглець був переважно сконцентрований в рівновісних включеннях та в «розетковій» евтектиці (див. рис. 6.22, в).

«Розеткова» евтектика була збагачена на хром (див. рис. 6.22, г) і меншою мірою – на залізо (див. рис. 6.22, д), молібден (див. рис. 6.22, ж) і ванадій (див. рис. 6.22, з); втім, вона не містила вольфраму (див. рис. 6.22, є) і титану (див. рис. 6.22, і). На відміну від «розеткової» евтектики, волокна евтектики CS були збагачені на W, Mo, V та меншою мірою – на Cr. Таким чином, аналіз мап показав, що евтектичні волокна «Chinese-script» являють собою комплексно-леговані бориди, які вміщують певну кількість вуглецю. З іншого боку, підвищений вміст хрому та вуглецю у «розеткових» пластинах дає підставу характеризувати їх як карбіди хрому Cr_7C_3 . Залізо було нерівномірно розподілено у волокнах CS: його вміст був вищим на периферії (по контуру) волокон (показано стрілками на рис. 6.22, д) і незначним в центральній частині волокон. Титан був сконцентрований лише в рівноосних кутастих включеннях (див. рис. 6.22, і), що у сукупності з розподілом С та В дозволяє ідентифікувати їх як карбобориди титану (ці частки також містять у досить високій кількості W, Mo і V за відсут-

ності Cr і Fe). Матричні ділянки між евтектики мали високий вміст Fe і помірний вміст хрому і ванадію; концентрація Mo, W і Ti в матриці була незначною.

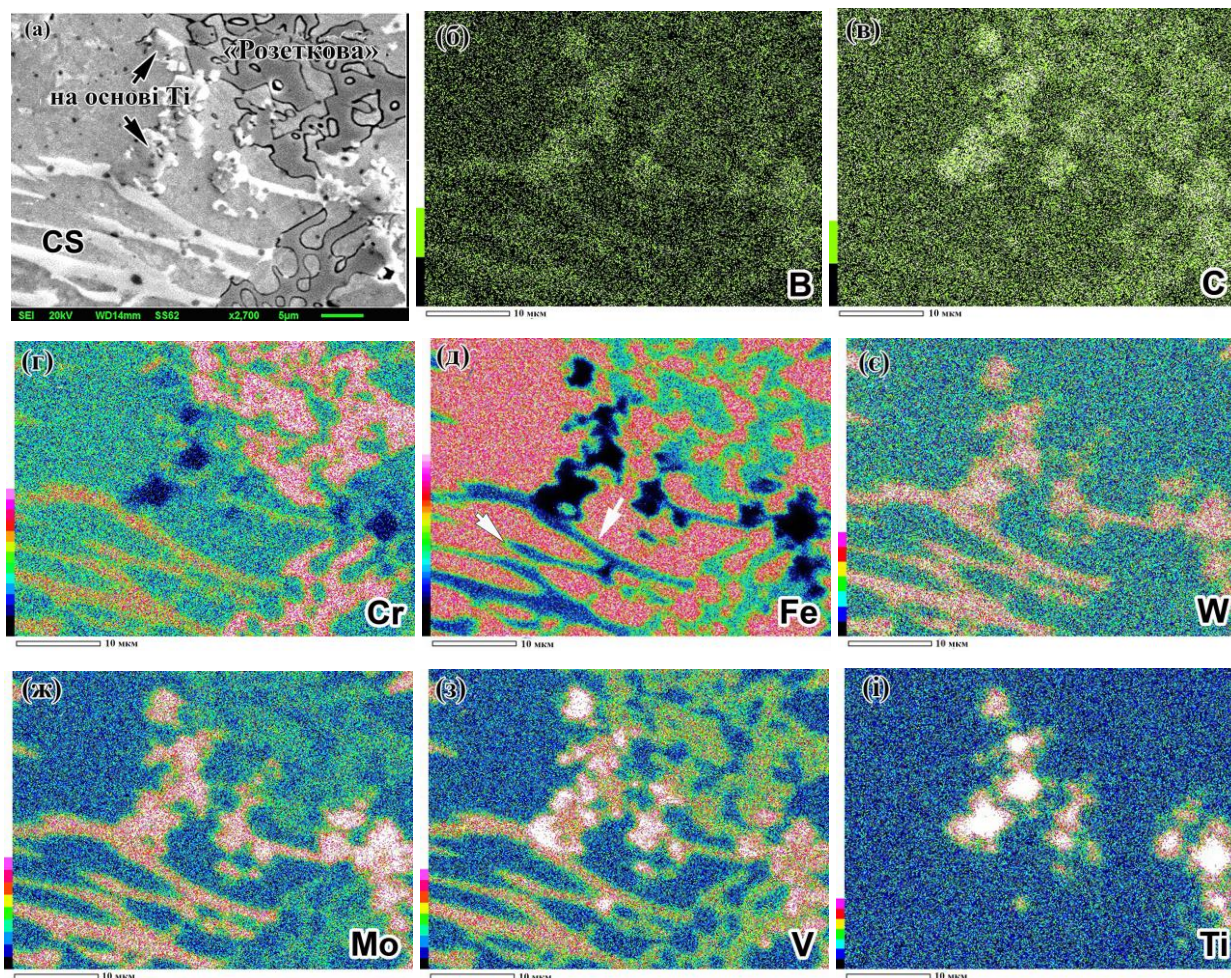


Рис. 6.22. ЕДА-мапінг сплаву 1,1С-1,5В: BSE-зображення мікроструктури (а); ЕДА-мапи розподілу В (б), С (в), Cr (г), Fe (д), W (е), Мо (ж), V (з) і Ti (и); білі стрілки на (д) вказують на збагачені залізом периферійні ділянки евтектичних волокон «Chinese-script»

На рис. 6.23 представлені ділянки мікроструктури сплаву 1,1С-2,5В, на якій присутні наступні складові: первинне призматичне включення, евтектика «Chinese-script», рівноосні кутасті частки та евтектика «Coarse-net» (остання на рис. 6.23, а обведена пунктиром). Розподіл елементів в межах евтектики CS і рівноосних часток був таким же самим, як і в сплавi 1,1С-1,5В. Характер розподілу елементів в «Coarse-net» евтектиці є близьким до такого в «розетковій» евтектиці у сплавi 1,1С-1,5В. Велике первинне включення має підвищений вміст

бору (див. рис. 6.23, б), вольфраму (див. рис. 6.23, є), молібдену (див. рис. 6.23, ж), ванадію (див. рис. 6.23, з), та більш низьку концентрацію хрому (див. рис. 6.23, г) та титану (див. рис. 6.23, і). Концентрація вольфраму в первинних частках є вищою за волокна CS евтектики, а вміст молібдену та ванадію в них є таким же високим, як й у волокнах CS. Первинні частки були збіднені на Fe (див. рис. 6.23, д) і C (див. рис. 6.23, в). Рівноосні частки мали високий вміст титану (див. рис. 6.23, к) та вуглецю; вони також були збагаченими вольфрамом і ванадієм. З рис. 6.23, к випливає, що рівноосні частки мають дуплексну будову, складаючись із збагаченої на W/Mo оболонки та, збагаченого на титан, ядра; в той же час ванадій був відносно рівномірно розподілений в об'ємі частки. На BSE-зображеннях мікроструктури збагачене на титан ядро мало темний контраст у порівнянні зі світлою оболонкою.

На рис. 6.24, а зображена мікроструктура сплаву 1,1C-3,5V, яка представлена великими первинними включеннями призматичної форми та ділянками «Coarse-net» евтектики. Первинні призматоїди вміщують усі карбидоутворюючі елементи, присутні в сплаві, при цьому концентрація W, Mo та V є вищою за Cr та Ti. Особливістю цих часток є збіднення на W, Mo і V по контуру на глибину до 10 мкм та відповідне збагачення на Cr (позначені стрілками зелений контур на рис. 6.24, є-з і рожевий контур на рис. 6.24, г). Розподіл елементів в межах пластин «Coarse-net» евтектики також є нерівномірним, хоча різниця в концентрації не є настільки суттєвою (показано стріками рис. 6.24, к). Бор є присутнім і рівномірно розподіленим, як у призматичних, так і рівноосних первинних включеннях (див. рис. 6.24, б), в той час, як вуглець здебільшого сконцентрований у рівноосних частках (див. рис. 6.24, в). Останні мають високий вміст Ti (див. рис. 6.24, і) і помірний вміст W, Mo та V; концентрація Cr та Fe в них є низькою.

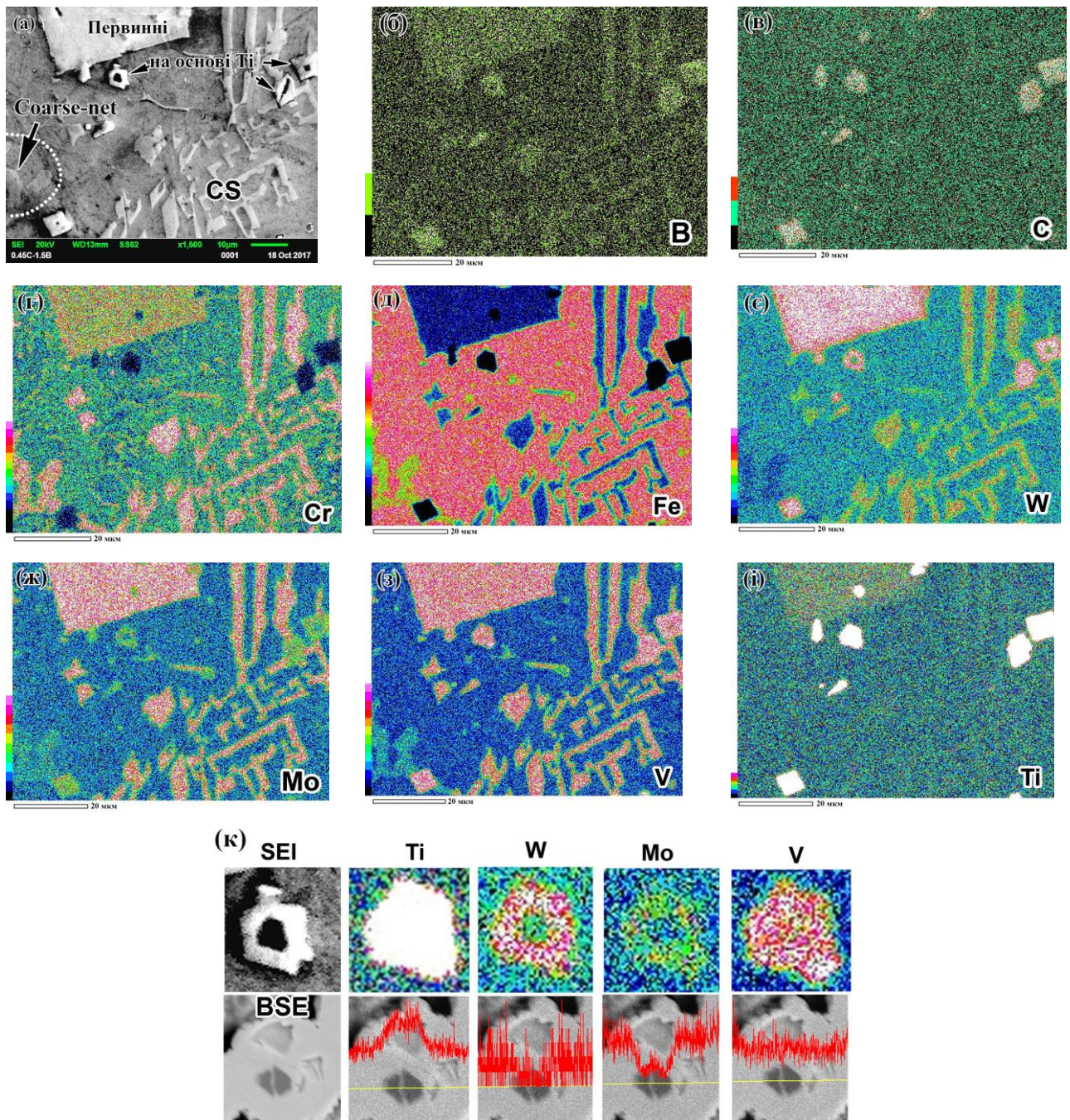


Рис. 6.23. ЕДА-мапінг сплаву 1,1С-2,5В: зображення структури у вторинних електронах (а), ЕДА-мапи розподілу В (б), С (в), Cr (г), Fe (д), W (е), Мо (ж), V (з) і Ti (і); розподіл Ti, W, Мо та V у рівноосних частках (к)

Розподіл елементів в «Coarse-net» евтектиці є також нерівномірним. На рис. 6.24, к показано збільшене зображення прямокутної області, позначеної на рис. 6.24, г. Видно, що різні частини евтектичної сітки відрізняються за вмістом Fe, Cr і Мо, при цьому спостерігаються як ділянки, багаті на Cr і Fe, але збіднені на Мо, так і ділянки збагачені молібденом і збіднені на Cr і Fe.

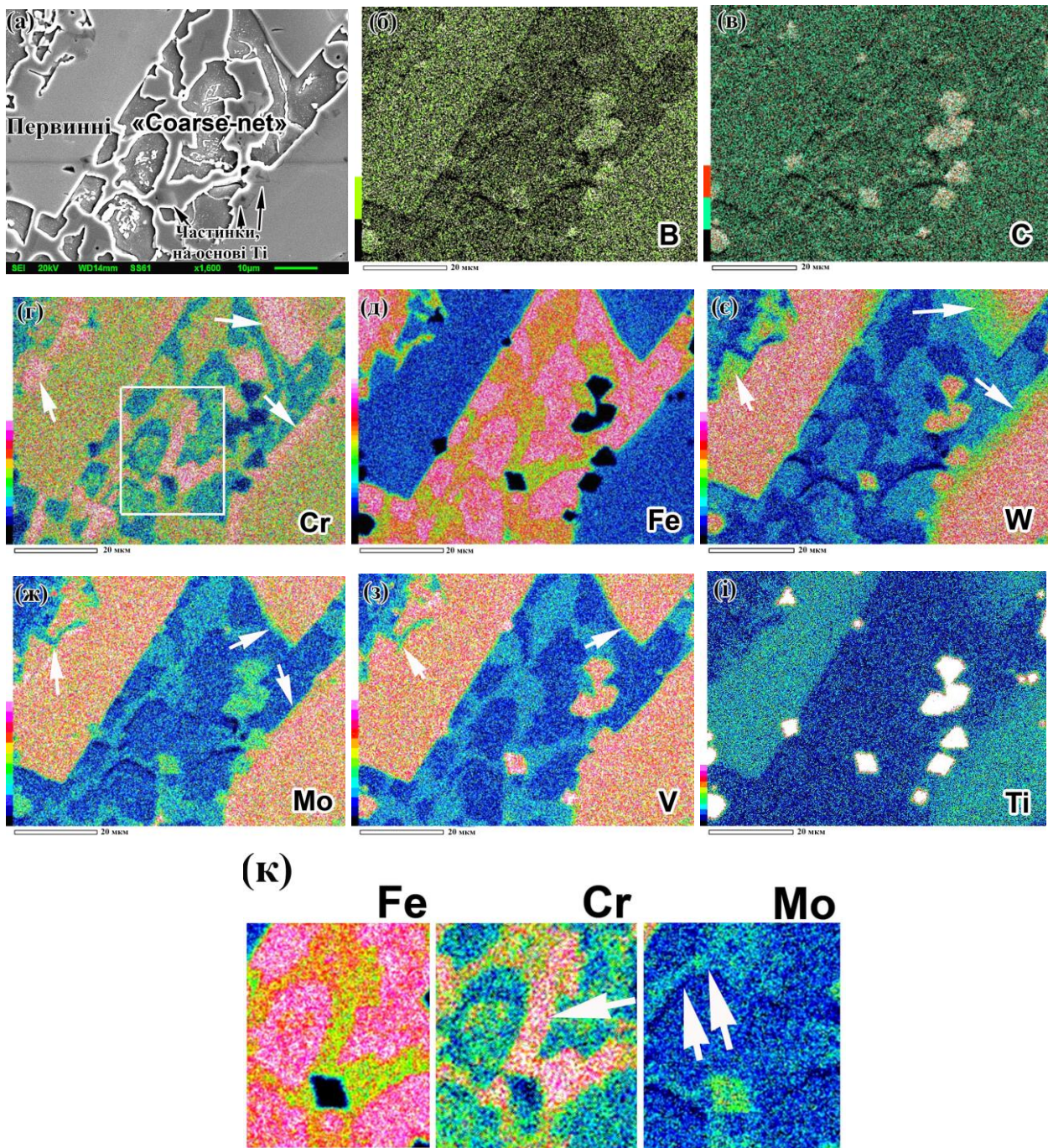


Рис. 6.24. ЕДА-мапінг сплаву 1,1С-3,5В: BSE-зображення структури (а); ЕДА-мапи розподілу В (б), С (в), Cr (г), Fe (д), W (е), Мо (ж), V (з) і Ti (и); збільшене зображення квадрата на (г), що демонструє неоднорідний розподіл Fe, Cr і Мо всередині «Coarse-net» евтектики (к). Одиночні стрілки на (г-з) вказують на контури включень, збагачених на Cr та збіднених на W, Мо, V. Подвійна стрілка на (к) вказує на контури евтектичного включення, збагачені на Мо та збіднені на Cr/Fe

ЕДА-маппінг був доповнений лінійним скануванням, результати якого представлені на рис. 6.25. Як видно з рис. 6.25, а (сплав 1,1С-2,5В), найвищі піки W, Mo, V і Cr відповідають евтектичним волокнам «Chinese-script» евтектики. Евтектичним пластинам «Coarse-net» (у сплаві 1,1С-3,5В) відповідають, в основному, сплески концентрації Cr та Fe (див. рис. 6.25, б). Первинні призматичні включення характеризуються високим вмістом карбідоутворюючих елементів, подібно до волокон евтектики CS. Зниження інтенсивності розподілу W і Mo по контуру первинних часток (показано стрілкою на рис. 6.25, а та 6.25, б) вказує на збіднення їх оболонки на ці елементи, що підтверджує результати ЕДА-маппінг на рис. 6.25, є, ж. Найвищі піки Ti відповідають рівноосним кутастим включенням.

Лінія сканування на рис. 6.25, б перетинає перлітні області, де фіксуються помірні піки Cr за відсутності піків сильних карбідоутворюючих елементів (W, Mo, V або Ti).

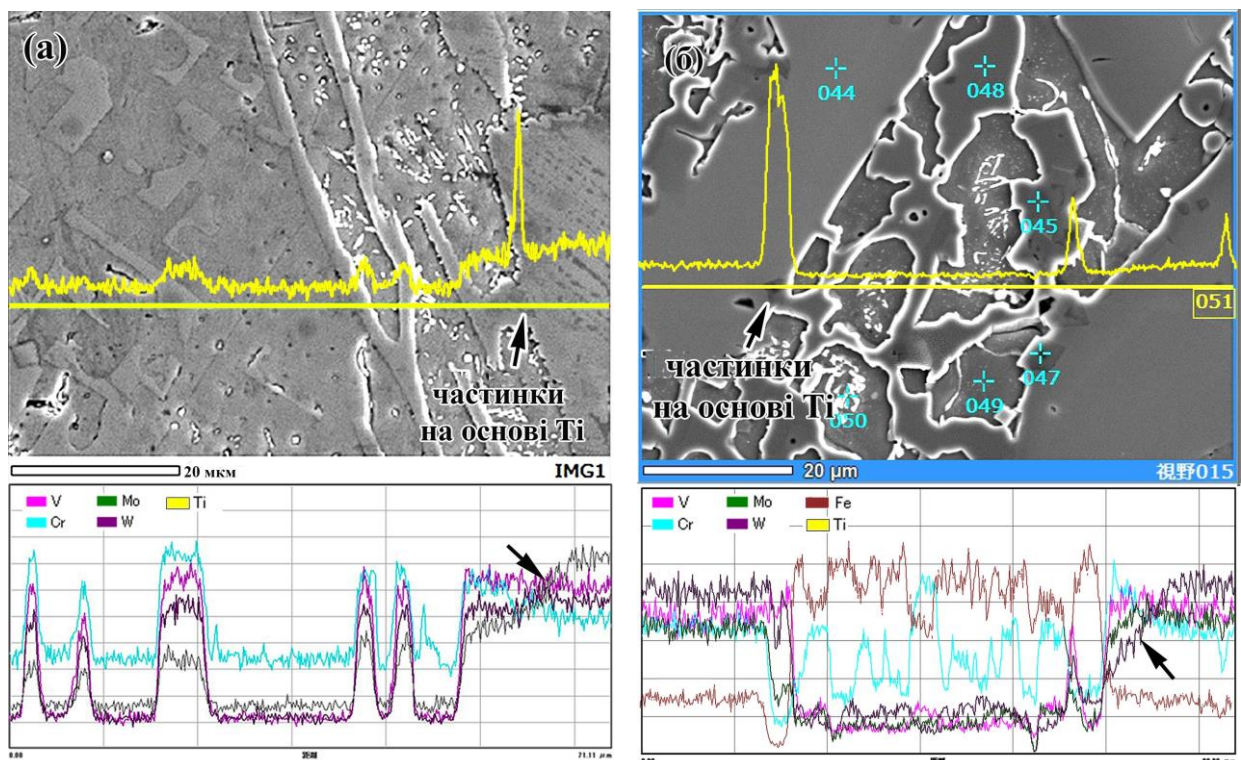


Рис. 6.25. Розподіл елементів при скануванні через: волокна евтектики CS і первинне включення в сплаві 1,1С-2,5В (а), і евтектику «Coarse-net» та первинні включення в сплаві 1,1С-3,5В (б)

В таблиці 6.6 наведено результати локального ЕДА, виконаного в точках 044–049, показаних на рис. 6.25, б. В таблиці відсутній вуглець, оскільки ЕДА метод дає велику похибку у визначенні вмісту вуглецю. Це пов'язано із низькою енергією К-лінії рентгенівського випромінювання вуглецю та, як наслідок, його легким поглинанням, в тому числі – через забруднення вуглеводнями поверхонь зразку та внутрішньої камери мікроскопу [239]. Згідно з даними таблиці 6.6, призматичне первинне включення є карбоборидом, що вміщує (W, Fe, V, Mo, Cr, Ti); серед цих елементів максимальну концентрацію має вольфрам (23,2 %) (спектр 044). Рівноосна частка (спектр 047) є карбоборидом титану (62,5 %), легованого вольфрамом (16,4 %) та іншими карбідоутворюючими елементами (W, Fe, Mo, Cr). Пластини евтектики «Coarse-net» (спектри 045 і 048) являють собою бороцементит, тобто борокарбід заліза (72-74 % Fe) із домішками хрому (14-16 %) та інших легуючих елементів. Феритна матриця (спектр 049) вміщує 5,4 % Cr і біля 1 % V, Mo і Mn (кожного). Концентрація хрому та молібдену в перліті є вдвічі вищою за ферит внаслідок того, що ці елементи присутні в евтектоїдних карбідах перлітної колонії.

Результати ЕДА пластин, що належать до «розеткової», ледебуритної та «Coarse-net» евтектик в сплавах з 1,1 % С, представлені в таблиці 6.7. Загальний вміст сильних карбідоутворюючих елементів (Cr, W, Mo, V, Ti) в пластинах «розеткової» евтектики становить ~55,5 %, серед яких найбільша частка припадає на хром (31,8 %) та ванадій (14,0 %). У пластинах ледебуриту сумарний вміст вказаних елементів є удвічі нижчим завдяки наявності 59 % Fe. Характерно, що ледебурит і «Coarse-net» евтектика вміщують досить значну кількість хрому, концентрація якого в пластинах цих евтектик складає від ~16 % до ~23 %. Основним хімічним елементом у складі цих пластин є залізо (~60-75 %). Пластини «Coarse-net» евтектики відрізняються дуже неоднорідним розподілом молібдену, концентрація якого коливається від 1,0 % у «темно-сірих» ділянках до 30,8 % – у «білих» ділянках (див. рис. 6.18, д). Крім того, «білі» ділянки «Coarse-net» евтектики містять досить високу концентрацію W і V (~11 % кожного елементу) за пов-

ної відсутності бору. Це дає підставу ідентифікувати їх карбід M_2C , що утворюється в сплавах з високим вмістом вольфраму та молібдену.

Таблиця 6.6

Хімічний склад (мас. %) фазових складових у сплаві 1,1С-3,5В у точках, показаних на рис. 6.25, б

Номер точки	В	W	Mo	V	Ti	Fe	Cr	Mn
Первинні призматичні включення								
044	10.0±0.6	23.2±2.7	15.1±0.8	15.6±0.7	2.4±0.3	21.3±0.9	12.3±1.3	0.1±0.05
Рівноосні кутасті включення								
047	4.1±0.4	16.4±1.5	4.0±0.7	10.3±0.9	62.5±5.4	1.8±0.2	0.9±0.1	–
Евтектичні пластини «Coarse-net»								
045	2.5±0.7	1.4±0.3	2.6±0.2	4.2±0.4	0.4±0.1	72.3±3.1	15.8±0.5	0.8±0.1
048	2.8±1.0	1.2±0.2	2.8±0.6	4.1±0.2	0.2±0.1	74.1±2.7	14.1±0.7	0.7±0.1
Ферит								
049	–	–	0.6±0.3	1.1±0.2	–	92.0±3.9	5.4±1.8	0.9±0.3
Перліт								
050	–	0.4±0.1	1.5±0.3	1.0±0.3	0.1±0.05	86.5±2.8	9.6±2.3	0.9±0.2

Таблиця 6.7

Хімічний склад (мас. %) евтектичних пластин в гібридних сплавах, що вміщують 1,1 % С

Евтектика	В	Cr	W	Mo	V	Ti	Mn	Fe	Ratio
Сплав 1,1С-1,5В									
«Розеткова»	3,3±1,2	31,8±4,0	3,8±0,9	4,5±0,2	14,0±3,6	1,4±0,3	1,3±0,2	40,0±5,0	1,39
Ледебурит	1,8±0,8	23,3±1,5	4,0±0,3	5,5±0,9	4,7±0,6	-	1,7±0,3	59,0±4,7	0,64
Сплав 1,1С-2,5В (ділянки із різним BSE-контрастом)									
“Coarse-net” (світло-сірі)	3,9±1,5	17,9±1,8	1,2±0,3	2,6±0,7	3,3±0,5	0,3±0,1	1,1±0,2	69,8±3,4	0,43
Сплав 1,1С-3,5В (ділянки із різним BSE-контрастом)									

Продовження табл. 6.7

“Coarse-net” (темно-сірі)	3,7±1,3	21,9±0,6	1,2±0,1	1,0±0,3	3,9±0,2	0,3±0,1	0,7±0,1	67,3±1,0	0,49
“Coarse-net” (світло-сірі)	2,6±0,8	12,7±0,7	1,5±0,4	3,3±0,6	3,6±0,2	0,2±0,1	0,8±0,2	75,3±2,7	0,33
“Coarse-net” (білі)	-	16,2±4,0	10,9±1,6	30,8±0,9	11,0±1,1	0,2±0,1	0,4±0,1	30,6±1,5	2,27

Аналогічні ЕДА-дослідження були проведені для різних фазово-структурних складових усіх дослідних сплавів; усереднені дані представлені в табл. 6.8 (вони не вміщують вуглець з наведених вище причин, хоча вуглець був присутній в результатах кожного вимірювання). Аналіз таблиці показав, що первинні призматичні включення, які спостерігаються в усіх сплавах з 2,5-3,5 % В, є комплекснолегованими (W-Mo-V-Fe-Cr-Ti) сполуками з високим вмістом W (20,1-26,7 %), Мо (15,9-18,9 %) та V (15,3-17,1 %). Вміст заліза в них приблизно дорівнює вмісту молібдену; Cr і Ti також присутні у включеннях, але в менших кількостях. У міру збільшення загальної концентрації бору в сплавах з 1,5 % до 3,5 %, вміст W та Мо у первинних включеннях зменшується на 3-5 % та 1,5-2 %, відповідно, при одночасному підвищенні концентрації хрому (концентрація V залишається незмінною).

У всіх сплавах у хімічному складі первинних включень виявлено бор у кількості 6,3-9,5 %. Встановлено, що волокна евтектики «Chinese-script» за елементним складом є близькими до призматичних включень: вони вміщують W, Мо, V, Fe, Cr, Ti, причому концентрація Мо та V становить 14,2-18,4 % і 15,1-18,1 %, відповідно. Вміст вольфраму в волокнах SC змінюється в значно більших межах (12,2-29,7 %), де знижені значення відносяться до сплавів з 3,5 % В; у цьому випадку в волокнах зростає вміст хрому (17,3-24,2 %) та заліза (24,0-26,8 %). Концентрація бору в евтектичних волокнах «Chinese-script» є в 1,2-1,7 рази нижчою, ніж у призматичних включеннях.

**Хімічний склад (мас. %) фазових компонентів в дослідних сплавах
(усереднені дані)**

Фазові складові	Елементи	Сплави								
		0,3С-1,5В	0,3С-2,5В	0,3С-3,5В	0,7С-1,5В	0,7С-2,5В	0,7С-3,5В	1,1С-1,5В	1,1С-2,5В	1,1С-3,5В
Первинні включення призматичної форми	W		26,7	23,6		23,2	20,1		25,1	20,5
	Mo		18,0	16,4		18,9	16,0		18,4	15,9
	V		15,8	15,3		15,6	17,1		16,9	15,8
	Cr	-	9,7	12,1	-	11,2	14,4	-	11,7	14,0
	Ti		3,0	3,2		3,3	2,7		2,0	1,8
	Fe		17,4	19,5		19,0	20,6		19,1	22,0
	B		9,5	9,4		6,3	9,2		6,5	9,5
Евтектичні волокна «Chinese-script»	W	25,8	12,6		21,3	12,2		24,1	12,8	
	Mo	14,8	18,4		18,1	17,6		16,2	16,1	
	V	15,9	17,2		18,1	17,2		17,1	16,8	
	Cr	10,5	17,3	-	15,9	21,2	-	13,5	21,1	-
	Ti	3,0	4,8		0,9	1,1		0,8	0,9	
	Fe	23,8	24,0		20,3	25,0		22,9	26,8	
	B	5,5	5,4		5,2	5,1		5,3	5,3	
Рівноосні кутасті включення	W	4,8	10,2	7,52	13,2	10,0	9,8	20,7	20,9	20,3
	Mo	3,2	3,9	6,5	4,5	3,1	4,1	2,1	4,5	4,2
	V	4,3	6,4	7,4	7,7	7,2	6,9	11,3	9,4	10,2
	Cr	1,6	0,7	1,3	1,3	0,6	0,8	0,9	0,5	1,0
	Ti	72,5	70,2	68,6	65,1	72,0	71,9	54,4	58,1	58,8
	Fe	8,46	2,0	2,8	3,3	2,2	2,1	5,2	1,7	1,6
	B	5,1	6,5	5,9	4,9	4,8	4,4	5,3	4,5	3,5
Евтектичні пластини «розеткова», ледобурит, «Coarse-net» ^(а,б)	W			0,4	1,9	0,7	0,9	3,8/4,0	1,2	1,2
	Mo			1,0	4,7	1,8	1,2	4,5/5,5	2,4	1,0
	V			3,6	11,5	3,8	3,8	14,0/4,7	3,3	3,9
	Cr	-	-	25,1	40,2	29,7	21,6	31,8/21,4	19,9	21,1
	Ti			0,4	0,2	0,1	0	1,4/1,7	0,3	0,2
	Fe			64,7	36,4	58,2	68,3	40,0/59,0	68,9	68,2
	B			3,6	3,9	4,1	3,3	3,3/1,8	3,9	3,7
Евтектичні ділянки, збагачені на Мо	W			4,6		7,6	8,0		11,3	10,9
	Mo			26,6		16,4	27,1		28,3	30,8
	V			12,8		17,1	15,9		10,9	11,0
	Cr	-	-	17,8	-	26,0	16,1	-	15,0	16,2
	Ti			5,8		1,0	0		1,0	0,3
	Fe			31,6		27,2	31,9		33,5	30,6
	B			0,0		4,3	0,0		0,0	0,0

Продовження табл. 6.8

Матриця ^(в)	Si	1,3	1,4	1,6	1,4	1,5	2,0/1,5	1,3	1,5	1,8
	Mn	0,5	0,3	0,2	0,7	0,5	0,4/1,9	0,3	0,2	0,1
	W	1,2	0	0	0	0,1	0/0,1	0,6	0,1	0,1
	Mo	1,6	0,5	0,5	1,3	0,8	0,7/1,3	1,0	0,9	0,7
	V	3,7	1,8	0,8	1,3	0,8	0,6/1,5	1,3	1,3	0,9
	Cr	11,0	9,3	5,7	10,3	8,8	5,1/9,8	8,9	7,4	5,0
	Fe	80,4	86,5	91,0	85,0	87,4	91,3/ 83,8	86,6	87,1	91,4

(а) У сплаві 1,1С-1,5В представлені дані щодо «розеткоподібної» евтектики/ледебуриту;

(б) у сплавах 1,1С-2,5В та 1,1С-3,5В наведено дані щодо евтектики «Coarse-net»;

(в) у сплаві 0,7С-3,5В хімічний склад матриці наведено для фериту/перліту.

З аналізу табл. 6.8 випливає, що рівноосні кутасті включення є сполукою на основі титану із додаванням W (4,8-13,2 %), V (4,3-7,7 %), B (3,5-6,5 %), а також Mo, Cr, і Fe. Концентрація титану в частках становила 65,1-72,5 % (в сплавах з 0,3-0,7 % С); в сплавах з 1,1 % С вміст Ti був помітно нижчим (54,4-58,8 %) при підвищеній кількості вольфраму (20,3-20,9 %) та ванадію (9,4-11,3 %).

Пластини «розеткоподібної» евтектики мали хімічний склад, характерний для карбідів на M_7C_3 . Їх основними хімічними складовими є хром і залізо. Зі збільшенням загального вмісту бору в сплавах вміст хрому в евтектичних пластинах «розеткоподібної» евтектики зменшується (ця тенденція спостерігається в групах сплавів з однаковим вмістом вуглецю). Так, для сплавів з 0,7 % С вона має таку послідовність: 40,2 % Cr (1,5 % В) → 29,7 % Cr (2,5 % В) → 21,6 % Cr (3,5 % В); для сплавів з 1,1 % С: 31,8 % Cr (1,5 % В) → 19,9 % Cr (2,5 % В) → 21,9 % Cr (3,5 % В). Окрім хрому, пластини «розеткоподібної» евтектики містять W, Mo і V (< 5 % кожного елемента), а також Fe, яке є основним елементом сполуки (36,4-68,9 %). В пластинах ледебуриту (сплав 1,1С-1,5В) вміст Cr становить 21,4 %, а вміст Mo (5,5 %) та V (4,7 %) є підвищеним порівняно з «розеткоподібною» евтектикою. Як зазначалося вище, периферійні ділянки пластин «розеткоподібною» та «Coarse-net» евтектик мають різний BSE-контраст (див. рис. 6.8, д).

Білі ділянки мають високий вміст Мо (16,4-30,8 %), W (4,6-11,3 %) та V (10,9-17,1 %), при цьому вміст хрому в них (15,0-26,0 %) є у 1,5-2,5 рази зниженим відносно його максимальних значень в евтектичних пластинах. Дані щодо хімічного складу матриці (наведені в табл. 6.8) у більшості випадків були отримані у феритних або мартенситних ділянках структури. Відмінності в хімічному складі різних фаз ілюструються типовими ЕДА-спектрами, показаними на рис. 6.26.

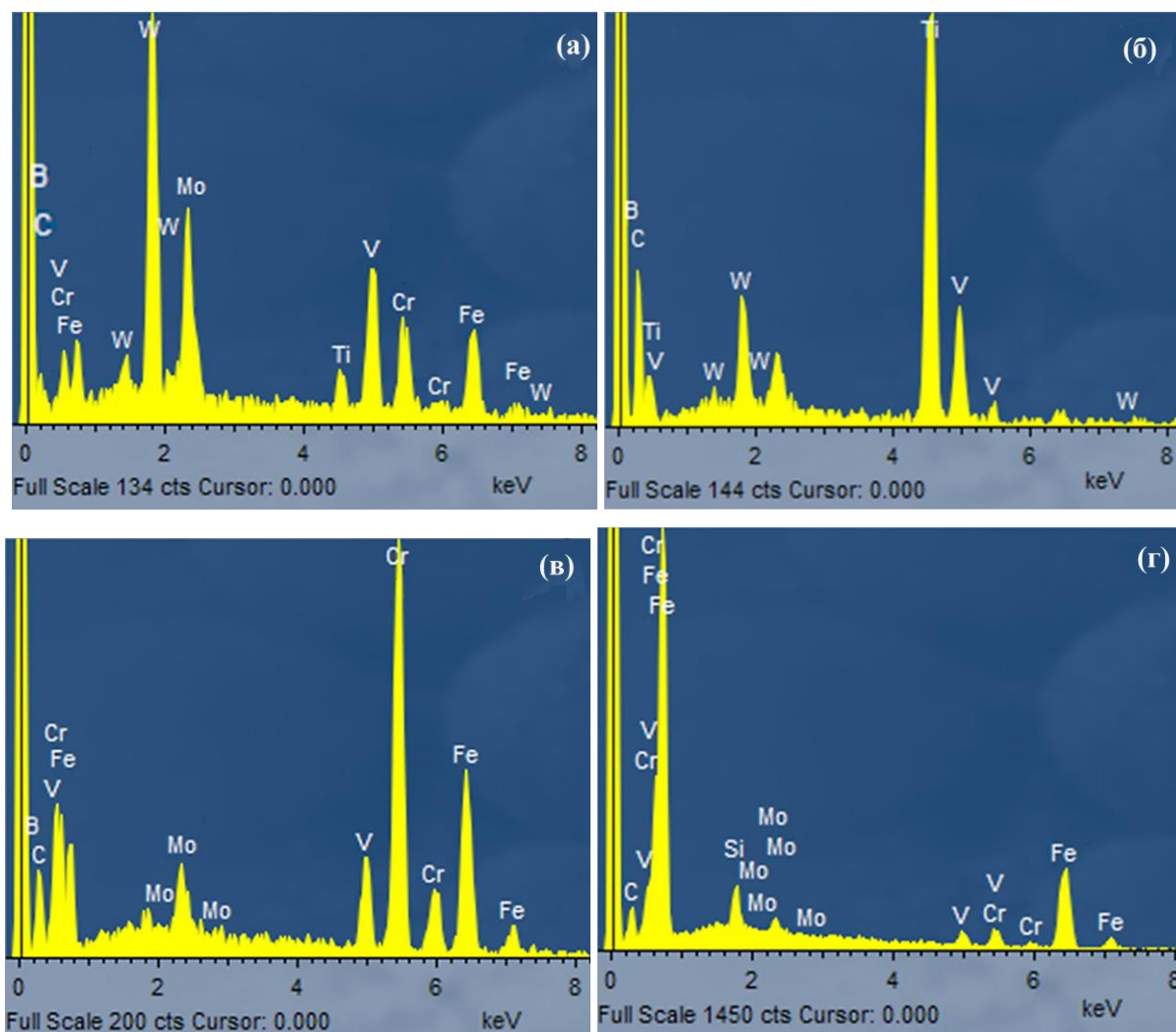


Рис. 6.26. Репрезентативні ЕДА-спектри фазових складових: первинних призматичних включень (а), равноосних кутастих включень (б), пластин «розеткової» евтектики (в), феритної матриці (г)

У всіх випадках матриця містить (у порядку зниження концентрації): Fe, Cr, V, Мо, Si, Mn, W (вміст Ті не перевищує 0,1 %). Основним легуючим елементом матриці є хром, вміст якого коливається в межах 5,0-11,0 % (концент-

рація V, Mo та W не перевищує 3,7 %, 1,6 % та 1,2 %, відповідно). Простежується чітка тенденція до зменшення вмісту карбідоутворюючих елементів (Cr, V, Mo, W, Mn) і зростання вмісту Si із збільшенням загальної концентрації B і C в сплаві (при цьому бор впливає сильніше). Перлітні ділянки містять у 2-5 разів більшу кількість карбідоутворюючих елементів порівняно з феритними областями через наявність пластинчастих карбідів у перлітних колоніях.

6.7 Вплив вуглецю та бору на фазово-структурний стан експериментальних сплавів

Концепція «гібридних» мультикомпонентних чавунів спрямована на отримання багатофазної структури із комплексними нестехіометричними карбоборидами на основі конкуруючої взаємодії різних карбідоутворюючих елементів при їх зв'язуванні з вуглецем і бором. В рамках цього підходу експериментальні сплави містили ряд карбідоутворюючих елементів, які можна згрупувати за спорідненістю до вуглецю (бору) наступним чином: (а) низька спорідненість (Mn і Fe), (б) помірна спорідненість (Cr), (в): висока спорідненість (W, Mo, V) і (г) максимальна спорідненість (Ti) [240]. При цьому концентрація карбідоутворюючих елементів в сплавах зменшували пропорційно зростанню їх спорідненості до вуглецю, з тим, щоб різні елементи мали приблизно рівну спроможність конкурувати між собою за зв'язування з вуглецем та бором при кристалізації. В результаті в сплавах сформувалися різні карбідні та карбоборидні фази, що впливає з аналізу результатів рентгеноструктурного та ЕДА досліджень.

Вольфрам, молібден та ванадій входять до відомої тріади, яка традиційно використовується при легуванні інструментальних сталей та мультикомпонентних чавунів. Вольфрам і молібден мають схожий вплив на структуру та властивості сталей; вони утворюють гексагональний карбід типу M_2C та кубічний η -карбід M_6C [241]. Таким чином, при введенні в гібридні сплави очікувалась їх спільна участь в утворенні карбоборидів. Ванадій також формує карбід з кубіч-

ною граткою (VC), що могло сприяти утворенню комплексних (W, Mo, V)-легованих сполук. Оскільки сумарний вміст W, Mo і V в сплавах склав 15 %, це зумовило провідну роль вказаних елементів в процесі структуроутворення. На відміну від результатів термодинамічного моделювання («Thermo-Calc»), яке передбачило формування різних боридних фаз, в реальних умовах кристалізації дія W, Mo та V привела до утворення однієї фази – гексагонального бориду M_2B_5 (де $M=W, Mo, V, Cr, Fe, Ti$) [242]. Цей висновок було зроблено на основі результатів рентгеноструктурного аналізу, який виявив можливість присутності різних боридних фаз із подібним типом гратки та східною стехіометрією ($W_2B_5, Ti_2B_5, Mo_2B_5, VB_2$). Аналіз мікроструктури у поєднанні з ЕДА-дослідженнями показали, що лише волокна евтектики «Chinese-script» та первинні призматичні включення можна віднести до боридних фаз, які утворилися в сплавах на основі $W(Mo, V)$. Евтектичні волокна CS і первинні частки мають близький хімічний склад (включаючи присутність вуглецю), що дозволяє припустити, що вони являють собою одну фазу – комплексний карбоборид $M_2(B, C)_5$, який утворюється в усіх досліджених сплавах замість окремих боридів вольфраму, молібдену і ванадію, прогнозованих моделюванням. Утворення $M_2(B, C)_5$ можна розглядати як результат конкуренції різних елементів за зв'язування з бором і вуглецем при утворенні твердих сполук. Можна припустити, що кристалізація нестехіометричного комплексного борокарбиду була кінетично більш вигідним варіантом, аніж формування боридів окремих елементів, оскільки вона відбувалася шляхом приєднання до зародка атомів різних елементів, присутніх біля зростаючого включення, та не потребувала дифузії на великі відстані. Про той факт, що кристалізації карбобориду $M_2(B, C)_5$ проходила саме за таким сценарієм, свідчить наявність в його решітці 10-21 % Cr і 20-27 % Fe, які мають набагато меншу спорідненість до вуглецю/бору порівняно з W, Mo та V. Таким чином, карбоборид $M_2(B, C)_5$, можна розглядати як метастабільну фазу, на відміну від боридних фаз, що відповідають термодинамічно рівноважному стану системи (наведені в табл. 6.4). Можливість появи бориду M_2B_5 замість M_2B була раніше обґрунтована Frotscher та ін. [242] для сплавів Fe-B-W(Mo). Карбоборид

$M_2(B,C)_5$ кристалізувався із рідини як первинні включення призматичної форми (за присутності 2,5-3,5 % В в складі сплаву) та (або) шляхом евтектичної реакції «Рідина→Ферит+ $M_2(B,C)_5$ » з утворенням евтектики «Chinese Script» (при 1,5-2,5 % В). З урахуванням результатів ЕДА-аналізу хімічна формула карбобориду $M_2(B,C)_5$ може бути представлена як:

а) евтектичні волокна CS – $(Fe_{0,6-0,7}V_{0,45-0,5}Cr_{0,4-0,5}Mo_{0,2-0,25}W_{0,1-0,2}Ti_{0,05})(B,C)_5$;

б) первинні включення – $(Fe_{0,6}V_{0,5}Cr_{0,35-0,4}Mo_{0,25-0,3}W_{0,2}Ti_{0,05})(B,C)_5$.

Згідно з «Thermo-Calc» моделюванням, у сплавах із 1,5 % В має формуватися евтектика за реакцією «Рідина→Ферит+ M_7C_3 ». Результати моделювання повністю підтверджуються наявністю в сплавах евтектики «розеткової» морфології, характерної для високохромистих чавунів із карбідами хрому M_7C_3 . Безпосередня ідентифікація цього карбіду в дослідних сплавах за результатами рентгеноструктурного аналізу була ускладнена близьким розташуванням ліній від різних фаз, хоча достатньо інтенсивний пік при $2\theta \sim 30^\circ$ з великою вибірковістю можна віднести саме до карбіду M_7C_3 (див. рис. 6.21). Наявність цього карбіду в сплавах підтверджується також високим вмістом хрому (32-40 %) в пластинах «розеткової» евтектики, який, втім, був трохи нижчим від концентрації хрому в карбіді M_7C_3 , присутньому в високохромистих чавунах (39-53 % [193, 225]). Трохи знижений вміст хрому в «розеткових» евтектичних пластинах був зумовлений присутністю в них ванадію, вольфраму і молібдену в сумарній кількості ~ 20 %. Це дозволило сформувати гексагональний карбід M_7C_3 навіть за концентрації хрому, нижчої за зазначеної вище. Наявність вуглецю та бору в евтектичних «розеткових» пластинах дозволяє ідентифікувати їх як карбоборид $M_7(C,B)_3$ з формулою $(Fe_{2,9}Cr_{2,5}V_{1,1}Mo_{0,2}W_{0,1}Ti_{0,1}Mn_{0,1})(C,B)_3$ (згідно результатів ЕДА).

Зі збільшенням вмісту бору до 2,5-3,5 % об'ємна частка первинного карбобориду $M_2(B,C)_5$ суттєво зросла, що зменшило концентрацію вольфраму в рідині. Внаслідок цього вміст вольфраму в волокнах «Chinese-script» евтектики, яка кристалізується після первинних включень знизилась майже вдвічі. Брак вольфраму компенсувався зростанням вмісту Cr та Mo в евтектичних волокнах, що

збіднювало рідину на ці елементи. Дефіцит хрому призвів до заміни карбїду M_7C_3 на більш багатий залізом орторомбїчний карбїд M_3C (цементит) із відповідною зміною морфології карбїдної евтектики від «розеткової» до ледебуритної та «Coarse-net» евтектики при збільшенні вмісту бору в сплавї до 2,5-3,5 %. Концентрація Cr в пластинах «Coarse-net» евтектики становила лише 12,7-21,9 %, тоді як загальний вміст (V, Mo, W) був утричі нижчим порівняно із «розетковою» евтектикою. Це вказує на домінуючу роль заліза в формуванні M_3C , вміст якого зріс до 60-70 %. Присутність досить сильних дифракційних максимумів цементиту на рентгенограмах, що відносяться до сплавів з 0,7-1,1 % C та 2,5-3,5 % B, а також фазовий хімічний склад (до якого входять вуглець і бор) підтверджують припущення про те, що тверда фазова складова ледебуриту та «Coarse-net» евтектики являє собою бороцементит $M_3(C,B)$ з формулою $(Fe_{1,85}Cr_{0,8}V_{0,15}Mo_{0,1}W_{0,05}Mn_{0,05})(C,B)_3$. Він є нерівноважною фазою, яка утворилась за евтектичною реакцією «Рідина \rightarrow Аустенїт+ M_3C » замість прогнозованих реакцій (6.12) та (6.13), що б мали привести до утворення карбїдів M_7C_3 та Cr_3C_2 .

В ділянках пластин евтектики «Coarse-net», які мають світлий BSE-контраст, сумарний вміст Mo, W та V становить 40-50 %, що свідчить про утворення в цих місцях спеціального карбїду, відмінного від бороцементиту. Виходячи з високого вмісту Mo і W і відсутності бору цих зонах, можна вважати, що вони являють собою карбїд M_6C або M_2C [237]. Ця фаза також є нерівноважною; вона не була виявлена рентгеноструктурним аналізом через її незначну об'ємну частку в структурі.

Рівноосні частки кутастої форми, які фіксуються в структурі всіх сплавів, містять 54-72 % Ti і 4,4-6,5 % B при співвідношенні [C]:[B] \approx 3 (мас. %). Це вказує на те, що вони є карбоборидом $M(C,B)$, який має кубїчну решітку аналогічну TiC (згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу). $M(C,B)$ кристалїзувався як первинна фаза до початку евтектичних реакцій, як і було передбачено моделюванням (див. рис. 6.2). Участь титану в утворенні інших карбоборидів ($M_2(B,C)_5$, $M_7(C,B)_3$, $M_3(C,B)$) була дуже обмеженою, в той час як W, Mo та V активно заміщували титан в решітці $M(C,B)$: їх загальний вміст в $M(C,B)$ ста-

новив близько 20 % у сплавах з 0,3-0,7 % С, зростаючи до 35 % у сплавах 1,1 %. Відповідно, це привело до зменшення концентрації титану максимально до 54 %, при тому що стехіометричний вміст цього елементу в карбіді TiC дорівнює 80 мас. % (83 ат. %). Формула карбобориду M(C,B) може бути представлена як $(\text{Ti}_{0,7-0,75}\text{V}_{0,1}\text{W}_{0,1}\text{Fe}_{0,05-0,1}\text{Mo}_{0-0,05})(\text{C,B})$ (хром не включено у формулу через його низький вміст). Більшість включень M(C,B) мають дуплексну будову складаючись із збагаченого на титан «ядра» та збідненої на титан «оболонки». Можна припустити, що формування цих часток йшло у дві стадії: на першій формувалось ядро, що збіднювало навколишню рідину на титан; на другій стадії включення зростало за рахунок контакту зі збагаченою вольфрамом та молібденом рідиною з приєднанням атомів цих елементів до зародку, що сформувало бідну на титан (багату на W, Mo) «оболонку». Слід також зазначити, що окрім карбобориду M(C,B) деяка частина титану може бути присутньою у вигляді карбобориду M(C,B)_2 , про що свідчать слабкі піки на рентгенограмах, які можуть належати дибориду титану TiB_2 . Згідно з термодинамічними розрахунками, утворення TiB_2 відбувається в сплавах за евтектичною реакцією (6.17) при температурі нижче виділення TiC.

Згідно з результатами термодинамічного моделювання, в сплавах з 1,5-2,5 % В включення TiC першими формуються із розплаву при температурі вище 1500 °С. Після кристалізації вони рівномірно розподілені в рідині та мають діяти як центри гетерогенного зародження для первинних карбоборидів вольфраму та евтектичних колоній [228]. Однак, як показав ЕДА-маппінг, включення M(C,B) в основному сконцентровані по периферії евтектичних колоній (рис. 6.27, а) або по контуру первинних призматичних включень (див. рис. 6.27, б, в). Таке розташування часток M(C,B) дозволяє припустити, що в міру зростання первинних карбоборидів (або евтектичних колоній) карбобориди титану відтіснялися фронтом кристалізації до рідини, що залишилась (відтіснення зафіксовано не тільки наззовні первинних включень, але й всередину, до границі осьового отвору, як показано на рис. 6.27, в білими стрілками. Таким чином, включення M(C,B) виявились сконцетрованими в місцях кристалізації останніх порцій рідкої фази. Ча-

стково, частки $M(C,V)$ фіксуються всередині евтектичних колоній та первинних включень (показані чорною стрілкою на рис. 6.27, в). Автори роботи [243] пояснюють це різницею у теплопровідності та критичній швидкості фронту затвердіння. Дрібні частки легко набувають температури розплаву завдяки їх низькому тепловмісту; до того моменту, коли фронт кристалізації досягає дрібних частинок TiC , їх температура знижується до такого рівня, що вони можуть бути охоплені фронтом кристалізації та інкапсульовані в твердій фазі.

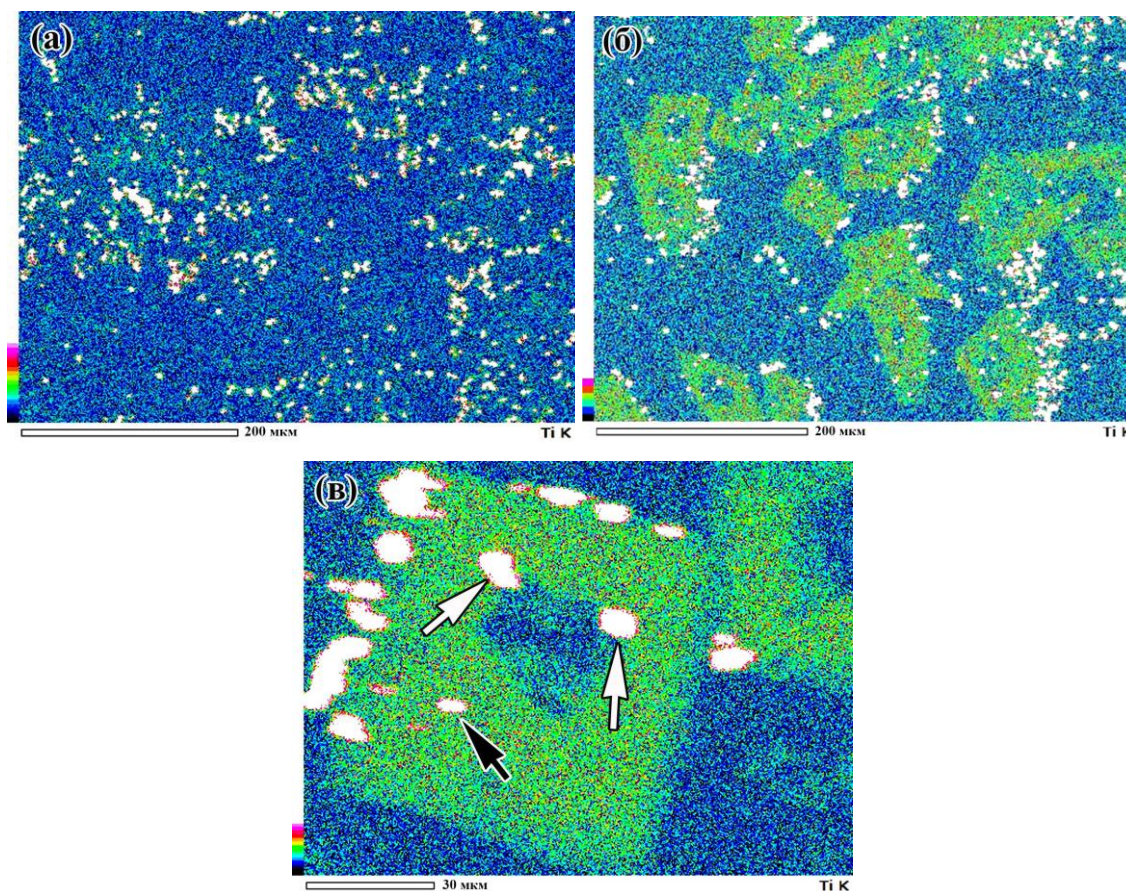


Рис. 6.27. Розташування часток $M(C,V)$ в сплавах 1,1C-1,5V (а) та 1,1C-2,5V (б, в)

Витрата значної кількості W , Mo , V і Ti при кристалізації $M(C,V)$ і $M_2(V,C)_5$ є причиною низької концентрації цих елементів в матриці (див. табл 6.8). На відміну від цього, хром був більш рівномірно розподілений між карбоборидами і матрицею, де його вміст сягав 8,8 % (в сплаві 1,1C-1,5V), активно впливаючи на структуру матриці. Згідно з термодинамічним моделюван-

ням (див. рис. 6.10), при температурі нижче 500 °С всі сплави мають феритну матрицю. Це обумовлено присутністю великої кількості α -стабілізаторів (W, Cr, Mo, V, Ti, Si) і незначного вмісту гамма-стабілізаторів (C, Mn) в хімічному складі сплавів.

Повністю феритна матриця спостерігалася тільки в сплавах, що вміщували 0,3 % C та 1,5 % B при більш високому вмісті вуглецю та бору матриця змінювалася на «мартенсит», «ферит+перліт» або «ферит+перліт+мартенсит». Як відомо, ці структури виникають внаслідок $\gamma\text{Fe} \rightarrow \alpha\text{Fe}$ перетворення, хоча γFe -фаза не входила до числа рівноважних фаз сплавів з 0,7-1,1 % C та $\geq 1,5$ % B (див. табл. 6.4). Очевидно, аустеніт в них утворився нерівноважним шляхом завдяки бору, який активно зв'язував карбідоутворюючі елементи при утворенні первинних включень $M_2(B,C)_5$. В результаті в розплаві з'явилися локальні нерівноважні зони, збіднені на карбідоутворюючі елементи. В цих зонах вміст вільного вуглецю виявився підвищеним, оскільки вуглець не був повною мірою зв'язаний в карбобориди $M_7(C,B)_3$ та $M_3(C,B)$ внаслідок дефіциту легуючих елементів. Оскільки вуглець розширює γ -область, ці зони кристалізувалися у вигляді первинного аустеніту з подальшим його перетворенням в перліт або мартенсит при охолодженні відливки. Такий сценарій структуроутворення є для сплавів з більш високим вмістом вуглецю, що й підтверджується структурою матриці в сплавах з 0,7-1,1 % C. Перетворення аустеніту в сплавах, легованих 2,5 % B, відбувалося шляхом виділення з аустеніту вторинних часток карбоборидів з подальшим перетворенням збідненого аустеніту на мартенсит при охолодженні. За вищого вмісту бору (3,5 % B) легуючі елементи були, більшою мірою, витрачені на формування первинних карбоборидів $M_2(B,C)_5$; це призвело до збіднення аустеніту на хром і ванадій, що зменшило його стабільність до перлітного перетворення (в матриці цих сплавів утворився перліт). Слід відзначити, що первинний аустеніт частково зберігся в структурі всіх сплавів у вигляді залишкового аустеніту. Це впливає з результатів рентгеноструктурного дослідження, яке виявило у всіх сплавах залишковий аустеніт, вміст якого в матриці коливався в межах 6,0-24,7 % (див. рис. 6.21). Присутність залишкового аусте-

ніту можна пояснити його стабілізацією внаслідок локального пересичення вуглецем та легуючими елементами. Максимальна кількість залишкового аустеніту (24,7 %) зафіксована в сплаві 1,1C-2,5B, що підтверджує наведене вище міркування про вирішальну роль вуглецю в формуванні перлітної або мартенситної матриці в досліджених сплавах.

На рис. 6.28, а представлена структурна мапа сплавів, на якій позначено області з різним набором карбоборидних фаз в залежності від вмісту вуглецю і бору. Границі областей на мапі визначено приблизно на основі результатів рентгеноструктурного та енергодисперсійного досліджень.

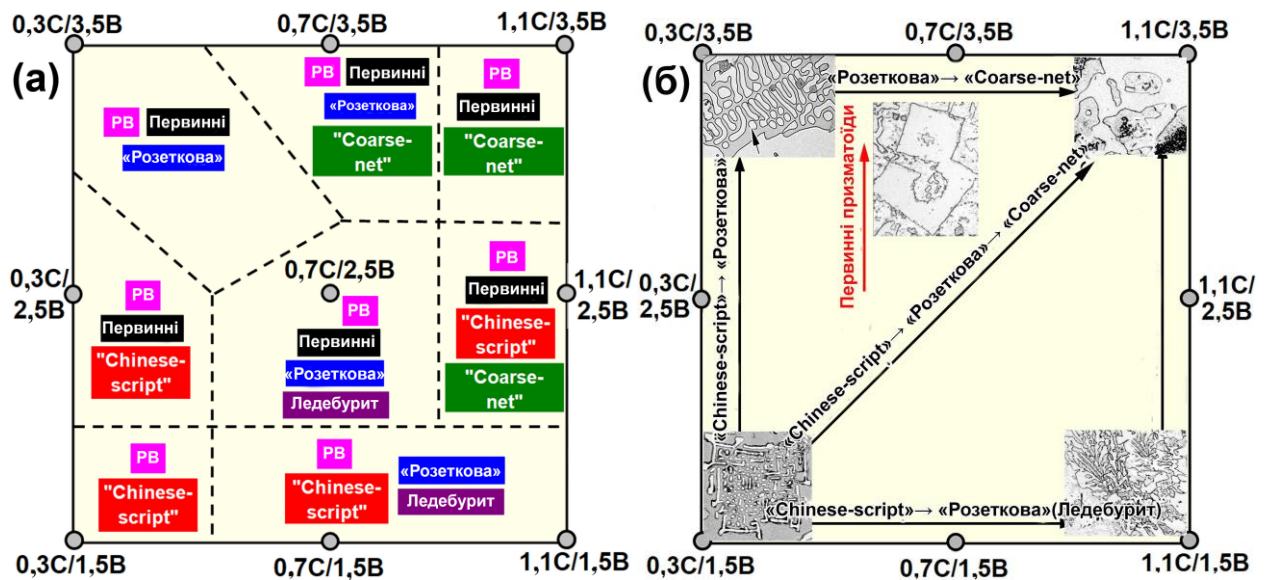


Рис. 6.28. Структурна мапа (а) та тенденції зміни структури в дослідних сплавах (б) в залежності від вмісту вуглецю та бору. (РВ – рівноосні включення, «первинні» – первинні призматичні включення)

При аналізі мапи було виявлено наступні тенденції щодо впливу бору та вуглецю на структуру сплавів (див. рис. 6.28, б):

а) **вплив бору** (рис. 6.29). Саме бор визначає структурний статус досліджуваних сплавів, змінюючи його (незалежно від вмісту вуглецю) від евтектичного (при 1,5 % В) до заевтектичного (при 2,5-3,5 % В).

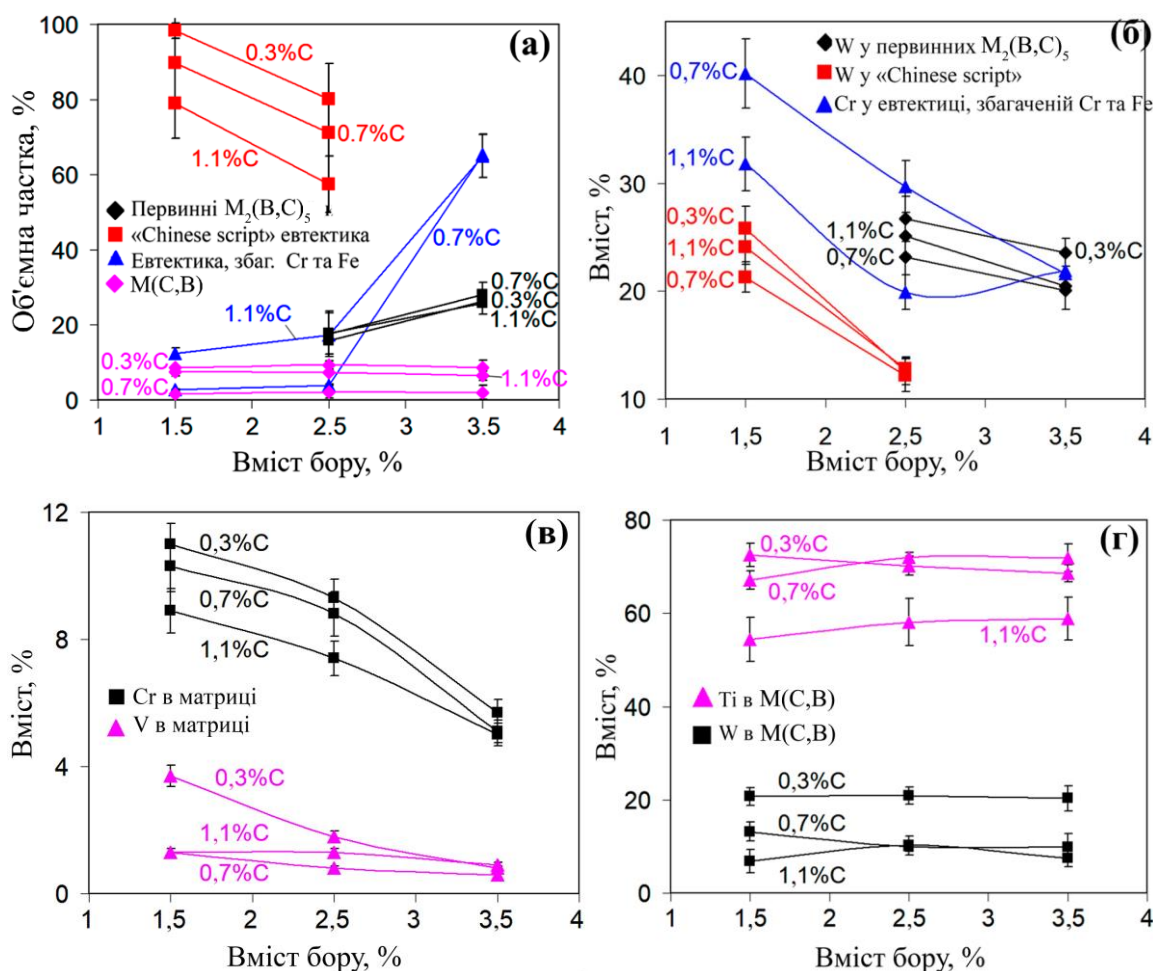


Рис. 6.29. Вплив бору на об'ємну частку структурних складових в сплавах (а); на вміст W у первинних призматичних включеннях та евтектичних волокнах CS та на вміст Cr в пластинах евтектик, збагачених на Cr та Fe, (б); на вміст Ti і W в рівноосних частках (в); на вміст Cr і V в матриці (ферит або мартенсит) (г)

Зі збільшенням вмісту бору від 2,5 % до 3,5 % в структурі зростає об'ємна частка первинних включень карбобориду $M_2(B,C)_5$ (див. рис. 6.29, а). Для їх утворення бор інтенсивно зв'язує W, Mo, V, Cr, Ti, збіднюючи розплав на вказані елементи. Це зменшує об'ємну частку евтектики «Chinese-script», оскільки на її утворення витрачаються ті ж самі легуючі елементи (W, Mo, V). Крім того, зменшується вміст вольфраму як у первинних частках $M_2(B,C)_5$, так і у волокнах евтектики «Chinese-script» (див. рис. 6.29, б). Збіднення розплаву вольфрамом активізує карбідоутворюючу роль Cr і Fe, які заміщують W в решітці $M_2(B,C)_5$. Крім того, замість збагаченої на (W, Mo, V) евтектики «Chinese-script» в структурі виникають інші, збагачені на Cr та Fe, евтектики. Це приз-

водить до того, що евтектика «Chinese-script» не фіксується в структурі сплавів з 3,5 % В.

Збільшення вмісту бору в сплаві призводить до зниження концентрації хрому в евтектичних пластинах евтектик, збагачених на Cr та Fe, внаслідок його часткового (~10 %) зв'язування в первинному карбобориді $M_2(B,C)_5$. Відповідно, зменшується співвідношення [Cr]:[C] у рідині, що призводить до заміни карбобориду $M_7(C,B)_3$ на бороцементит $M_3(C,B)$. Таким чином, бор сприяє зміні типу карбоборидів хрому та заліза та заміні «розеткової» евтектики на ледебурит або евтектику «Coarse-net». Паралельно з цим суттєво знижується вміст хрому в матриці (див. рис. 6.29, в). В той же час бор майже не впливає ані на кількість рівноосних кутастих включень, ані на хімічний склад карбоборидів титану $M(C,B)$ (див. рис. 6.29, а, в).

б) *вплив вуглецю* (рис.6.30). Вуглець справляє інший, відмінний від бору, вплив на процеси формування карбоборидних фаз. По-перше, вуглець різко збільшує об'ємну частку карбобориду титану $M(C,B)$ (рис. 6.30, а), вказуючи на те, що титан переважно зв'язується саме з вуглецем, а не з бором (про подібне формування карбиду TiC замість TiB_2 в Fe-C-B-Ti сплаві раніше повідомлялося в роботі [26]). Підвищення вмісту вуглецю від 0,3-0,7 % до 1,1 % у сплавах зменшило концентрацію титану в $M(C,B)$ з 65-72 % до 54-59 % (див. рис. 6.30, г); цей брак титану в карбобориді був компенсований подвоєнням вмісту в ньому вольфраму. По-друге, вуглець практично не впливає на об'ємну частку та хімічний склад первинних карбоборидів $M_2(B,C)_5$ (див. рис. 6.30, б), утворення яких контролюється бором.

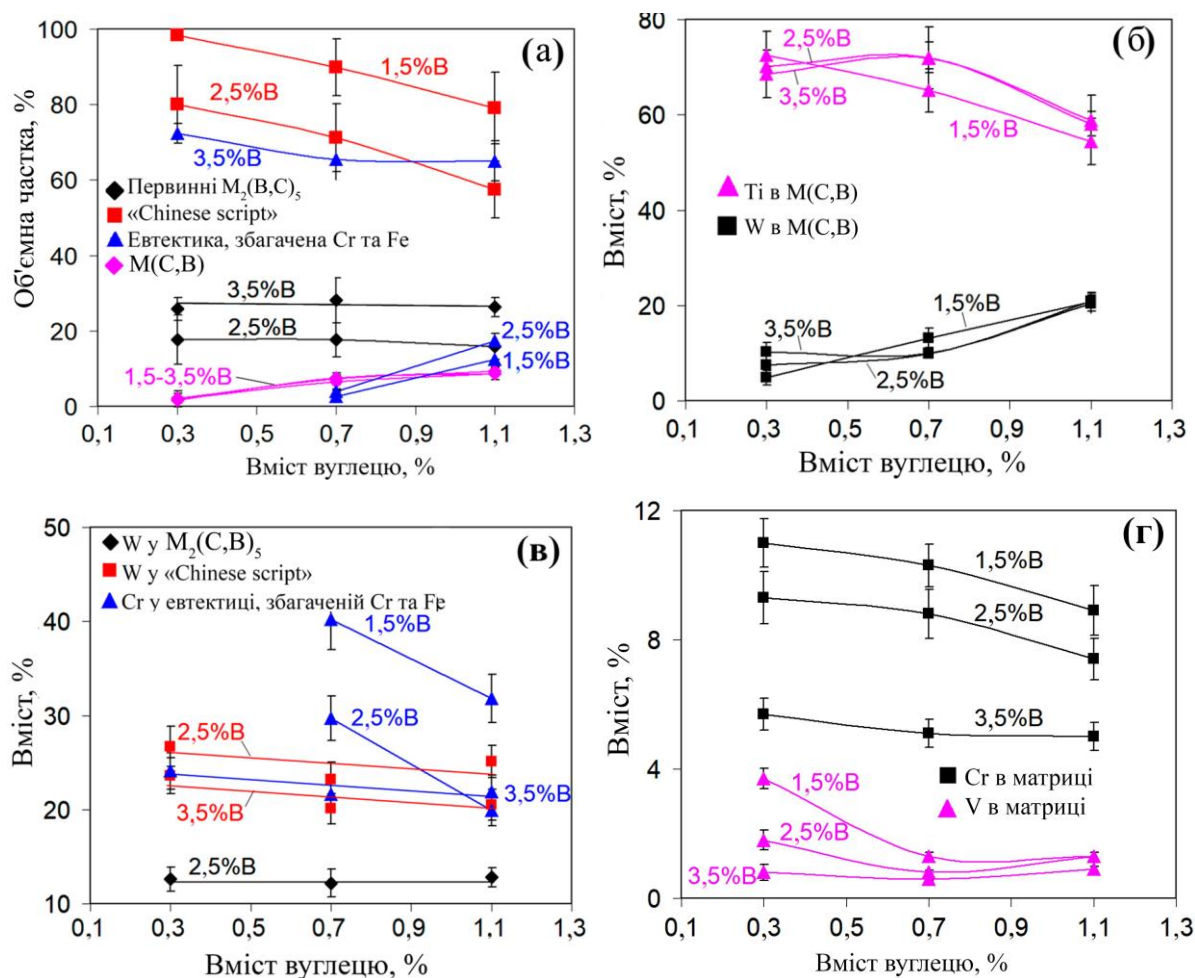


Рис. 6.30. Вплив вуглецю на об'ємну частку структурних складових в сплавах (а); на вміст W у первинних призматичних включеннях та евтектичних волокнах CS та на вміст Cr в пластинах евтектик, збагачених на Cr та Fe, (б); на вміст Ti і W в рівноосних частках (в); на вміст Cr і V в матриці (ферит або мартенсит) (г)

Зі збільшенням вмісту вуглецю об'ємна частка евтектики «Chinese-script» зменшується (див. рис. 6.30, а), а евтектик, збагачених на Cr та Fe, навпаки, збільшується (див. рис. 6.30, а), тобто вуглець сприяє заміщенню карбобориду $M_2(V,C)_5$ на карбобориди $M_7(C,V)_3$ та $M_3(C,V)$. Збільшення об'ємної частки евтектичних карбоборидів $M_7(C,V)_3$ та $M_3(C,V)$ під впливом вуглецю супроводжується зниженням в них вмісту хрому в 1,5 рази (див. рис. 6.30, б), що відповідає заміні карбобориду $M_7(C,V)_3$ на бороцементит $M_3(C,V)$. У сплавах з 3,5 % В вуглець практично не впливає на концентрацію хрому в евтектичних пластинах, оскільки в данному випадку хром значною мірою вже був витрачений на утво-

рення первинного карбобориду $M_2(B,C)_5$. Нарешті, як показано на рис. 6.30, г, вуглець зменшує вміст хрому та ванадію в матриці. Це пояснюється зв'язуванням цих елементів в карбоборидах $M_7(C,B)_3$ та $M_3(C,B)$. Така тенденція має місце в сплавах з 1,5-2,5 % В, де хром і ванадій ще не повною мірою поглинені первинними карбоборидами $M_2(B,C)_5$.

Оцінюючи загальний вплив бору та вуглецю, слід зазначити, що обидва елементи сприяли збільшенню кількості твердих включень у структурі. Дані щодо сумарної об'ємної частки первинних та евтектичних карбідів наведено в табл. 6.5. Вони показують, що зі збільшенням вмісту С і В у досліджених межах сумарна об'ємна частка карбоборидів (Т) зростає з 29 % (сплав 0,3С-1,5В) до 65,7 % (сплав 1,1С-3,5В). Вплив вмісту бору та вуглецю на Т з високою надійністю описується рівнянням регресії:

$$T (\text{об. \%}) = 17,5 \cdot [\%C] + 12,8 \cdot [\%B] \quad (R^2=0,99) \quad (6.23)$$

Відповідно зростанню кількості карбоборидних фаз, вуглець та бор збільшують твердість сплавів, що описується рівнянням:

$$\text{Твердість (HRC)} = 18,0 \cdot [\%C] + 9,9 \cdot [\%B] \quad (R^2=0,99) \quad (6.24)$$

6.8 Вплив вуглецю та бору на абразивну зносостійкість сплавів

Експериментальні сплави були випробувані на абразивне зношування за схемою «Three-body abrasion» [244]. Результати випробувань у вигляді значень швидкості зношування (Wear Rate – WR) представлені на рис. 6.31. Як видно, значення WR різних сплавів варіюються в межах $(2,31-5,69) \times 10^{-6} \text{ г} \cdot (\text{мм} \cdot \text{с})^{-1}$, тобто відрізняються більше ніж в два рази. В межах кожної групи сплавів з однаковим вмістом вуглецю вплив бору на швидкість зношування має однаковий характер: зростання WR при збільшенні вмісту бору до 2,5 %, зниження WR при подальшому підвищенні вмісту бору до 3,5 %. Таким чином, за будь-якого вмісту вуглецю найвища швидкість зношування відповідає сплаву із 2,5 % В.

Найбільшу зносостійкість продемонстрували два сплави, які мали близькі значення WR: сплав 1,1C-3,5B ($WR=2,31 \times 10^{-6} \text{ г} \cdot (\text{мм} \cdot \text{с})^{-1}$) та сплав 1,1C-1,5B ($WR=2,42 \times 10^{-6} \text{ г} \cdot (\text{мм} \cdot \text{с})^{-1}$). Мінімальна зносостійкість зафіксована в сплаві 0,3C-2,5B ($WR=5,69 \times 10^{-6} \text{ г} \cdot (\text{мм} \cdot \text{с})^{-1}$).

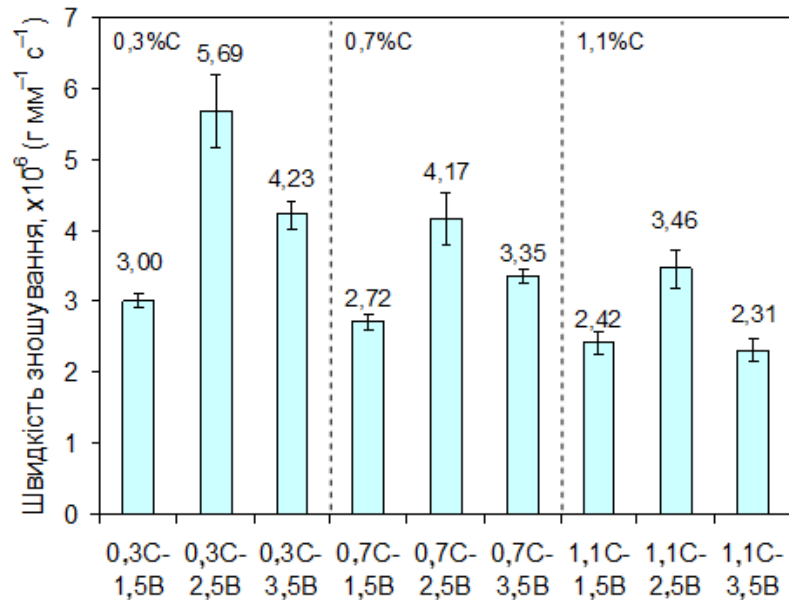


Рис. 6.31. Швидкість абразивного зношування гібридних сплавів

Комплексне легування, використане в дослідних сплавах, мало на меті утворення твердих фаз, здатних ефективно протистояти ріжучому впливу абразивних часток. На рис. 6.32, а та 6.32, б показані випадки зіткнення абразивних часток (SiC) з мікроструктурними складовими сплаву 0,3C-3,5B. Як видно з цих рисунків, частка карбиду кремнію (має високу твердість – 24,5-28,2 ГПа [191]) не залишила жодних слідів на поверхні ані первинного включення, ані евтектичної пластини, що свідчить про їх високу абразивну стійкість. З іншого боку, на матричних ділянках між карбоборидними включеннями спостерігається глибокий слід від абразивної частки. У деяких місцях, безпосередньо за включенням, слід переривається і потім з'являється знову, тобто на певному відрізку матриця залишається неушкодженою (ці ділянки обведені колом на рис. 6.32, б).

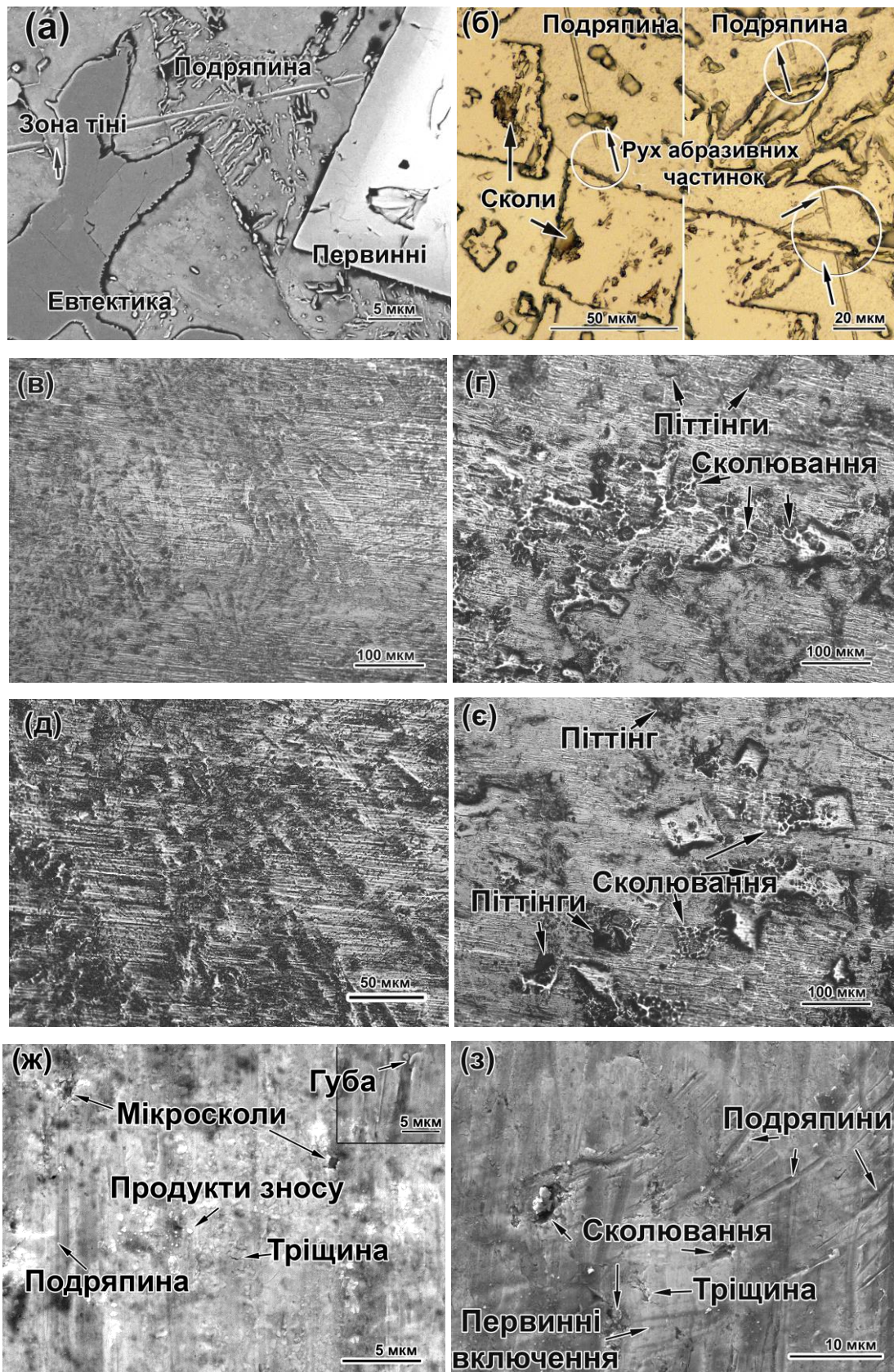


Рис. 6.32. Взаємодія абразивних часток з фазовими складовими сплавів (а, б). Рельєф зношеної поверхні сплавів: 0,3С-1,5В (в), 0,3С-2,5В (г), 1,1С-1,5В (д, ж), 1,1С-3,5В (е, з). (б-е – оптичні зображення; а, ж, з – електронні зображення, CN – «Coarse-net»)

Очевидно, що при переході від твердого включення до м'якої матриці абразивна частка не одразу, а лише на деякій відстані від включення заглиблюється в матрицю, утворюючи специфічну «тіньову зону», захищену від зношування [245]. Різна зносостійкість карбоборидних включень і матриці має призводити до переважного зношування матричних ділянок з утворенням специфічного рельєфу на поверхні.

Характерні типи рельєфу на зношеній поверхні досліджених сплавів представлені на рис. 6.32, в-є. Рельєф був утворений частками карбоборидів, які внаслідок переважного зносу матриці виступають над її рівнем. Тут можна виділити два основні типи рельєфу поверхні. Перший відповідає евтектичним сплавам (тобто тим, що містять 1,5 % В): рельєф утворений карбоборидними волокнами $M_2(B,C)_5$, що належать до евтектики «Chinese-Script» (див. рис. 6.32, в, д). Матриця навколо них вкрита подряпинами, відколів і піттингів на поверхні не спостерігається. Рельєф характеризується незначним перепадом висот між окремими елементами.

Другий тип рельєфу зношеної поверхні спостерігався в заевтектичних сплавах (тобто тих, що містять 2,5-3,5 % В). Їх рельєф відрізнявся наявністю грубих первинних карбоборидів у вигляді виступів над зношеною матрицею (рис. 6.32, г, є). На первинних включеннях спостерігаються множинні сколи; також в матриці присутні ямки (піттинги), які утворились в результаті викришування карбоборидних часток. На рис. 6.32, ж представлено збільшене зображення зношеної поверхні евтектичного сплаву 1,1С-1,5В. Поверхня має неглибокі подряпини в матричних ділянках, мікротріщини та невеликі піттинги, що є результатом розтріскування карбоборидних волокон. На поверхні присутні продукти зносу у вигляді дрібних округлих часток розміром $<0,5$ мкм. Вздовж країв подряпин фіксуються ділянки деформованого металу («lips») (див. вставку до рис. 6.32, ж), які є місцями переважного склювання перенакльопаних мікрооб'ємів матриці [247]. Основними характерними ознаками зношеної поверхні заевтектичних сплавів є борозни змінної довжини і ширини, «lips», глибокі ям-

ки, утворені відколовшимися карбоборидами та мікротріщини на первинних включеннях (див. рис. 6.32, з).

6.9 Моделювання впливу вуглецю та бору на абразивну зносостійкість сплавів

Результати випробувань на абразивне зношування були опрацьовані згідно з методикою повного факторного експерименту 3^2 (див. розд. 2), в результаті чого отримали регресійне рівняння [133]:

$$y = 3,48 - 0,788X_1 + 0,292X_2 - 0,335X_1X_2 + 0,035Z_1 - 0,478Z_2 - 0,050Z_1Z_2 + 0,163X_1Z_2 - 0,011X_2Z_1. \quad (6.25)$$

При зворотному переході від Z_i до X_i було отримано остаточний варіант рівняння регресії:

$$WR (\times 10^{-6} \text{ г} \cdot (\text{мм} \cdot \text{с})^{-1}) = 4,170 - 1,115X_1 + 0,315X_2 - 0,335X_1X_2 + 0,405X_1^2 - 1,135X_2^2 - 0,450X_1^2X_2^2 + 0,490X_1X_2^2 - 0,035X_2X_1^2. \quad (6.26)$$

За перевіркою по F-критерію гіпотеза про адекватність рівняння критерію (6.26) відхилена не була.

Від'ємні значення коефіцієнта X_1 у формулі (6.25) вказують на зменшення інтенсивності зношування при збільшенні вмісту вуглецю, що пояснюється зростанням загальної кількості твердих включень (карбоборидів $M(C,B)$, $M_7(C,B)_3$ та борцементиту $M_3(C,B)$). Додатні значення коефіцієнта X_2 свідчать про збільшення швидкості зношування під впливом бору, що пов'язано з утворенням грубих первинних включень. Взаємодії змінних величин різного ступеню (квадратичного, третього і четвертого) дають додатні або від'ємні значення відповідних коефіцієнтів. Вуглець та бор взаємно впливають на дію один на

одного, що зумовлює складний нелінійний характер їх сумісного впливу на швидкість зношування сплавів.

Графічна інтерпретація моделі (6.25) показує (рис. 6.33, а), що модель описує нелінійну поверхню відгуку з перегином, який приблизно відповідає вмісту 2,5 % В. На рис. 6.33, б представлена проекція поверхні відгуку на координатну площину «% С – % В» у вигляді набору рівновіддалених ізоліній, що відповідають різним значенням WR (див. позначки біля ліній). Як впливає з рис. 6.33, б, максимальне значення WR ($\sim 5,7 \times 10^{-6} \text{ г} \cdot (\text{мм} \cdot \text{с})^{-1}$) відноситься до області з координатами 0,3 % С і 2,7 % В. Зі збільшенням (або зменшенням) вмісту бору відносно цього значення швидкість зносу зменшується за будь-якої концентрації вуглецю. Таким чином, крива $WR=f(\%B)$ проходить через максимум, висота якого зменшується зі збільшенням вмісту вуглецю. Поверхня досягає свого мінімуму $WR=2,7 \times 10^{-6} \text{ г} \cdot (\text{мм} \cdot \text{с})^{-1}$ за різних концентрацій вуглецю та бору, а саме: (0,85 % С+1,5 % В) та (1,1 % С+3,5 % В). Тобто, ці варіанти хімічного складу забезпечують максимальну абразивну зносостійкість досліджених гібридних сплавів.

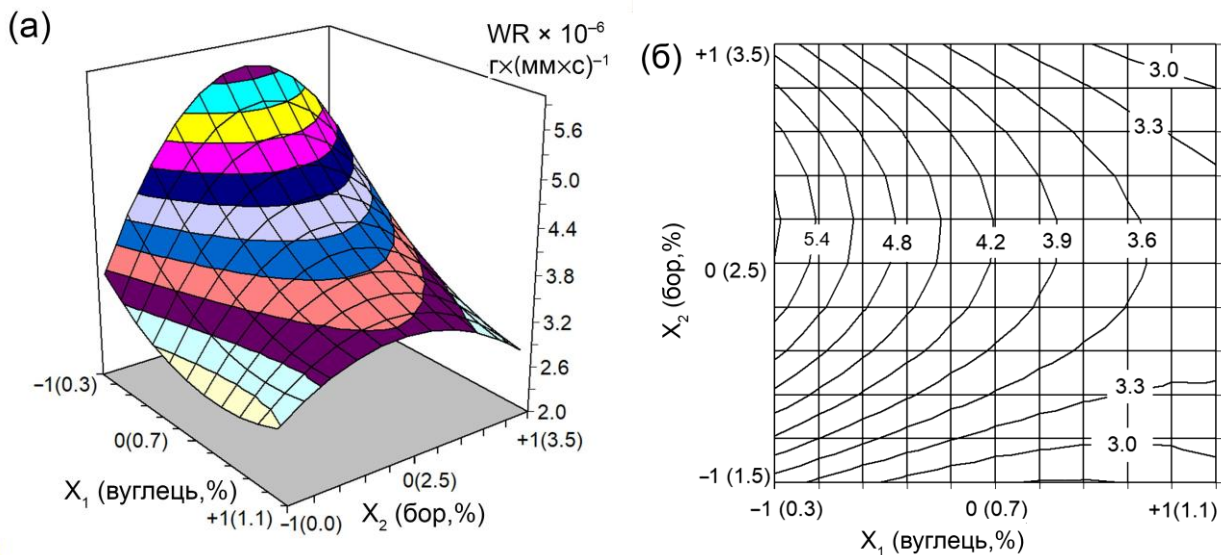


Рис. 6.33. Поверхня відгуку моделі (6.25) (а) і її проекція на координатну площину «% С – % В» (б). Числа біля кривих на (б) вказують значення WR ($\times 10^{-6} \text{ г} \cdot (\text{мм} \cdot \text{с})^{-1}$)

Як видно з рис. 6.34, а, вуглець монотонно знижує WR за будь-якого вмісту бору (крім 1,5-1,7 % В, коли спостерігається незначне підвищення WR при вмісті вуглецю $\geq 0,85$ % С). При збільшенні вмісту бору до 2,5 % крива $WR=f(\% C)$ зміщується вгору (до вищих значень WR), а потім опускається вниз, відображаючи зниження рівня WR , при вищих концентраціях бору. На відміну від вуглецю, бор діє немонотонно за будь-якої концентрації вуглецю: всі криві $WR=f(\% B)$, представлені на рис. 6.34, б, проходять через максимум при 2,5-2,7 % В. Зі збільшенням вмісту вуглецю криві зміщуються в бік менших значень WR , тоді як різниця в значеннях зносу зменшується.

Для пояснення описаного впливу вуглецю та бору на зносостійкість слід врахувати такі фактори, як твердість та загальна частка карбоборидних включень. Як видно на рис. 6.35, а, твердість сплавів (HRC) тісно пов'язана з об'ємною часткою твердих сполук ($T, \%$), цей взаємозв'язок апроксимується виразом:

$$HRC = 19,9 \cdot \exp(0,015 \cdot T). \quad (6.27)$$

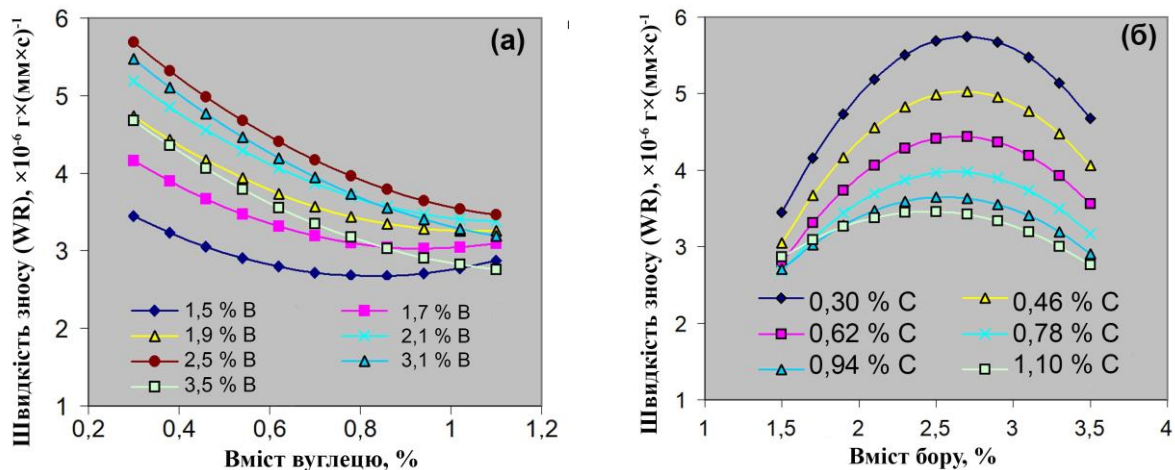


Рис. 6.34. Роздільний вплив вуглецю (а) та бору (б) на швидкість зношування сплавів (згідно з рівнянням (6.26))

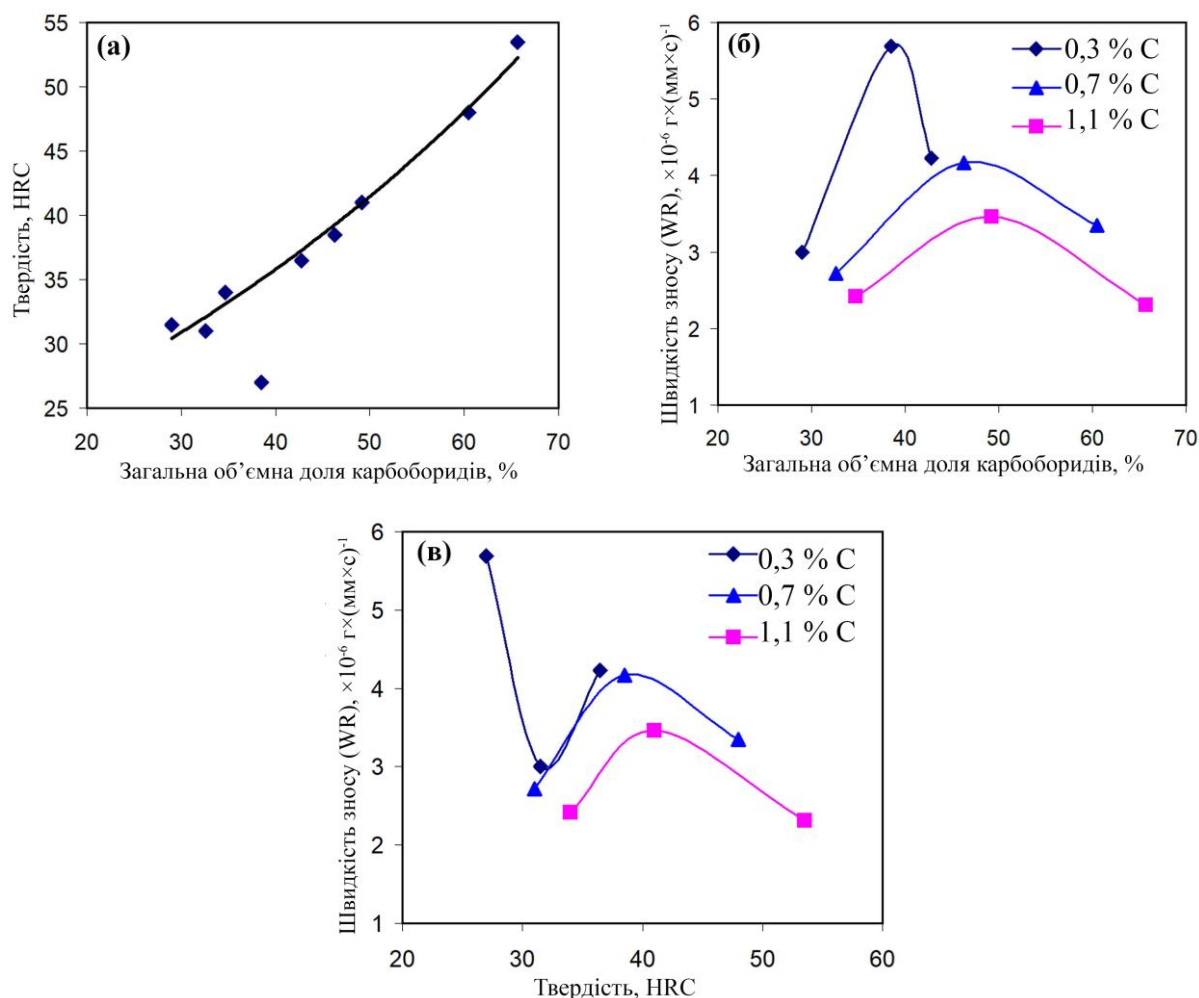


Рис. 6.35. Вплив загальної об'ємної частки карбоборидів на твердість (а) і швидкість зношування сплавів (б). Вплив твердості на швидкість зношування сплавів (в)

Втім, між T та WR відсутні пряма залежність: криві $WR=f(T)$ проходять через максимум, величина якого зростає зі збільшенням вмісту вуглецю (див. рис. 6.35, б). Такий самий немонотонний характер має залежність «Твердість- WR » (див. рис. 6.35, в). Таким чином, збільшення кількості карбоборидів (і, відповідно, об'ємної твердості) може в певних випадках погіршувати зносостійкість, що вказує на складність процесу зношування досліджуваних багатофазних сплавів. Роздільний вплив вуглецю і бору на об'ємні частки карбоборидних включень різних типів представлений на рисунках 6.36 і 6.37. З цих рисунків випливає, що і вуглець, і бор збільшують загальну об'ємну частку карбоборидних включень, синергічно посилюючи дію один одного.

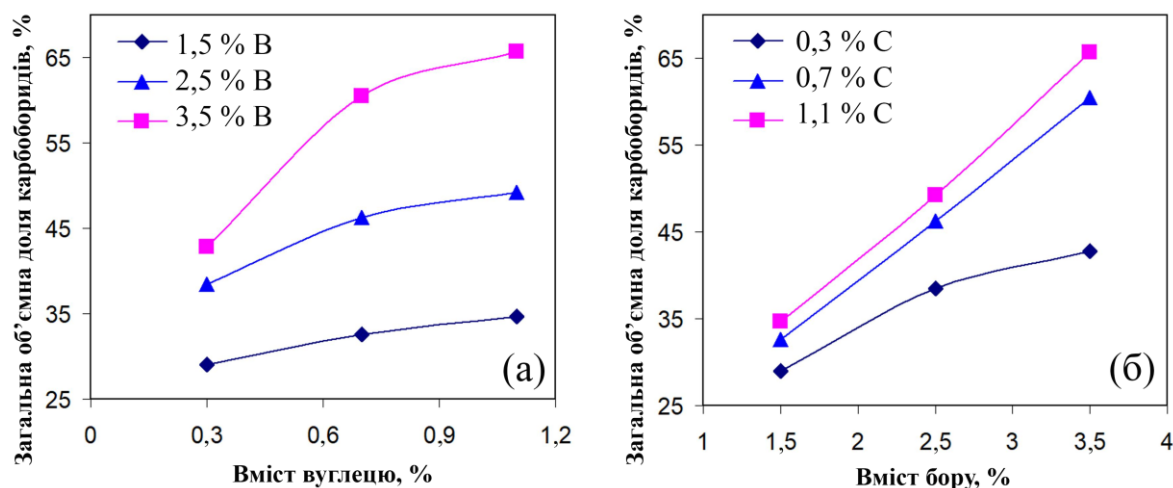


Рис. 6.36. Вплив (а) вуглецю та (б) бору на загальну кількість карбоборидів у сплавах

Вуглець підвищує кількість карбобориду титану $M(C,B)$ (рис. 6.37, а), а також евтектичних карбоборидів хрому $M_7(C,B)_3$ та заліза $M_3(C,B)$ (див. рис. 6.37, б). Водночас вуглець практично не впливає на кількість первинних включень карбобориду $M_2(B,C)_5$ (див. рис. 6.37, в), оскільки в утворенні цього включення основну роль відіграє саме бор (карбоборид $M_2(B,C)_5$ сформувався на базі бориду M_2B_5). Водночас, вуглець зменшує кількість евтектичних включень $M_2(B,C)_5$, що належать до евтектики «Chinese-Script» (див. рис. 6.37, г). Останнє пояснюється тим, що вуглець сприяє утворенню збагачених хромом та залізом евтектик («розеткоподібної», «Coarse-net», ледебуриту), звязуючи при цьому частину легуючих елементів (Cr, W, Mo та V), які приймають участь у формуванні $M_2(B,C)_5$. Це є проявом конкуренції між бором і вуглецем в утворенні карбоборидних фаз.

Бор зменшує об'ємну частку евтектичних карбоборидів $M_2(B,C)_5$ («Chinese-Script») з одночасним збільшенням частки первинних включень $M_2(B,C)_5$ (рис. 6.38, а і 6.38, б). Крім того, бор (при 3,5 %) збільшує кількість багатих на (Cr/Fe) евтектичних карбоборидів (див. рис. 6.38, в) і не впливає на кількість карбобориду титану $M(C,B)$ (див. рис. 6.38, г).

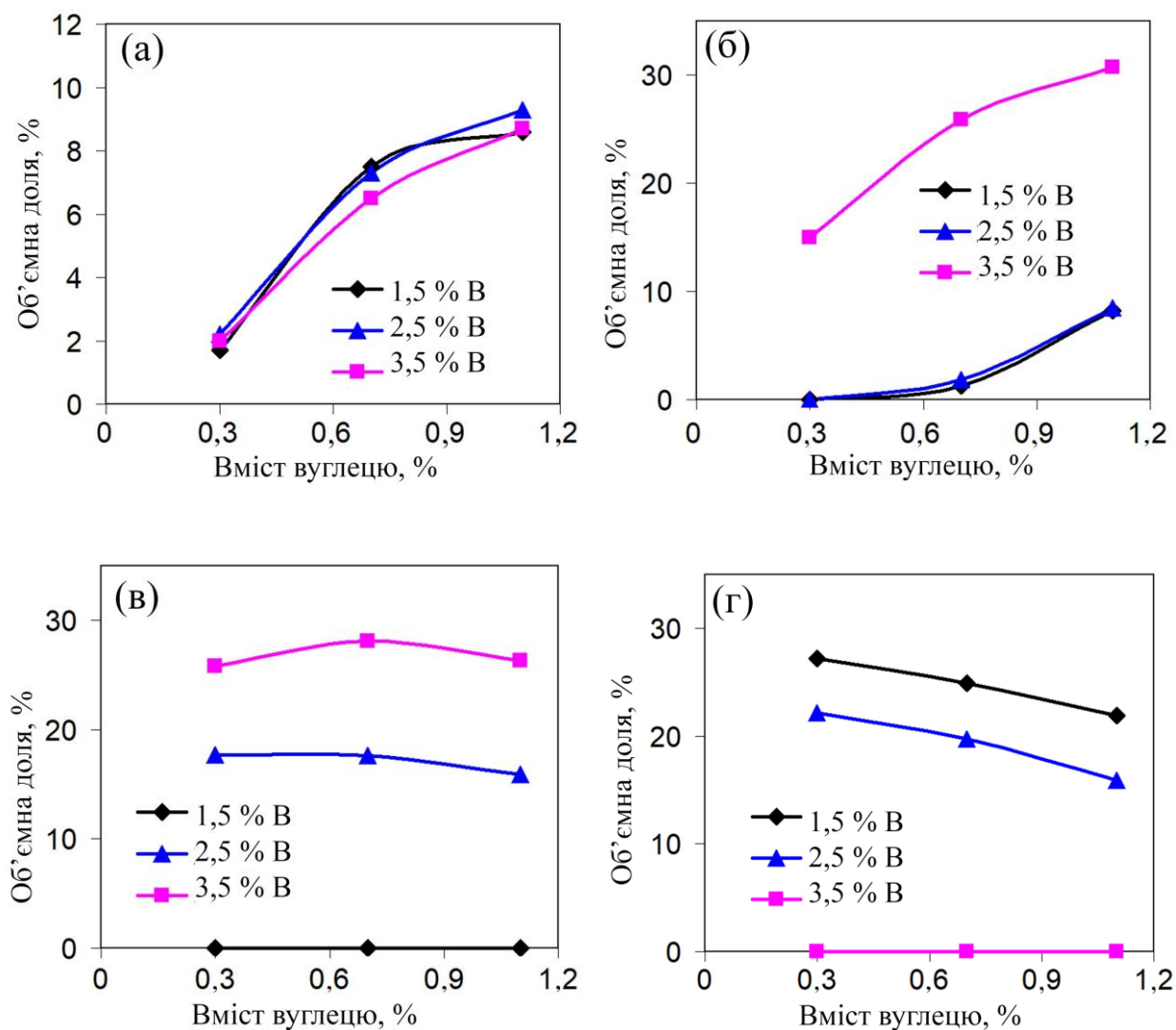


Рис. 6.37. Вплив вуглецю на об'ємну частку включень: карбориду титану (а), карборидів $M_7(C,B)_3$ та $M_3(C,B)$ (належать до «розеткоподібної», «Coarse-net» та ледебуритної евтектик) (б), первинних карборидів $M_2(B,C)_5$ (в), евтектичних карборидів $M_2(B,C)_5$ (евтектика «Chinese-Script») (г)

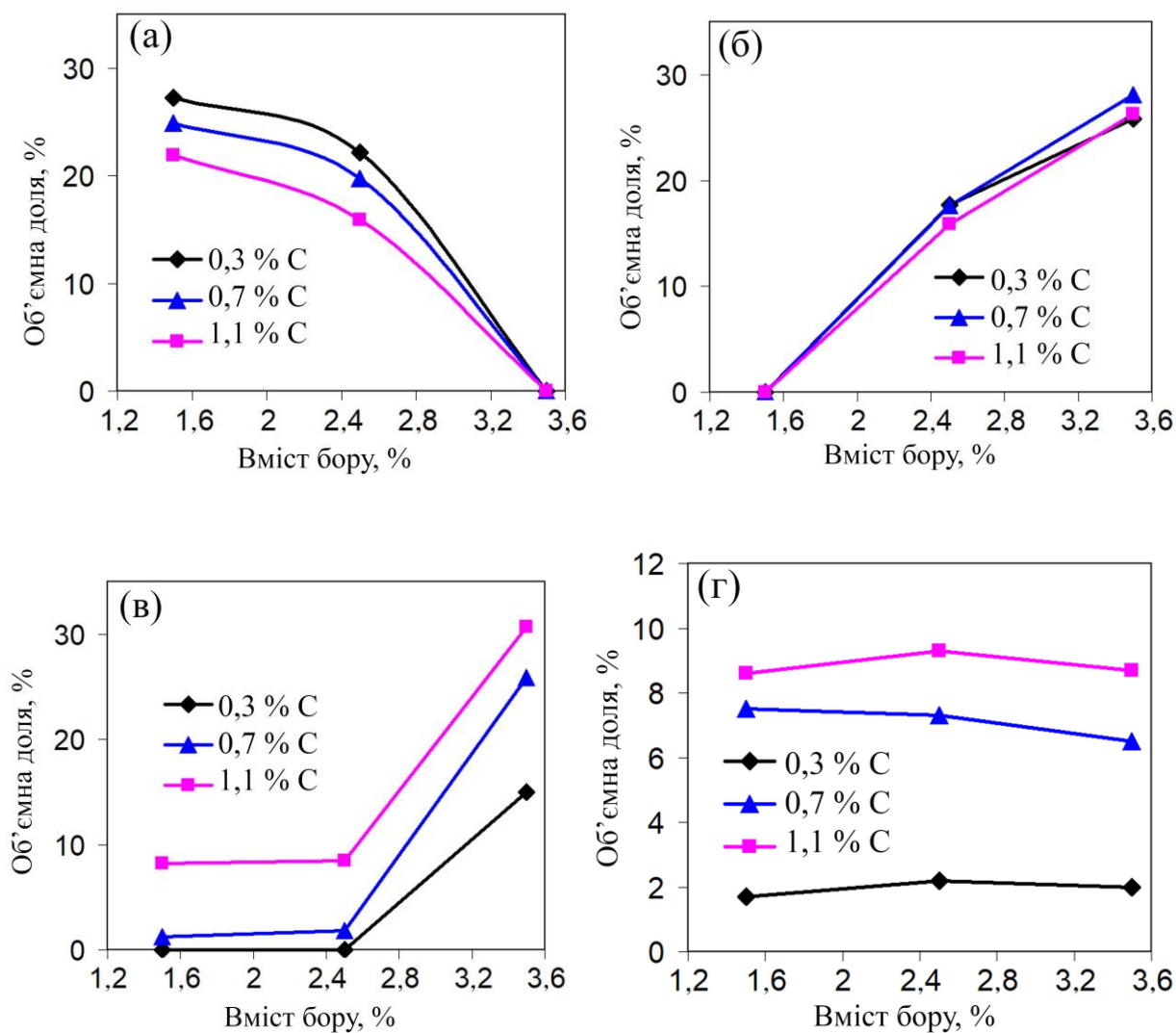


Рис. 6.38. Вплив бору на об'ємну частку включень: евтектичних карбоборидів $M_2(B,C)_5$ («Chinese-Script») (а), первинних карбоборидів $M_2(B,C)_5$ (б), карбоборидів $M_7(C,B)_3$ і $M_3(C,B)$ (належать до «розеткоподібної», «Coarse-net» та ледебуритної евтектик) (в), карбобориду титану (г)

Враховуючи вищезазначене, можна запропонувати наступне пояснення неоднозначного впливу бору на зносостійкість сплавів. В дослідних мультикомпонентних сплавах роль бору в основному полягає в утворенні карбобориду $M_2(B,C)_5$, мікротвердість якого є досить високою (~ 2500 HV), що має сприяти підвищенню зносостійкості сплавів. При вмісті бору 1,5 % борокарбід $M_2(B,C)_5$ кристалізується у вигляді евтектики «Chinese-Script», в якій тонкі карбоборидні волокна, розгалужені у більш м'якій металевій матриці. Така будова евтектики є

сприятливою з точки зору зносостійкості, оскільки рівномірно розподілені дисперсні волокна ефективно захищають матричні прошарки від зношування за рахунок «тіньового» ефекту. Близьке розташування евтектичних карбоборидних волокон збільшує протяжність «тіньові зони», таким чином зменшуючи можливість заглиблення абразивної частки в матриці та, відповідно, знижуючи знос (рис. 6.39, а). При цьому волокна не розтріскуються, що запобігає їх легкому викрашуванню.

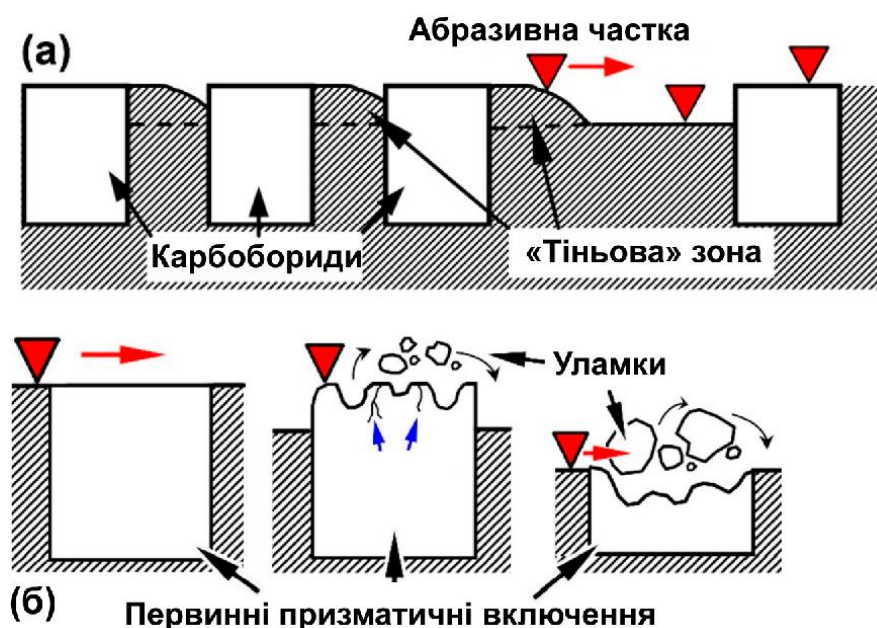


Рис. 6.39. (а) «Тіньові зони» у випадках близького та розрідженого розташування евтектичних карбоборидів. (б) Стадії руйнування первинного призматичного включення при зношуванні навколишніх ділянок матриці (початкова стадія, поверхневе сколювання з утворенням дрібних уламків, об'ємне руйнування з утворенням великих уламків)

Зі збільшенням вмісту бору до 2,5 % досліджувані сплави набувають заевтектичного стану, тобто перед евтектичними перетвореннями в них кристалізуються масивні первинні включення карбобориду $M_2(B,C)_5$. Ці включення поглинають значну частину W, Mo та V, таким чином зменшуючи об'ємну частку евтектичних карбоборидів $M_2(B,C)_5$ в евтектиці «Chinese-Script» із відповідним

збільшенням відстані між евтектичними колоніями. Внаслідок цього зростає площа матричних прошарків, які лежать за межами «тіньових зон» і є не захищеними від ріжучого впливу абразивних часток (див. рис. 6.39, а). З іншого боку, крупні первинні включення $M_2(B,C)_5$ внаслідок крихкості є схильними до руйнування при навантаженнях (відколи і розтріскування на їх поверхні фіксували навіть під час приготування зразків для мікроаналізу). При випробуванні на зношування крихкість первинних включень стає основним фактором, що визначає зносостійкість заевтектичних сплавів: вона прискорює руйнування поверхні при зіткненні з абразивними частками. Первинні включення зазнають інтенсивного сколювання (рис. 6.32, б-г), що різко збільшує швидкість зношування сплавів. Підвищена крихкість боридних фаз пов'язана із значною часткою ковалентного зв'язку у кристалічній решітці [102-105]. Крім того, крихкість посилюється через великий розмір первинних включень, що сприяє формуванню в них внутрішніх мікротріщин під дією кристалізаційних напружень. Такі тріщини показані на рис. 6.17, б; вони виникли внаслідок кристалізації матриці всередині осьового отвору первинного карбобориду, що призвело до розтягуючих напружень в стінках включення. Мінімальна зносостійкість була зафіксована в сплаві 0,3С-2,5В, в структурі якого первинні призматичні включення були оточені дуже розрідженими колоніями «Chinese-Script» з великою відстанню між евтектичними волокнами (див. рис. 6.17, б). Розріджені евтектичні карбобориди не захищали належним чином м'яку феритну матрицю, що спричиняло її інтенсивне зношування з оголенням та подальшим сколюванням первинних включень з утворенням піттингів на поверхні (див. рис. 6.32, г). Збільшення вмісту бору до 3,5 % збільшило об'ємну частку первинних включень $M_2(B,C)_5$ (на 8 %), що призвело до заміни евтектики «Chinese-Script» на «розеткоподібну» евтектику. Остання характеризувалась більшою кількістю евтектичних карбоборидних включень з їх більш тісним розташуванням в межах евтектичних колоній. Це покращило захист матриці в проміжках між первинними частками, що забезпечило зниження швидкості зношування сплаву 0,3С-3,5 % В відносно сплаву 0,3С-2,5В.

Таке ж саме пояснення можна дати щодо впливу бору на зносостійкість сплавів із більшим вмістом вуглецю (0,7-1,1 %). Єдина особливість полягає в тому, що різниця у значеннях WR між 2,5 % В (максимум) і 1,5 % В (мінімум) є значно нижчою, аніж у сплавах із 0,3 % С. Ця обставина вказує на важливість вуглецю, який підвищує зносостійкість мультикомпонентних високобористих сплавів за будь-якого вмісту бору. Такий вплив вуглецю пояснюється: (а) збільшенням кількості твердого карбобориду титану $M(C,B)$, (б) збільшенням об'ємної частки евтектичних карбоборидів $M_7(C,B)_3$ і $M_3(C,B)$, які ефективно захищають матричні ділянки між первинними включеннями $M_2(B,C)_5$, (в) заміною м'якого фериту (при 0,3 % С) на більш тверді «ферит+перліт» або мартенсит (при 0,7-1,1 %) в структурі матриці. Твердість і зносостійкість матричної фази є важливими факторами в контексті запобігання викрашуванню карбобориду після зношування навколишньої матриці.

Отримані результати дозволяють сформулювати деякі висновки щодо зв'язку між структурою та абразивною зносостійкістю гібридних мультикомпонентних сплавів. В цілому їх зносостійкість визначається не стільки сумарною часткою карбоборидів, скільки кількістю карбоборидних включень, їх розмірами і рівномірністю розподілу в об'ємі сплаву. У цьому сенсі евтектичні включення є більш прийнятними, оскільки вони забезпечуть краще «покриття» поверхні із зменшенням відстані між частками, що збільшує протяжність «тіньових зон» в матриці. Крім того, завдяки малому розміру евтектичних включень є менш схильними до відколів і викрашування. Поява первинних призматичних включень $M_2(B,C)_5$ в структурі супроводжується зменшенням кількості евтектичних часток «Chinese-Script», що погіршує захист матриці від зношування. Найважливішим є те, що великі включення полегшують руйнування поверхні через їх високу крихкість. Введення вуглецю певною мірою виправляє ситуацію, оскільки вуглець збільшує кількість евтектичних включень через утворення евтектик, збагачених залізом та хромом («розеткова», «Coarse-net», ледебуритна). Це підвищує захист матриці від зношування, тобто гальмує викришування первинних включень. Відповідно, у досліджених кількостях (0,3-1,1 %)

вуглець покращує абразивну зносостійкість як евтектичних, так і заевтектичних високобористих сплавів.

Збільшення вмісту бору від 1,5 % до 2,5 % знижує зносостійкість внаслідок кристалізації первинних карбоборидів за рахунок зменшення кількості евтектичних. При 3,5 % бор зв'язує основну частину карбідоутворюючих елементів у первинні включення $M_2(B,C)_5$, внаслідок чого частина вуглецю залишається незв'язаною. Цей «вільний» вуглець реагує із залізом, утворюючи багаті на залізо (зі зниженим вмістом Cr та інших легуючих елементів) ледебуритну та «Coarse-net» евтектики, в яких твердою фазою є бороцементит. Це підвищує зносостійкість відносно сплаву 2,5 % В, але вона все ж залишається нижчою, аніж у сплаві із 1,5 % В (див. рис. 6.34, б). Лише за вмісту вуглецю 1,1 %, сплави з 1,5 % В та і 3,5 % В мають приблизно однаковий рівень зносостійкості, який є максимальним для дослідженої групи сплавів (див. рис. 6.33). Мультикомпонентний гібридний сплав, що містить 1,1 % С і 1,5 % В можна вважати більш перспективним для практичного застосування, оскільки наявність великих включень у сплаві з 3,5 % В погіршує оброблюваність сплаву різанням, а також різко підвищує його схильність до розтріскування під час лиття, термообробки або експлуатації.

Для визначення рівня трибологічних властивостей експериментальних сплавів відносно відомих матеріалів було проведено порівняльне дослідження, в ході якого випробували на абразивне зношування високохромистий чавун 300X13 (3,3 % С, 13 % Cr, 1,5 % Mn) та мультикомпонентні сплави, що показали кращі результати – 1,1С-1,5В та 1,1С-3,5В. Всі три сплави були піддані гартуванню, що дозволило отримати в них максимально високу твердість (65-67 HRC). Як впливає з рис. 6.40, швидкість зношування експериментальних сплавів виявилась значно нижчою за високохромистий чавун: у 1,6 разів – для сплаву 1,1С-3,5В та у 2,7 разів – для сплаву 1,1С-1,5В. Останнє значення є дуже високим, оскільки такий приріст зносостійкості (170 %), що робить використання гібридних сплавів економічно вигідним, незважаючи на їх більш високу вартість порівняно із високохромистим чавуном.

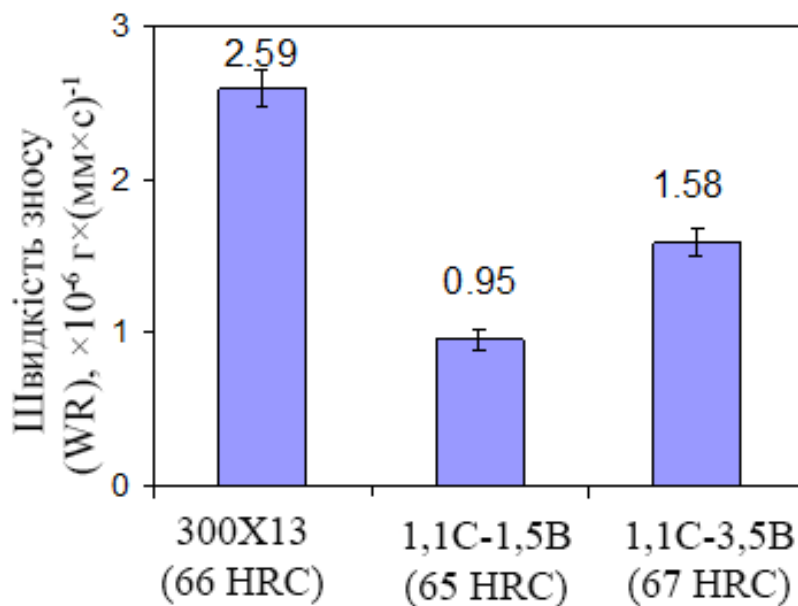


Рис. 6.40. Порівняльна абразивна зносостійкість високохромистого чавуну 300X13 та гібридних мультикомпонентних сплавів

Проведені дослідження показали, що гібридні мультикомпонентні сплави є перспективним матеріалом для екстремальних умов абразивного зношування. Подальше вдосконалення хімічного складу гібридних сплавів дозволить розширити сферу їх застосування в тому числі, для тертя при високих температурах, що є характерним для експлуатації змінних деталей металургійного обладнання та штампувально-пресового інструменту.

Висновки до розділу

1. Встановлено, що бор справляє сильну модифікувальну дію на структуру й властивості легованих чавунів. Додавання невеликої (0,25-0,5 %) кількості бору в чавун з 15 % Cr та 2 % Mo не приводить до утворення боридних фаз, але зменшує евтектичний вміст вуглецю та підвищує об'ємну частку за рахунок M_3C , який входить до складу евтектики «Аустеніт+ M_3C ». Це супроводжується зниженням вмісту залишкового аустеніту, що в комплексі дозволяє досягти високої твердості чавуну (67-71 HRC) після проведення дестабілізуючої термічної обробки.

2. Вперше запропонована концепція розробки нового класу зносостійких сплавів – «гібридних» мультикомпонентних чавунів, які поєднують переваги комплексного легування сильними карбідоутворюючими елементами та часткової заміни вуглецю на бор. Конкуренція елементів при кристалізації сплавів приводить до формування багатофазної структури, що вміщує різні комплекснолеговані карбоборидні фази високої твердості (до 2700 HV) та зносостійкості.

3. З використанням планування повного факторного експерименту 3^2 проведені систематичні дослідження фазово-структурного стану, межфазового розподілу хімічних елементів та властивостей «гібридних» мультикомпонентних сплавів на Fe-5W-5Mo-5V-10Cr-2,5Ti основі із додаванням 0,3-1,1 % C та 1,5-3,5 % B. Встановлено, що в цих сплавах в залежності від вмісту вуглецю та бору можуть бути присутні наступні фазово-структурні складові: (а) збагачений карбоборид $M_2(B,C)_5$ на основі W, Mo, V (у вигляді первинних призматичних включень або волокон евтектики «Chinese-script»); (б) карбоборид титану $M(C,B)$ (дисперсні включення); (в) карбоборид $M_7(C,B)_3$ на основі Fe та Cr (пластини «розеткоподібної» евтектики); (г) легований бороцементит $M_3(C,B)$ (у вигляді пластин ледебуриту та евтектики «Coarse-net»); (д) збагачені молібденом карбіди (M_2C , M_6C), (є) матриця (ферит, аустеніт, перліт і мартенсит у різних сполученнях).

4. Показано, що бор головним чином контролює формування включень $M_2(B,C)_5$, тоді як вуглець контролює утворення карбобориду $M(C,B)$. Бор та вуглець практично не впливають на об'ємні частки та хімічний склад карбобориду титану та борокарбіду $M_2(B,C)_5$, відповідно. Підвищення вмісту обох елементів сприяє послідовній зміні типів евтектики наступним чином: евтектика «Chinese-script» на основі $M_2(B,C)_5$ → «розеткова» евтектика на основі $M_7(C,B)_3$ → евтектика на основі $M_3(C,B)$ (ледебуритна, «Coarse-net»).

5. Визначено характер впливу бору і вуглецю на фазовий хімічний склад карбоборидних фаз. Показано, що бор зменшує вміст вольфраму у карбоборидах $M_2(B,C)_5$ і вміст хрому у карбоборидах $M_7(C,B)_3$, не впливаючи на хімічний склад карбобориду $M(C,B)$. Вуглець зменшує вміст хрому у $M_7(C,B)_3$, а також

вміст титану в $M(C,V)$, не впливаючи на хімічний склад $M_2(V,C)_5$. Збіднення металевої матриці на хром внаслідок його зв'язування вуглецем і бором в карбоборидні фази приводить до зміни її структурного стану з фериту на перліт та мартенсит.

6. В межах дослідженого діапазону концентрації (0,3-1,1 %) вуглець підвищує абразивну зносостійкість гібридних мультикомпонентних чавунів за будь-якого вмісту бору завдяки збільшенню кількості карбобориду титану та утворенню різних евтектик на основі збагачених хромом та залізом карбоборидів $M_7(C,V)_3$ та $M_3(C,V)$. Крім того, вуглець підвищує твердість матриці формуванням перлітної або мартенситної структури. Бор неоднозначно впливає на абразивну зносостійкість, різко знижуючи її за концентрації 2,5 %, що пов'язано із переходом сплаву в заевтектичний стан та появою в структурі грубих первинних включень $M_2(V,C)_5$. При збільшенні концентрації бору понад 2,5 % зносостійкість зростає.

7. Найбільш сприятливим для абразивної зносостійкості типом структури для «гібридних» мультикомпонентних сплавів є евтектична структура, що складається з евтектик на основі карбоборидів $M_2(V,C)_5$ та $M_7(C,V)_3$ (спостерігається в сплавах 0,7 % C-1,5 % V та 1,1 % C-1,5 % V). Така структура зношується рівномірно, без викришувань та сколів, забезпечуючи максимально повну реалізацію «тіньового» ефекту, за якого ділянки матриці екрануються (захищаються) від зношування карбоборидними включеннями.

8. «Гібридний» мільтикомпонентний сплав 1,1C-1,5V продемонстрував 2,7-кратну перевагу в абразивній зносостійкості перед відомим сплавом – високохромистим чавуном 300X13, загартованим на твердість 66 HRC. Це показує високий потенціал досліджених «гібридних» сплавів як триботехнічних матеріалів нового покоління.

РОЗДІЛ 7

ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ТА ПАРАМЕТРИ ПРОЦЕСІВ ПОВЕРХНЕВОЇ ТА ОБ'ЄМНО-ПОВЕРХНЕВОЇ ЗМІЦНЮВАЛЬНОЇ ОБРОБКИ ЛЕГОВАНИХ БІЛИХ ЧАВУНІВ ТА СТАЛЕЙ ЛЕДЕБУРИТНОГО КЛАСУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЛАЗМОВОГО НАГРІВУ

7.1 Доцільність застосування плазмової обробки для підвищення зносостійкості чавунів і сталей

Представлені вище результати досліджень, показали, що плазмову поверхневу обробку доцільно застосовувати для підвищення експлуатаційної довговічності білих легованих чавунів та сталей ледебуритного класу. Втім, ефективність цієї обробки залежить від хімічного складу сплава та його мікроструктурного стану перед проведенням поверхневого зміцнення. Максимальний приріст зносостійкості ВХЧ в результаті плазмової обробки без оплавлення може сягати 17-22 %. Втім, плазмове гартування недоцільно використовувати для чавунів, які зі структурою стабільного аустеніту (яка часто спостерігається в литому стані): в цьому випадку ПО не забезпечує дестабілізації аустеніту за рахунок виділення вторинних карбідів, внаслідок чого аустеніт не перетворюється на мартенсит. В результаті твердість та зносостійкість плазмовообробленого чавуну залишаються низькими, крім того, в поверхневому шарі виникають тріщини. Перед плазмовою обробкою необхідно термічно «підготувати» мікроструктуру, тобто забезпечити збіднення аустеніту виділенням з нього вторинних (або евтектоїдних) карбідів. Це дозволить реалізувати мартенситне перетворення та збільшити твердість в результаті плазмової обробки. Така підготовка структури може бути досягнута наступними обробками:

1. Дестабілізація+відпуск: витримка в аустенітній області (зазвичай при 900-950 °С, 2-4 год) з наступним прискореним охолодженням (масло, повітря).

Ця обробка є оптимальною, оскільки за рахунок виділення карбідів концентрація вуглецю в аустеніті знижується, точка M_s підвищується до 200-250°C, тобто стає можливим отримання переважно мартенситної структури при охолодженні. Після дестабілізації проводять відпуск, частіше за все низький, він формує в матриці чавуну структуру «відпущений мартенсит + вторинні карбіди». При плазмовому нагріві мартенсит перетворюється в аустеніт, але внаслідок високої швидкості нагріву вуглець значною мірою залишається у вторинних карбідах, які не встигають розчинитися в аустеніті. Тобто, не відбувається стабілізація аустеніту, і він перетворюється на мартенсит при охолодженні. Такі перетворення відбуваються в ВХЧ при плазмовій обробці по режимам № 1 і № 2, тобто при температурі нагріву не вище 1200 °С. Високий відпуск після дестабілізації доцільно проводити у випадку механічної обробки відливок. При високому відпуску відбувається повне виділення вуглецю із твердого розчину, внаслідок чого в матриці формується структура «ферит + зернисті карбіди». Якщо потім проводити плазмову обробку із невеликою температурою нагріву, то карбіди не встигатимуть розчинитися в аустеніті, що призведе до утворення відносно м'якого низьковуглецевого мартенситу. В цьому випадку для отримання зміцнювального ефекту необхідно підвищувати температуру плазмового нагріву поверхні до 1000-1200 °С (що відповідає режиму № 2); це дозволить розчинити вторинні карбіди і наситити аустеніт вуглецем перед мартенситним перетворенням.

2. Двостадійна витримка у субкритичному інтервалі температур для евтектоїдного перетворення аустеніту та подальшої коагуляції та сфероїдизації евтектоїдних карбідів (така обробка рекомендується для підвищення оброблюваності чавунів різанням). На першій стадії, яка виконується при температурі максимальної швидкості евтектоїдного перетворення, формується перлітна матриця чавуну. На другій стадії, що проводиться при температурах, максимально наближених до точки A_{c1} , відбувається коагуляція і сфероїдизація евтектоїдних карбідів, внаслідок чого формується структура «Ферит + Зернисті карбіди». Плазмову обробку чавунів з такою структурою доцільно проводити за режимами, що за-

безпечують підвищену температуру нагріву, достатню для часткового розчинення евтектоїдних карбідів та насичення аустеніту вуглецем і отримання високовуглецевого (твердого) мартенситу.

Якщо плазмова обробка є завершальною операцією, то її режим не повинен призводити до оплавлення поверхні. В цьому випадку відбувається розчинення карбідів, включаючи евтектичні, що стабілізує аустеніт до фазових перетворень при охолодженні. Після оплавлення матриці ВХЧ має аустенітну структуру і, відповідно, чавун набуває низької твердості та зносостійкості. Якщо завершальною операцією є дестабілізаційний нагрів, то плазмове оплавлення може бути доцільним, оскільки воно забезпечить значне (на порядок) подрібнення структурних складових – дендритів, карбідів, евтектичних колоній. Така модифікація структури позитивно впливає на в'язкість чавуну, знижуючи негативний вплив карбідної фази на опір ВХЧ крихкому руйнуванню. Пост-плазмова дестабілізація викличе виділення вторинних карбідів із пересиченого аустеніту оплавленого шару та забезпечить його перетворення в мартенсит. В сукупності із подрібненням структурних складових ці зміни структури забезпечать підвищення абразивної стійкості ВХЧ на ~30 %.

Аналогічні висновки і результати отримано по застосуванню плазмової обробки до легованих V-Cr чавунів із високим вмістом ванадію (SCI-чавуни). Плазмова обробка без оплавлення підвищила абразивно-ерозійну зносостійкість SCI-чавунів ($\leq 4,5$ % Cr) на 29 %; при застосуванні плазмового оплавлення з пост-термообробкою зносостійкість зросла на 36 %. В SCI-чавунах із 9 % Cr цей ефект був меншим (13 і 18 %, відповідно) внаслідок того, що хром стабілізує аустеніт до мартенситного перетворення.

Закономірності впливу режиму плазмової обробки на зносостійкість легованих чавунів знайшли своє підтвердження і по відношенню до литих комплексно-легованих сталей ледебуритного класу. Найбільший приріст абразивної зносостійкості (55 %) зафіксовано для заевтектичної сталі після комплексної обробки (плазмове оплавлення + термічна пост-обробка). Плазмове гартування без оплавлення також дає високий результат (47 %), але його слід застосовувати ли-

ше для сталей, структура яких вміщує вторинні карбіди. Якщо в структурі сталі присутній стабільний аустеніт, то плазмова обробка має невеликий ефект (16 %). Таким чином, ПО є недоцільною для ледебуритних сталей або чавунів із підвищеним (>6,0 %) вмістом аустенітоутворюючих елементів (Mn, Ni).

7.2 Схеми і параметри технологічних процесів зміцнювальної обробки легованих чавунів та сталей ледебуритного класу з використанням сталого плазмового струменю

Поведені дослідження дозволили розробити та запатентувати [247-251] ряд технологічних схем поверхнево-об'ємного зміцнення чавунів та сталей.

Для практичного використання у виробництві пропонується використовувати наступні технологічні процеси і відповідні технологічні параметри.

1. Поверхнєве гартування плазмовим струменем постійної дії без оплавлення поверхні (захищено патентом України № 114978) (рис. 7.1). Технологія складається із наступних операцій:

а) попередня термічна обробка. Мета – підготовка мікроструктури до плазмового гартування шляхом дестабілізації аустеніту при виділенні вторинних карбідів. Різновиди: витримка (впродовж 2-3 год) при температурі вище точки A_{c1} ($t_{д1}$) з охолодженням в маслі (високотемпературна дестабілізація) (рис. 7.1, а, б); субкритична обробка – евтектоїдне перетворення з подальшою коагуляцією та сфероїдизацією евтектоїдних карбідів (рис. 7.1, в). Температура дестабілізації $t_{д'}$ відповідає максимальній швидкості та повноті виділення вторинних карбідів з аустеніту (знаходиться експериментально для сплаву конкретного хімічного складу). Можливо виконувати дестабілізуючу обробку в дві стадії (див. рис. 7.1, б), причому температура першої стадії ($t_{д''}$) має бути максимально наближеною до температури солідус. Це забезпечить глибоке знеуглецювання поверхні, що покращить обробку ВХЧ лезвійним інструментом. На другій стадії чавун додатково витримується при $t_{д'}$ для виділення вторинних карбідів і дестабілізації аустеніту. Після дестабілізації виконується відпуск (низький або високий). Перед плазмо-

вою обробкою структура сплаву повинна складатися із зернистих карбідів та феритної (або мартенситної) матриці;

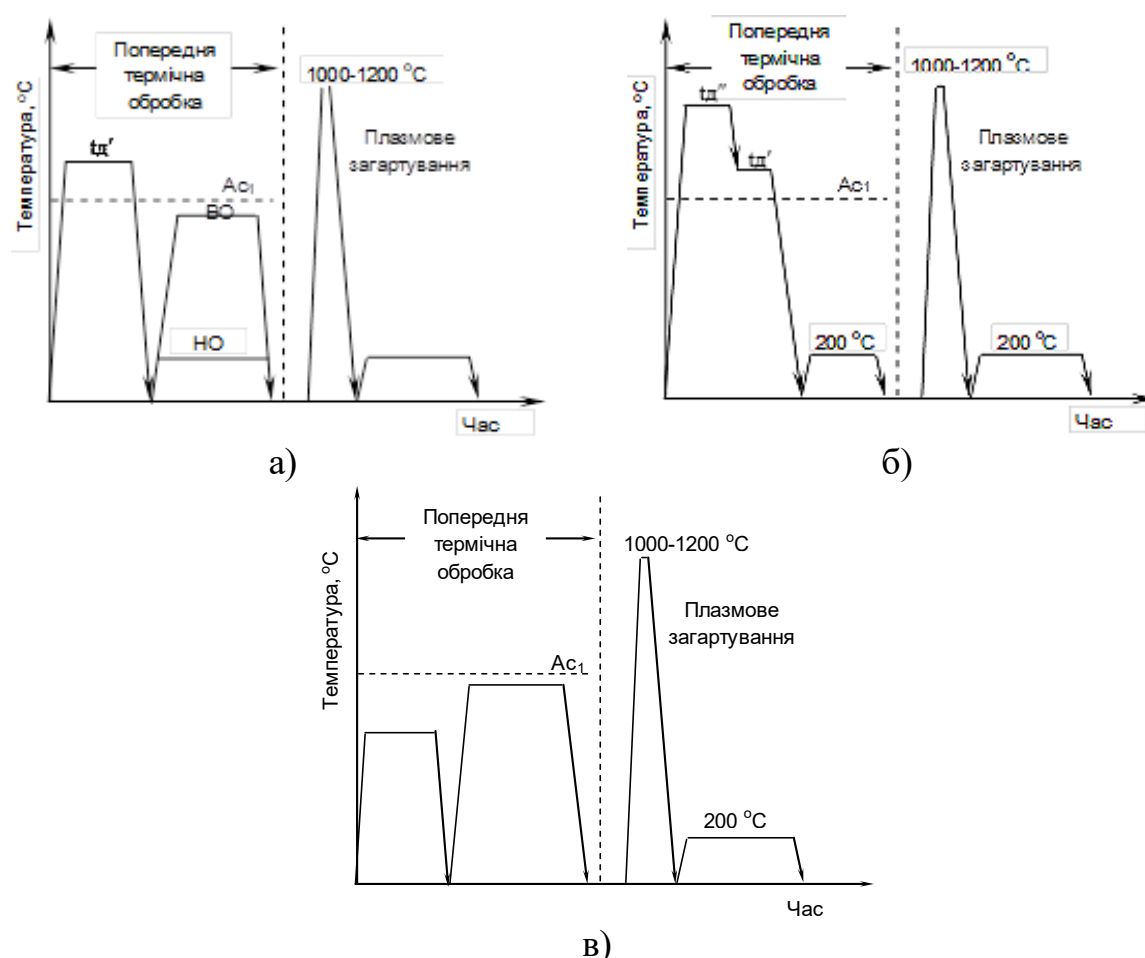


Рис. 7.1. Схеми об'ємно-поверхневої термічної обробки із нагрівом поверхні плазмовим струменем постійної дії. Типи попередньої термообробки: високотемпературна дестабілізація (а, б), субкритична обробка (в) (t_d – температура дестабілізації)

б) плазмове гартування. Виконується сталим плазмовим струменем за режимом, що забезпечує нагрів поверхні без оплавлення до 1000-1200 °С. Після плазмової обробки проводиться низький відпуск для зняття напружень.

2. Комбіноване поверхнево-об'ємне термічне зміцнення із використанням плазмового струменя постійної дії з оплавленням поверхні (рис. 7.2).

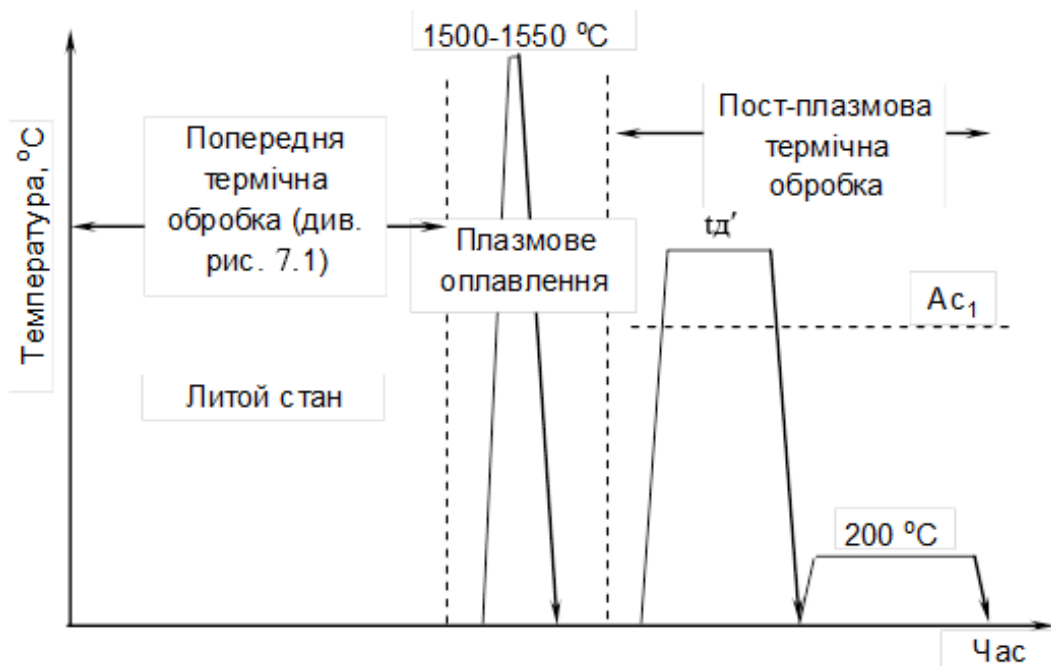


Рис. 7.2. Схема поверхнево-об'ємної термічної обробки із оплавленням поверхні сталем плазмовим струменем та пост-плазмовою термообробкою

Плазмова обробка чавуну виконується за режимом, що забезпечує нагрів поверхні до 1500-1550 °C та її оплавлення. Після ПО проводиться пост-плазмова обробка за схемою, наведеною на рис. 7.2. Оскільки після плазмового оплавлення буде застосовуватися пост-плазмова дестабілізація аустеніту, чавунні виливки можуть піддаватися обробці в литому стані. В разі наявності в литій структурі значної кількості аустеніту для запобігання виникнення тріщин при ПЗ можливо застосування підігріву виробу не вище 500 °C. Розроблено проекти відповідних технологічних інструкцій, які наведено у додатках А та Б.

7.3 Параметри технологічних процесів зміцнювальної обробки з використанням електротермічного плазмового прискорювача

В табл. 7.1 представлені розроблені технологічні схеми ППО металевих поверхонь з використанням ЕАПП, захищені патентами України на винахід (114678, 119082, 121045, 119011).

Для практичного використання у виробництві пропонується використовувати

вати наступні технологічні процеси і відповідні технологічні параметри:

1. Поверхнєве модифікування (загартування) плазмовим імпульсом без оплавлення поверхні. Мета – підвищення твердості і зносостійкості поверхневих шарів сталевих та чавунних виробів формуванням структури дрібногочастого мартенситу та наведенням напружень стиснення. Обладнання – електротермічний плазмовий прискорювач. Матеріал катоду – вольфрам. Кількість імпульсів – 1.

2. Нанесення захисного покриття. Мета – підвищення твердості і зносостійкості (абразивної, адгезійної), відновлення зношеної поверхні. Катод – монолітний (сталь, чавун), або композитний (виготовлений спіканням, епоксі-композиція). Кількість імпульсів – не менше десяти. При використанні монолітного катоду із легованих сталі/чавуну необхідно проведення пост-плазмової термічної обробки (витримка при 950 °С, охолодження – масло, низький відпуск при 200 °С). При використанні катоду із низьковуглецевої нелегованої сталі (або композитного катоду) пост-термообробка не проводиться.

Усі операції імпульсно-плазмової обробки виконуються із застосуванням електротермічного плазмового прискорювача за наступних параметрів: відстань між електродами - 50 мм; відстань до поверхні – 50 мм, робочий газ – повітря, тиск – атмосферний. Напруга, що подається на електроди ЕАПП, матеріал катоду та кількість імпульсів вибираються в залежності від технології ІПО (див. табл. 7.1).

Проекти технологічних інструкцій для імпульсно-плазмового модифікування поверхні і нанесення захисних покриттів наведені в додатках В, Г.

Таблиця 7.1

Технологічні схеми ІПО з використанням електротермічного плазмового прискорювача

Призначення операції	Матеріал (конструкція) катоду	Параметри розряду в ІПО		Пост-плазмова термообробка	Структура, наявність тріщин	Твердість матриці, HV
		U, кВ	Тривалість, мс			
Модифікування структури	Вольфрам	3,0-4,5	0,5-0,6	відсутня	Дрібногочастий високовуглецевий мартенсит (сталь), ледебурит (сірий чавун)	650-1000
Нанесення зносостійкого покриття	Низьковуглецева сталь	4,0-4,5	0,5-0,6	відсутня	Високовуглецевий мартенсит	800-900
	Евтектичні сплави (високохромисті чавуни, мультикомпонентні чавуни з високим вмістом бору, сталі ледебуритного класу)	4,0	0,5-0,6	Витримка при 950 °С, охолодження - масло	Карбіди/карбобориди (M_6C , MC , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MB_2 , $M(C,B)$, $M_5(B,C)_2$, тощо), мартенситна матриця. Мікротріщини	1000-1200
	Спечені композиції: матриця (Cu, Al, бронза, тощо) + включення (WC , TiC , Cr_3C_2 , W_2B , Ti_2B , B_4C , тощо)	4,0	1,0	відсутня	Карбіди/карбобориди (M_6C , MC , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MB_2 , $M(C,B)$, $M_5(B,C)_2$, тощо), матриця на основі Cu (Al)	150-200
	Епоксі-композиції – сталевий корпус, наповнений сумішшю включень (WC , TiC , Cr_3C_2 , W_2B , Ti_2B , B_4C , тощо) та епоксидної смоли	4,0	1,0	відсутня	Карбіди/карбобориди (M_6C , MC , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, MB_2 , $M(C,B)$, $M_5(B,C)_2$, тощо), мартенситно-аустенітна матриця	500-1044

Розроблені технічні рішення були опробувані на виробництві. Так, на ПАТ «Новокраматорський машинобудівний завод» (м. Краматорськ) було опробувано технологію поверхневого гартування робочої поверхні направляючих металообробляючих верстатів (зі сталі Х12Ф), що підвищило їх строк служби на 25-31 % (Додаток Д, Ж, К). На підприємстві «Енергомашспецсталь» (м. Краматорськ) застосування плазмової обробки забезпечило підвищення експлуатації довговічності штампу для холодної виштамповки 210×425 мм зі сталі Х12Ф1 в 1,23 рази відносно серійного інструменту (Додаток Л). На машинобудівному підприємстві ТОВ «ТВІНС-СЕРВІС ЛТД» (м. Запоріжжя) було опробувано технологію імпульсно-плазмового зміцнення лопаток змішувача для приготування сумішей ливарних форм зі сталі 12Х18Н9Т (рис. 7.3) (Додаток М).



Рис. 7.3. Змішувач для виготовлення холодних твердіючих сумішей ливарних форм

Нанесення імпульсно-плазмового покриття (високохромистий чавун) на кромки лопаток підвищило їх стійкість при виготовленні холодних твердіючих сумішей на 31-39 %, що збільшило показники використання обладнання за рахунок зменшення ремонтних простоїв. За результатами опробувань розроблені в дисертації технологічні рішення були впроваджені у виробництво на машинобудівних та металургійних підприємствах України: ПАТ «Новокраматорський машинобудівний завод», ПАТ «Енергомашспецсталь», ТОВ «ТВІНС-СЕРВІС ЛТД», про що складені відповідні акти, наведені в додатках. На підп-

приємстві «RBS-SOLUTIONS Sp.zo.o» (Польща) результати роботи будуть використовуватися для підвищення експлуатаційної стійкості змінного інструменту для гарячої штамповки сталевих молоткових куль діаметром 40-80 мм (Додаток Н).

Висновки до розділу

1. Розроблено загальні схеми та запропоновані технологічні параметри технологій поверхневого модифікування чавунів та сталей та нанесення композитних чавуноподібних покриттів із застосуванням плазмового нагріву.

2. Розроблені технічні рішення успішно апробовані та впроваджені у виробництво на машинобудівних та металургійних підприємствах України та Польщі.

ВИСНОВКИ

В дисертації наведене теоретичне узагальнення і нове рішення актуальної науково-технічної проблеми підвищення ефективності використання високолегованих ливарних сплавів на Fe-C основі – білих чавунів та сталей ледебуритного класу – шляхом підвищення їх зносостійкості вдосконаленням хімічного складу та застосуванням зміцнювальних обробок з використанням концентрованих джерел енергії, що має важливе значення для підприємств різних галузей промисловості України.

За результатами дисертації зроблені наступні висновки.

1. Показана ефективність використання плазмового сталого струменю для модифікування поверхні високохромистих та високованадистих чавунів. Визначено оптимальний вихідний стан мікроструктури чавунів, що забезпечує максимальне підвищення твердості та зносостійкості чавуну при плазмовій обробці без оплавлення. Показана можливість суттєвого (до 10 разів) подрібнення структурних складових чавуну (дендритів, карбідів, евтектичних колоній) шляхом плазмового оплавлення поверхні та пост-плазмової термічної обробки. Визначено оптимальний хімічний склад чавуну із сфероїдальними карбідами ванадію, що забезпечує максимальний ефект підвищення зносостійкості в результаті плазмової обробки.

2. Вперше досліджено і встановлено перспективність застосування імпульсно-плазмової обробки із застосуванням електротермічного аксіального плазмового прискорювача для модифікації поверхні легованих чавунів та нанесення захисних покриттів. Вперше запропоновано використовувати леговані чавуни та сталі ледебуритного класу в якості катоду прискорювача для формування зносостійких покриттів із чавуноподібною структурою «Карбіди + матриця».

3. Розроблено математичні моделі, за допомогою яких визначено характер зміни температурного поля в металевій поверхні при імпульсно-плазмову модифікуванні та нанесенні покриттів. Встановлено механізм утворення імпу-

льсно-плазмових чавуноподібних покриттів, визначено характер фазово-структурних перетворень та особливості кристалічної будови й хімічного складу структурних складових, що формуються в покриттях при пост-плазмовій термічній обробці в залежності від матеріалу катоду. Показано, що утворення карбідної фази в таких покриттях відбувається шляхом твердофазних реакцій розпаду пересичених твердих розчинів, які формуються внаслідок високої швидкості охолодження матеріалу катоду, що переноситься плазмовим потоком. Вперше виявлено ефект підвищення вмісту вуглецю в покриттях за рахунок насичення продуктів ерозії катоду атомами вуглецю, які потрапляють в плазмовий потік внаслідок сублімації стінок плазмового прискорювача при високо-струмовому розряді.

4. Сформульовано технологічні підходи для отримання зносостійких імпульсно-плазмових покриттів композитного типу «Карбіди металів IV-VI груп + металева зв'язка» без необхідності проведення пост-плазмової термічної обробки для формування оптимальної мікроструктури. Розроблена та апробовані варіанти конструкції аксіального електроду електротермічного плазмового прискорювача, які дозволяють отримувати композитні покриття з різним типом матриці (бронза, мартенсит) прямим перенесенням карбідів у нерозплавленому вигляді, та експериментально підтверджено високий рівень трибологічних властивостей сформованих покриттів.

5. Показана перспективність поєднання імпульсно-плазмового нанесення покриття та оплавлення лазерним променем в процесах поверхневого легування сірих чавунів та нелегованих сталей з метою модифікування їх структури та підвищення механічних та трибологічних властивостей.

6. Запропонована нова – «гібридна» – концепція розробки зносостійких ливарних сплавів на Fe-C основі нового класу, яка поєднує принципи мульти-компонентного легування та часткову заміну вуглецю на бор. Вперше, на основі термодинамічного моделювання, досліджено структурні перетворення, визначено тип фазових складових та їх хімічний склад в гібридних Fe-W-Mo-V-Cr-Ti-C-B сплавах в залежності від вмісту в них вуглецю та бору. Вперше вияв-

лено можливість утворення в подібних сплавах нестехіометричних карбоборидних фаз дуплексної будови ($M_2(C,B)_5$, $M(C,B)$, $M_3(C,B)$), що мають суттєву неоднорідністю в розподілі хімічних елементів. З використанням планування повного факторного експерименту визначено оптимальний хімічний склад «гібридних» мультикомпонентних сплавів, який має 2,7-кратну перевагу в абразивній зносостійкості порівняно із високохромистим чавуном.

7. Розроблено на рівні патентів технологічні схеми поверхнево-об'ємної термічної обробки легованих чавунів та ледебуритних сталей з використанням сталого плазмового струменю та високоенергетичних плазмових імпульсів. Розроблені технологічні рішення апробовані в умовах виробництва та впроваджені на машинобудівних та металургійних підприємствах України та Польщі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Laird G., Gundlach R., Rohrig K., Abrasion-Resistant Cast Iron Handbook. American Foundry Society, 2000, 222 p.
2. Gundlach R.B., Doane D.V. Alloy cast irons, in Metals Handbook, 10st ed., vol. 1, Properties and selection: Iron, steel, and high-performance alloys, ASM International, 1990, pp. 85-104.
3. Чейлях А. П. Экономнолегированные метастабильные сплавы и упрочняющие технологии. Монография. Мариуполь, 2009, 483 с.
4. Efremenko V., Shimizu K., Chabak Y. Effect of destabilizing heat treatment on solid-state phase transformation in high-chromium cast irons. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013. Vol. 44, no. 12. P. 5434-5446.
5. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of a ti-bearing hypereutectic high chromium white cast iron / X. Zhi et al. *Materials Science and Engineering A*, 2008. vol. 487. p 171-179.
6. Influence of secondary carbides precipitation and transformation on hardening behavior of a 15 Cr-1 Mo-1.5 V white iron / J.Wang et al. *Materials Characterization*, 2005, vol. 55, p 234-240.
7. Gasan H., Erturk F. Effects of a destabilization heat treatment on the microstructure and abrasive wear behavior of high-chromium white cast iron investigated using different characterization techniques, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013. vol. 44, p. 4993-5005.
8. High Chromium Cast Irons: Destabilized-subcritical secondary carbide precipitation and its effect on hardness and wear properties / M.A. Guitar et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2018. vol. 27, P. 3877-3885.
9. Karantzalis A. E., Lekatou A., Diavati E. Effect of destabilization heat treatments on the microstructure of high-chromium cast iron: A microscopy examination approach. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2009. Vol. 18, no. 8. P. 1078-1085.

10. Пілюшенко В. Л. Формування структури і властивостей зносостійких чавунів із зміною ступеня їх легування. *Металознавство та обробка металів*. 2004. № 2. С. 41-44.
11. Three-body abrasive wear performance of high chromium white cast iron with different Ti and C content / M. Huq et al. *Lubricants*. 2022. Vol. 10. P. 348. 10.3390/lubricants10120348.
12. *Surface Modification by Solid State Processing*. Ed.: Rosa Miranda, Woodhead Publishing, 2014, 183 p.
13. Скрипников В. А. Исследование микротвердости высокопрочного чугуна с шаровидным графитом после закалки с нагревом ТВЧ. *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*. 2009. Вып. 46. С. 35-38.
14. Сафонов Е. Н., Дружинин И. С., Орлова Н. В. Закалка поверхностного слоя деталей машин плазменной дугой прямого действия. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2010. Вып. 9. С. 23-29.
15. Скрипников В.А. Исследование микротвердости высокопрочного чугуна с шаровидным графитом после закалки с нагревом ТВЧ. *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*. 2009. Вып. 46.
16. Асташкевич Б. М., Епархин О. М., Мазнова Г. А. Влияние структуры на изнашивание закаленного марганцовистого чугуна для гильз цилиндров дизелей. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1990. Вып. 12. С. 28-31.
17. Райнке Ф. Х. Структура и свойства чугуна после отбеливания поверхностным переплавом. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1989. Вып. 5. С. 43-50.
18. Чернышев А. Н., Каплина И. Н., Сарапин М. И. Поверхностная закалка переплавом рабочих поверхностей распределительных валов из чугуна. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1996. Вып.10. С. 26-28.
19. Марусин В. В., Степус П. П. Упрочнение чугунных деталей методом высокоэнергетического индукционного нагрева. *Новые материалы и техноло-*

гии в машиностроении : материалы 15-й Международной н.-т. конференции. 2012. С.15-17.

20. Сафонов Е. Н., Дружинин И. С., Орлова Н. В. Закалка поверхностного слоя деталей машин плазменной дугой прямого действия. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2010. Вып. 9. С. 23-29.

21. Choo S.H., Lee S., Kwon S.J. Surface hardening of a gray cast iron used for a diesel engine cylinder block using high-energy electron beam irradiation. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1999. Vol. 30, P. 1211-1221.

22. Структура хромоникелевого чугуна после обработки электронами высокой энергии / Н. М. Александрова и др. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1990. Вып. 7. С. 26-28.

23. Гиржон В. В., Анпилогов Д. И. Влияние импульсной лазерной обработки на структуру легированного чугуна. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1997. Вып. 4. С. 36-39.

24. Laser treatment of dual matrix structured cast iron surface: Corrosion resistance of surface / B. S. Yilbas et al. *Optics and Lasers in Engineering*. 2015. Vol. 64. P. 17-22.

25. Májlinger K., Szabó P. J. Investigation of the surface of a laser-treated cast iron cylinder bore. *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)*. 2012. Vol. 103, no. 10. P. 1223-1227.

26. Дубняков В. Н., Кашук О. Л. Соотношение между количественными характеристиками микроструктуры и износостойкостью серого чугуна, упрочненного лазерным излучением. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1986. Вып. 9. С. 18-25.

27. Гуреев Д. М., Зайкин А. Е., Ямщиков С. В. Влияние лазерной и термической обработки на структуру и свойства высокохромистого чугуна. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1985. Вып. 11. С. 6-9.

28. Effect of laser surface hardening on the microstructure, hardness and residual stresses of austempered ductile iron grades / C. Soriano. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 7101-7106.

29. Microstructure and wear resistance of ductile cast iron laser clad with Ni-Ti-Co-C / J. Luan et al. *Journal Materials Science and Technology*. 1999. Vol. 15, no. 3. P. 222-224.
30. Laser surface engineering: Processes and applications. Ed.: J. Lawrence, D.G. Waugh. Woodhead Publishing. 2015. 694 p.
31. Surface laser treatment of cast irons: A review / N. Catalán *Metals*. 2022. Vol. 12. 562.
32. Самотугин С. С., Лещинский Л. К. Плазменное упрочнение инструментальных материалов. Донецк, 2002. 338 с.
33. Плазменное поверхностное упрочнение / Л. К. Лещинский и др. К., 1990. 109 с.
34. Оптимизация режимов плазменной обработки инструмента / С. С. Самотугин и др. *Сварочное производство*. 1998. Вып. 7. С. 12-15.
35. Самотугин С. С., Мазур В. А., Литвиненко Д. С. Моделирование тепловых процессов при плазменном поверхностном упрочнении тонколезвийного почвообрабатывающего инструмента. *Вісник СевНТУ. Серія: Машиноприладобудування та транспорт*. 2012. Вып. 129. С. 194-198.
36. Structure and fracture toughness of high-strength pearlite-cementite cast iron after plasma treatment / S. S. Samotugin et al. *Metal Science and Heat Treatment*. 1996. Vol. 38, no. 3-4. P. 143-144.
37. Самотугин С. С., Пирч И. И., Мазур В. А. Оптимизация конструкции плазмотрона для поверхностного упрочнения материалов. *Сварочное производство*. 2002. Вып. 12. С. 32-35.
38. Плазмотрон для поверхневого зміцнення деталей та інструменту : патент 52442 Україна : МПК Н 05 В 7/00. № u201002550 ; заявл. від 09.03.2010 ; опубл. 25.08.2010, Бюл. №16. 4 с.
39. Домбровский Ю. М., Анищенко Е. В. Плазменное поверхностное упрочнение графитизированных чугунов. *Вестник Донецкого государственного технического университета*. 2001. Т.1., № 1. С. 65-69.
40. Крапошин В. С. Влияние остаточного аустенита на свойства сталей и

чугунов после поверхностного оплавления. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1994. № 2. С. 2-5.

41. Surface melting of nodular cast iron by Nd-YAG laser and TIG / K.Y. Benyounis. *Journal of Materials Processing Technology*. 2005, Vol. 170. P. 127-132.

42. Feasibility of Laminar Plasma-Jet Hardening of Cast Iron Surface / W. X. Pan et al. *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 197. P. 345-350.

43. Ayday A., Durman M. Surface hardening of ductile cast iron by electrolytic plasma technology. *Acta Physica Polonic A*. 2013. Vol. 123, no. 2. P. 291-293.

44. Mass transfer and doping during electrolyte-plasma treatment of cast iron / A. D. Pogrebnyak et al. *Technical Physics Letters*. 2003. Vol. 29, Issue 4. P. 312-315.

45. Влияние плазменной обработки поверхности на структуру и твердость чугуна с шаровидным графитом / А. Б. Юрьев и др. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2006. Вып. 6. С. 34-37.

46. Формирование наноразмерной субструктуры и фазового состава при плазменном упрочнении чугуновых валков / О. Ю. Ефимов и др. *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. 2008. Вып. 8. С. 16-21.

47. Плазменное упрочнение чугуновых валков стана 450 для прокатки арматурных профилей / Т. Р. Галиуллин и др. *Сталь*. 2007. Вып. 10. С. 86-90.

48. Сафонов Е. Н. Структура и твердость чугуна после поверхностной закалки. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2005. Вып. 9. С. 38-43.

49. Самотугина Ю. С. Технологические особенности локального упрочнения высокопрочного чугуна. *Автоматическая сварка*. 2005. Вып. 5. С. 47-50.

50. Самотугина Ю. С., Иванов Е. И., Ляшенко Б. А. Выбор оптимальных режимов плазменного поверхностного упрочнения деталей металлургического оборудования из высокопрочного чугуна. *Металл и литье Украины*. 2005. Вып. 7-8. С. 79-83.

51. Ляшенко Б. А., Самотугина Ю. С. Влияние режимов плазменной обработки на структуру и фазовый состав высокопрочного чугуна. *Металлургические процессы и оборудование*. 2006. Вып. 6. С. 13-19.

52. Ляшенко Б. А., Самогугина Ю. С. Влияние состава и исходной структуры чугуна на эффективность плазменного поверхностного упрочнения. *Металлургические процессы и оборудование*. 2007. Вып. 7. С. 18-22.

53. Износостойкость валковых чугунов после импульсно-плазменной обработки / Ю.Н. Тюрин и др. *Черные металлы*. 2010. С. 14-17.

54. Properties of modified surface layers of industrial steel samples processed by pulsed plasma streams / I. E. Garkusha et al. *Vacuum*. 2000. Vol. 58, no. 2-3. P. 195–201.

55. The influence of the coating thickness on the phase and element composition of a 'Ti Coating/Steel' system surface layer treated by a compression plasma flow / N. N. Cherenda et al. *Plasma Processes and Polymers*. 2009. Vol. 6, S1. P. S178–S182.

56. Studies and characterization of quasi-stationary compression plasma flows generated by gas-discharge and erosive plasma accelerators / V. M. Astashynski et al. *Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade*. 2007. Vol. 82. P. 23-33.

57. Coating deposition and surface modification under combined plasma processing / V. Tereshin et al. *Vacuum*. 2004. Vol. 73, no. 3-4. P. 555-560.

58. Espallargas N., Mischler S. Dry wear and tribocorrosion mechanisms of pulsed plasma nitrided Ni–Cr alloy. *Wear*. 2011. Vol. 270, no. 7-8. P. 464-471.

59. Yarali Ozbek Y., Sarioglu C., Durman M. The effect of plasma detonation parameters on residual stresses developed in the plasma modified layer. *Vacuum*. 2014. Vol. 106. P. 11-15.

60. Özbek Y. Y., Akbulut H., Durman M. Surface properties of M2 steel treated by pulse plasma technique. *Vacuum*. 2015. Vol. 122. P. 90-95.

61. Özbek Y. Y., Durman M. Surface behavior of AISI 4140 modified with the pulsed-plasma technique. *Materiali in Tehnologije*. 2015. Vol. 49, no. 3. P. 441-445.

62. Модификация конструкционных материалов импульсно-плазменными потоками / А.Н. Бандура и др. *Взаимодействие излучений с твердым телом* : материалы 9-й Международной конференции, г. Минск, 20-22 сентября 2011 г.,

Беларусь. С. 186-188.

63. The formation of a tungsten containing surface layer in a carbon steel by compression plasma flow / V. V. Uglov et al. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, no. 11. P. 2439-2442.

64. Phase changes in steels irradiated with intense pulsed plasma beams / B. Sartowska et al. *Vacuum*. 2003. Vol. 70, no. 2-3. P. 285-291.

65. Импульсно-плазменное модифицирование поверхности изделия из сплава WC + 20%Co / Ю. Н. Тюрин и др. *ФИП PSE*. 2009. Т. 7, № 3. С.262-267.

66. Тюрин Ю. Н., О. В. Колисниченко Импульсно-плазменное модифицирование. *Взаимодействие излучений с твердым телом* : материалы 3-й Международной конференции, г. Минск, 6-8 октября 1999 г., Беларусь. С.2014-2016.

67. Погребняк А. Д., Тюрин Ю. Н. Импульсно-плазменная модификация свойств поверхности и нанесение покрытий. *Успехи физики металлов*. 2003. Т. 4. С. 1-66.

68. Deposition and characterization of Al₂O₃ coatings by multi-chamber gas-dynamic accelerator / M. Kovaleva et al. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 232. P. 719-725.

69. Structure and tribological characteristics of steel under melting by plasma flow and simultaneous Mo and W alloying / S. N. Bratushka et al. *Journal of Friction and Wear*. 2012. Vol. 33, no. 1. P. 22-33.

70. Тюрин Ю. Н., Жадкевич М. Л. Плазменные упрочняющие технологии. К., 2008. 215 с.

71. Батраченко А. В. Влияние импульсно-плазменной обработки на микроструктуру и свойства стали 65Г. *Проблеми трибології*. 2014. Вып. 3. С.86-92.

72. Structure and properties of coatings on Ni base deposited using a plasma jet before and after electron a beam irradiation / A. D. Pogrebnyak et al. *Vacuum*. 2007. Vol. 81, no. 10. P. 1243-1251.

73. Погребняк А. Д., Кылышканов М. К., Алонцева Д. Л. Структура и свойства поверхностей материалов и композитных покрытий до и после воздействия концентрированными потоками энергии. Усть-Каменогорск, 2008.

296 с.

74. Formation of Al-Cr intermetallic inclusions in surface layer of eutectic silicon by plasma action / N. N. Cherenda et al. *Physics and Chemistry of Materials Processing*. 2013. №1. С. 37-43 (in Russian).

75. Formation of zirconium-titanium solid solutions under the action of compression plasma flows and high-current electron beams / N. N. Cherenda et al. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2012. Vol. 3, no. 5. P. 365-370.

76. Структура и свойства покрытия из твердого сплава, нанесенного высокоскоростной импульсной струей на медную подложку / А. Д. Погребняк и др. *Письма в ЖТФ*. 2001. Том 27, вып. 17. С. 82-87.

77. Модификация поверхностного слоя титановых сплавов импульсно-плазменной обработкой / А. Д. Погребняк и др. *Физика и химия обработки материалов*. 2001. Вып. 4. С. 49-55.

78. Кузнечик О. О., Минько Д. В., Белявин К. Е. Импульсная обработка воздушной плазмой поверхности среднеуглеродистой стали. *Литье и металлургия*. 2010. № 4 (58). С. 133-136.

79. Модификация конструкционных материалов импульсно-плазменными потоками / А. Н. Бандура и др. *Взаимодействие излучений с твердым телом* : материалы 9-й Международной конференции, 20-22 сентября 2011 г. Минск, Беларусь. С. 186-188.

80. Fabrication of diamond-like-carbon thin films by pulsed plasma deposition technique / K. Fujii et al. *Proceedings of JSPE Semestrial Meeting*. 2010.

81. Properties and peculiarities of WCCoCr coatings formed by multi-chamber detonation sprayer / Yu. N. Tyurin et al. *Applied Mechanics and Materials*. 2015. Vol. 752-753. P. 17-21.

82. Dense ZrB_2 - $MoSi_2$ composite coating fabricated by a new multi-chamber detonation accelerator on Carbon/Carbon composites / M.G. Kovaleva et al. *Materials Science Forum*. 2020. Vol. 987. P. 53-58.

83. W/Cu composites produced by low temperature pulse plasma sintering (PPS) / M.S. Rosinski et al. *24th Symposium on Fusion Technology*. 2013. P. 4-I-405.

84. Kolyada Yu.E., Fedun V.I. Excitation of elastic pulses by powerful plasmons in the acoustic waveguide. *Problems of Atomic Science and Technology, Ser.: Plasma Physics*. 2008. Vol. 4. P. 260-263.

85. Kolyada Yu.E., Fedun V.I. Pulse electrothermal plasma accelerators and its application in scientific researches. *Problems of Atomic Science and Technology, Ser.: Plasma Physics*. 2015. Vol. 4. P. 325-330.

86. Solidification of multi-component white cast iron: Type and morphology of carbides / H.-Q. Wu et al. *AFS Transactions*. 1996. Vol. 104. P. 103-108.

87. Continuous cooling transformation behaviour of multi-component white cast iron / Y. Matsubara et al. *Journal of Japan Foundry Engineering Society*. 1999. Vol. 71. P.183-189.

88. Yu K., Matsubara Y. Abrasion wear resistance of alloyed white cast iron with several types of carbides and matrices. *AFS Transactions*. 1998. Vol. 27. P. 53-58.

89. Abrasive wear characteristics of Fe-2C-5Cr-5Mo-5W-5Nb multi-component white cast iron / K. Kusumoto et al. *Wear*. 2017. Vol. 376-377. P. 22-29.

90. Three body type abrasive wear characteristics of multi-component white cast irons / K. Kusumoto et al. *Wear*. 2019. Vol. 426-427. P. 122-127.

91. Kusumoto K., Shimizu K. Influence of Ni content on erosive wear and destabilization heat treatment conditions behavior of multi component white cast iron. *Materials Science Forum*. 2020. Vol. 998. P. 48-54.

92. Ma S., Zhang J. Wear resistant high boron cast alloy – a review. *Review on Advanced Materials Science*. 2016. Vol. 44. P. 54-62.

93. Effect of boron and heat treatment on mechanical properties of white cast iron for mining application / H. Kazdal Zeytin et al. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2011. Vol. 18, no. 11. P. 31-39.

94. Investigation on two-body abrasive wear behavior and mechanism of Fe-3.0 wt% B cast alloy with different chromium content / Y. Jian et al. *Wear*. 2016. Vol. 362-363. P. 68-77.

95. Boron effect on the precipitation of secondary carbides during destabiliza-

tion of a high-chromium white iron / A. Bedolla-Jacuinde et al. *International Journal of Cast Metals Research*. 2016. Vol. 29, no. 1-2. P. 55-61.

96. Improvement in erosion-corrosion resistance of high-chromium cast irons by trace boron / H. Lu et al. *Wear*. 2017. Vol. 376-377. P. 578-586.

97. Effect of boron on the sliding wear of directionally solidified high-chromium white irons / R. Correa et al. *Wear*. 2009. Vol. 267, no. 1-4. P. 495-504.

98. Taşgin Y., Kaplan M., Yaz M. Investigation of effects of boron additives and heat treatment on carbides and phase transition of highly alloyed duplex cast iron. *Materials & Design*. 2009. Vol. 30, no. 8. P. 3174-3179.

99. Tomovic-Petrovic S., Markovic S., Zec S. The effect of boron on the amount and type of carbides in chromium white irons. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2002. Vol. 67, no. 10. P. 697-707.

100. Lakeland K. D., Graham E., Heron A. Mechanical Properties and Microstructures of a Series of FCB Alloys. *The University of Queensland, Brisbane, Australia*. 1992. P. 1-13.

101. Shein I. R., Medvedeva N. I., Ivanovskii A. L. Electronic and structural properties of cementite-type M_3X ($M=Fe, Co, Ni$; $X=C$ or B) by first principles calculations. *Physica B: Condensed Matter*. 2006. Vol. 371, no. 1. P. 126-132.

102. Ma S., Zhang J. Wear resistant high boron cast alloy – a review. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2016. Vol. 44. P. 54-62.

103. A review on relationship between morphology of boride of Fe-B alloys and the wear/corrosion resistant properties and mechanisms / J. Zhang et al. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. Vol. 8, no. 6. P. 6308-6320.

104. Fu H., Jiang Z. A study of abrasion resistant cast Fe-B-C alloy. *Acta Metallurgica Sinica*. 2006. Vol. 42, no. 5. P. 545.

105. Investigations on microstructures and properties of B containing cast steel for wear resistance applications / H. G. Fu et al. *Ironmaking & Steelmaking*. 2008. Vol. 35, no. 5. P. 371-378.

106. Investigation on two-body abrasive wear behavior and mechanism of Fe–3.0 wt% B cast alloy with different chromium content / Y. Jian et al. *Wear*. 2016.

Vol. 362-363. P. 68-77.

107. Effects of chromium additions on the three-body abrasive wear behavior of Fe-3.0 wt% B alloy / Y. Jian et al. *Wear*. 2017. Vol. 378-379. P. 165-173.

108. Effects of chromium addition on microstructure and abrasion resistance of Fe–B cast alloy / J. Zhang et al. *Tribology Letters*. 2011. Vol. 44, no. 1. P. 31-39.

109. Effect of improving Fe₂B toughness by chromium addition on the two-body abrasive wear behavior of Fe–3.0wt% B cast alloy / Y. Jian et al. *Tribology International*. 2016. Vol. 101. P. 331-339.

110. Microstructure and crystallography of borides and mechanical properties of Fe-B-C-Cr-Al alloys / Z. Lv et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 662. P. 54-62.

111. Sukhova O. V. Solubility of Cu, Ni, Mn in Boron-Rich Fe-B-C Alloys. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. Vol. 22, no. 1. P. 110-116.

112. Enhancement of hardness, modulus and fracture toughness of the tetragonal (Fe,Cr)₂B and orthorhombic (Cr,Fe)₂B phases with addition of Cr / J. Lentz et al. *Materials & Design*. 2018. Vol. 156. P. 113-124.

113. Effect of chromium concentration on microstructure and properties of Fe–3.5B alloy / S. Ma et al. *Materials Science and Engineering: A*. 2010. Vol. 527, no. 26. P. 6800-6808.

114. Three-body abrasive wear behaviors and mechanism analysis of Fe–B–C cast alloys with various Mn contents / Y. Jian et al. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol. 14. P. 1301-1311.

115. Effects of Mn addition on the two-body abrasive wear behavior of Fe-3.0 wt% B alloy / Y. Jian et al. *Tribology International*. 2016. Vol. 103. P. 243-251.

116. Iron Matrix Transformations and Mechanical Properties of Fe-25Cr-C-B Eutectic Cast Alloys / W. Hartono et al. *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*. 2002. Vol. 10, no. 1. P. 99-105.

117. Effect of titanium on the ductilization of Fe-B alloys with high boron content / Y. Liu et al. *Materials Letters*. 2010. Vol. 64, no. 11. P. 1299-1301.

118. Effects of hot rolling and titanium content on the microstructure and me-

chanical properties of high boron Fe–B alloys / L. He et al. *Materials & Design*. 2012. Vol. 36. P. 88-93.

119. Effect of orientation and lamellar spacing of Fe₂B on interfaces and corrosion behavior of Fe-B alloy in hot-dip galvanization / S. Ma et al. *Acta Materialia*. 2016. Vol. 115. P. 392-402.

120. Effect of RE-Mg on high boron iron-base alloy / Z. Liu et al. *Foundry*. 2007. Vol. 56. P. 400-404.

121. Effect of complex modification of RE-Mg on structure and mechanical properties of high boron iron-based alloys / X. Shi et al. *Foundry*. 2013. Vol. 62, no. 7. P. 641-645.

122. Effect of hot forging on microstructure and abrasion resistance of Fe-B alloy / J. Zhang et al. *Tribology Transactions*. 2013. Vol. 56, no. 3. P. 461-468.

123. Effects of Ti on Microstructure and High Temperature Mechanical Properties of High-boron Steel / X. Chen et al. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2018. Vol. 47, Issue 3. P. 803-809.

124. Producing multilayer coatings from the gas phase with the participation of TiC and TiN compounds on the hard alloy VK8 / V. G. Khyzhnyak et al. *Journal of Superhard Materials*. 2018. Vol. 40, no. 3. P. 170-178.

125. The character of the structure formation of model alloys of the Fe-Cr-(Zr, Zr-B) system synthesized by powder metallurgy / Z. A. Duriagina et al. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2020. Vol. 2, no. 100. P. 49-57.

126. Effect of Titanium content on microstructure and wear resistance of Fe-CrC hardfacing layers / Y. F. Zhou et al. *Welding Journal*. 2012. Vol. 91, no. 8. P. 229s-236s.

127. Abrasive wear behavior of TiC-strengthened eutectic high chromium cast iron composites / R. N. Jia et al. *Materials Today Communications*. 2021. Vol. 29. P. 102906.

128. Effect of titanium on the as-cast microstructure of a 16%chromium white iron / A. Bedolla-Jacuinde et al. *Materials Science and Engineering: A*. 2005.

Vol. 398, no. 1-2. P. 297-308.

129. Abrasive wear characteristics of Fe-2C-5Cr-5Mo-5W-5Nb multi-component white cast iron / K. Kusumoto et al. *Wear*. 2017. Vol. 376-377. P. 22-29.

130. Sun J., Yu H. Microstructure development and mechanical properties of quenching and partitioning (Q&P) steel and an incorporation of hot-dipping galvanization during Q&P process. *Materials Science and Engineering: A*. 2013. Vol. 586. P. 100-107.

131. Thermal stability of retained austenite in TRIP steels studied by synchrotron X-ray diffraction during cooling / N. Vandijk et al. *Acta Materialia*. 2005. Vol. 53, no. 20. P. 5439-5447.

132. Abrasive wear resistance of spheroidal vanadium carbide cast irons / V. G. Efremenko et al. *Journal of Friction and Wear*. 2013. Vol. 34, no. 6. P. 466-474.

133. Jiju A. Design of experiments for engineers and scientists. Amsterdam. 2014. 208 p.

134. Faghri A., Zhang Y., Howell J. Advanced heat and mass transfer. Global Digital Press. 2010. 925 p.

135. Alternative heat treatments for complex-alloyed high-cr cast iron before machining / V. G. Efremenko et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2018. Vol. 49, no. 8. P. 3430-3440.

136. Efremenko V. G., Chabak Y. G., Brykov M. N. Kinetic parameters of secondary carbide precipitation in high-Cr white iron alloyed by Mn-Ni-Mo-V complex. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2012. Vol. 22, no. 5. P. 1378-1385.

137. Plasma case hardening of wear-resistant high-chromium cast iron / V. G. Efremenko et al. *Strength of Materials*. 2017. Vol. 49, no. 3. P. 446-452.

138. Structure refinement of high-Cr cast iron by plasma surface melting and post-heat treatment / V. G. Efremenko et al. *Materials & Design*. 2017. Vol. 126. P. 278-290.

139. J. Carvill, Mechanical Engineers Data Handbook, first ed., Butterworth-

Heinemann, 1993.

140. Smallman R.E., Bishop Ray J. Modern physical metallurgy and materials engineering: science, process, application, sixth ed., Butterworth-Heinemann, 1999.

141. Effect of the structure of chromium-vanadium white irons on their wear resistance / G.I. Silman. *Metal Science and Heat Treatment*. 2007. Vol. 49. No. 7–8, p. 405-410.

142. Y. Kawano et al. Journal of Japan Foundry Engineering Society. 1999. Vol. 71. P. 727.

143. High temperature erosion behaviors of high V-Cr-Ni Spheroidal carbides cast iron / K. Shimizu et al. *Key Engineering Materials*. 2010. Vol. 457. P. 255-260.

144. Erosive wear characteristics of spheroidal carbides cast iron / X. Yaer et al. *Wear*. 2008. Vol. 264, no. 11-12. P. 947-957.

145. Erosive wear properties of high V–Cr–Ni stainless spheroidal carbides cast iron at high temperature / K. Shimizu et al. *Wear*. 2009. Vol. 267, no. 1-4. P. 104-109.

146. Chao Chang W., Heng Tsun H., Qian M. Formation of spheroidal carbide in vanadium white cast iron by rare earth modification. *Materials Science and Technology*. 1990. Vol. 6, no. 9. P. 905-910.

147. Kawalec M., Górný M. Alloyed white cast iron with precipitates of spheroidal vanadium carbides VC. *Archives of Foundry Engineering*. 2012. Vol. 12, no. 4. P. 95-100.

148. Shigenori N., Tadashi K., Hideto M. Influence of melting conditions on morphology of vanadium-carbide in stainless spheroidal carbide cast iron. *Journal of Japan Foundry Engineering Society*. 2007. Vol. 79. P. 133-138.

149. Принципы создания мелющих тел повышенной износостойкости. Часть 1. Износостойкость сплавов на основе железа при абразивном изнашивании / А. Д. Коваль и др. *Трение и износ*. Т.33. №1. С. 52-61.

150. Shigenori N., Satoru Y., Teruo T. Composition and structure of vanadium carbides in high V-Cr-Ni cast iron. *Journal of Japan Foundry Engineering Society*. 2002. Vol. 74, no 5. P. 279-284.

151. Effect of bulk heat treatment and plasma surface hardening on the microstructure and erosion wear resistance of complex-alloyed cast irons with spheroidal vanadium carbides / V. G. Efremenko et al. *Journal of Friction and Wear*. 2017. Vol. 38, no. 1. P. 58-64.

152. Влияние легирования на температуру превращения «перлит → аустенит» в комплексно-легированных белых чугунах / Т. В. Пастухова и др. *Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту*. 2015. Вып. 1 (55). С.113-121.

153. Three-body abrasive wear behaviour of metastable spheroidal carbide cast irons with different chromium contents / V. Efremenko et al. *International Journal of Materials Research*. 2018. Vol. 109, no. 2. P. 147-156.

154. Phase diagram calculation of high chromium cast irons and influence of its chemical composition / D. Li et al. *Materials and Design*. 2009. Vol. 30. P. 340-345.

155. Малинов Л. С. Роль метастабильного аустенита в повышении свойств сталей. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2014. Вып. 2. С. 79-86.

156. Упрочнение инструмента из быстрорежущих сталей обработкой плазменной струей / С. С. Самоутгин и др. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1994. Вып. 2. С. 5-8.

157. Самоутгин С. С. Плазменное упрочнение сталей Р6М5 после объемной закалки. *Проблемы специальной электрометаллургии*. 1998. Вып. 3. С.35-42.

158. Самоутгин С. С., Соляник Н. Х., Пуйко А. В. Свойства инструментальных сталей при плазменном упрочнении с оплавлением поверхности. *Сварочное производство*. 1994. Вып. 11. С. 20-24.

159. Modification of steel surface by pulsed plasma heating / Yu. G. Chabak et al. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2017. Vol. 110, no 4. P. 97-102.

160. Андерсон Д., Таннехил Дж., Плетчер Р. Вычислительная гидромеханика и теплообмен. В 2-х томах. Т1: Пер. с англ. М.,1990. 384 с.

161. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев и др. М., 1991. 1232 с.
162. Дьяченко С. С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. М., 1982. 128 с.
163. О причине смещения температуры инструментального начала аустенитного превращения в сталях при скоростном и лазерном нагреве / Г. Ю. Баландина и др. *Квантовая электроника*. 1986. Т. 13, № 11. С. 2315-2319.
164. Кинетика превращения аустенита в рельсовых сталях марок М74 и 75ХГСМ при непрерывном охлаждении / В.Г. Ефременко и др. *Вісник Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна: Зб. наукових праць*. 2009. Вип. 29. С. 198-201.
165. Chabak Y. G. Microstructural features and tribological behaviour of low-alloyed steel modified by high-energy plasma pulse. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, no. 4. P. 04010–1–04010–5.
166. Gorni A. *Steel Forming and Heat Treating Handbook*. 2015.
167. Pulsed plasma surface modification of grey cast iron / Y. G. Chabak et al. *Journal of Physical Studies*. 2020. Vol. 24, no. 2. P. 2501 (8).
168. Laser Remelting for Enhancing Tribological Performances of a Ductile Iron / N. Pagano et al. *Procedia CIRP*. 2016. Vol. 41. P. 987-991.
169. Surface melting of nodular cast iron by Nd-YAG laser and TIG / К. У. Benyounis et al. *Journal of Materials Processing Technology*. 2005. Vol. 170, no. 1-2. P. 127-132.
170. A comparative study on gray and nodular cast irons surface melted by plasma beam / X. Cheng et al. *Vacuum*. 2014. Vol. 101. P. 177-183.
171. von Goldbeck O. K. Iron-Copper. In: *Iron-Binary Phase Diagrams*. Springer, Berlin. 1982.
172. Влияние материала катода и режимов импульсно-плазменной обработки на микроструктуру и микротвердость поверхности высокохромистого чугуна / Ю. Г. Чабак и др. *Вісник Приазовського державного технічного університету*. 2016. Вип. 31. С. 72-79.

173. Plasma coating formation by the deposition of cathode material eroded through high-current pulsed discharge / Y. G. Chabak et al. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2019. P. 167-174.

174. Formation mechanism, microstructural features and dry-sliding behaviour of “Bronze/WC carbide” composite synthesised by atmospheric pulsed-plasma deposition / V. G. Efremenko et al. *Vacuum*. 2020. P. 110031.

175. Глебов И. А., Рутберг Ф. Г. Мощные генераторы плазмы. М., 1985. 153 с.

176. Юсупалиев У., Юсупалиев П. У., Шутеев С. А. Импульсное осесимметричное истечение плотной плазмы в газовую среду. Условия образования и устойчивость плазменного тороидального вихря. *Журнал технической физики*. 2007. Том. 77, Вып. 1. С. 50-62.

177. Асланов С. К. К теории распада жидкой струи на капли. *Журнал технической физики*. 1999. Том.69, Вып. 11. С. 132-133.

178. Yang X., Zhang L. J., Du Y. Phase field modeling of solute trapping in a Al-Sn Alloy during rapid solidification. *Materials Science Forum*. 2014. Vol. 794-796. P. 740-745.

179. Effect of cathode material on microstructure status of the coating fabricated using an electro-thermal axial plasma accelerator / Yu. G. Chabak et al. *Romanian Journal of Physics*. 2021. Vol. 66, no. 501. P. 1-11.

180. The adsorption properties of titanium dioxide / S. N. Lanin et al. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*. 2008. Vol. 82, no. 12. P. 2152-2155.

181. Comparative analysis of the microstructural features of 28 wt.% Cr cast iron fabricated by pulsed plasma deposition and conventional casting / Y. G. Chabak et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2018. Vol. 27, no. 2. P. 379-388.

182. Kinetics of structure transformation in pulsed plasma high-Cr coating under post-heat treatment / B.V. Efremenko et al. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, no. 1. P. 117-124.

183. Wiengmoon A., Chairuangstri T., Pearce J. T. H. A Microstructural study of destabilised 30wt%Cr-2.3wt%C high chromium cast iron. *ISIJ International*. 2004. Vol. 44, no. 2. P. 396-403.

184. Beneficial effects of the core-shell structure of primary carbides in high-Cr (45 wt%) white cast irons on their mechanical behavior and wear resistance / X. H. Tang et al. *Tribology Letters*. 2015. Vol. 58, no. 3.

185. Phase-structural composition of coating obtained by pulsed plasma treatment using eroded cathode of T1 high speed steel / Chabak Y.G. et al. *Problems of Atomic Science and Technology. Series «Plasma Electronics and New Acceleration Methods»*. 2016. Vol. 104, no. 4. P. 100-106.

186. Halfa H. Thermodynamic calculation for silicon modified AISI M2 high speed tool steel. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2013. Vol. 01, no. 05. P. 257-270.

187. Chaus A. S. Microstructural and properties evaluation of M2 high speed steel after inoculating addition of powder W and WC. *Materials Science and Technology*. 2014. Vol. 30, no. 9. P. 1105-1115.

188. Effect of heat treatment on microstructure of commercial and vacuum sintered high speed steels AISI M2 and T15 / R. A. Nogueira et al. *Materials Science Forum*. 2005. Vol. 498-499. P. 186-191.

189. Композиционное импульсно-плазменное покрытие «Сталь Р18/Чугун 230Х28Г3» / Ю. Г. Чабак и др. Наука та прогрес транспорту. *Вісник Дніпропетровського національного університету транспорту*. 2017. Том 3, Вып. 69. С.102-111.

190. Pulsed plasma deposition of Fe-C-Cr-W coating on high-Cr-cast iron: Effect of layered morphology and heat treatment on the microstructure and hardness / V. G. Efremenko et al. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 304. P. 293-305.

191. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, characteristics, processing, and applications. *Park Ridge, N.J : Noyes Publications*. 1996. 340 p.

192. Laird II G. Microstructures of Ni-hard I, Ni-hard IV and high-Cr white cast irons. *Transactions of AFS*. 1991. Vol. 99. Vol. 339-357.

193. Filipovic M., Romhanji E., Kamberovic Z. Chemical composition and morphology of M_7C_3 eutectic carbide in high chromium white cast iron alloyed with vanadium. *ISIJ International*. 2012. Vol. 52, no. 12. P. 2200-2204.

194. Абразивная износостойкость импульсно-плазменных покрытий, содержащих карбиды вольфрама и хрома / Ю.Г. Чабак и др. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. 2017. Вип. 58. С. 308-314.

195. Evaluation of the microstructure, tribological characteristics, and crack behavior of a chromium carbide coating fabricated on gray cast iron by pulsed-plasma deposition / Y. Chabak et al. *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 12. P. 3400.

196. Mendiratta M. G., Krauss G. The development of martensitic microstructure and microcracking in an Fe-1.86C alloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1972. Vol. 3, no. 7. P. 1755-1760.

197. Shmykov A.A. *Thermist's Handbook*. M., 1961.

198. Pavlina E. J., Van Tyne C. J. Correlation of yield strength and tensile strength with hardness for steels. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2008. Vol. 17, no. 6. P. 888-893.

199. Berger L.-M. Application of hardmetals as thermal spray coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 49. P. 350-364.

200. Kurlov A. S., Gusev A. I. *Tungsten carbides: structure, properties and application in hardmetals*. Springer London, Limited, 2013.

201. Chen I.-W., Riedel R. *Ceramics Science and Technology, Volume 4: Applications*. Wiley & Sons, Incorporated, John, 2013. 544 p.

202. Pierson H. O. *Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, characteristics, processing, and applications*. Park Ridge, N.J : Noyes Publications, 1996. 340 p.

203. Kazantsev E.I. *Industrial Furnaces*, Metallurgia. M., 1975.

204. Measurement of Young's modulus and residual stress of thin SiC layers for MEMS high temperature applications / O. Pabst et al. *Microsystem Technologies*. 2012. Vol. 18, no. 7-8. P. 945-953.

205. Rendtel A., Moessner B., Schwetz K. A. Hardness and hardness determination in silicon carbide materials. advances in ceramic armor: A Collection of papers presented at the 29th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, January 23-28, 2005, Cocoa Beach, Florida, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol. 26, no. 7. Hoboken, NJ, USA. P. 161-168.

206. Structural and Tribological Studies of "(TiC + WC)/Hardened Steel" PMMC Coating Deposited by Air Pulsed Plasma / Y. Chabak et al. *Metals*. 2022. Vol. 12, no. 2. P. 218.

207. Decarburization mechanisms of WC-Co during thermal spraying: Insights from controlled carbon loss and microstructure characterization / J. Yuan et al. *Materials Chemistry and Physics*. 2013. Vol. 142, no. 1. P. 165-171.

208. Payson P., Savage C.H. Martensite reactions in alloy steels. *Trans. ASM*. 1944. Vol. 33. P. 261-280.

209. Barbier D. Extension of the martensite transformation temperature relation to larger alloying elements and contents. *Advanced Engineering Materials*. 2013. Vol. 16, no. 1. P. 122-127.

210. Effect of particular combinations of quenching, tempering and carburization on abrasive wear of low-carbon manganese steels with metastable austenite / L. S. Malinov et al. *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 945. P. 574-578.

211. Golyshev A. A., Malikov A. G., Orishich A. M. The formation of heterogeneous wear-resistant coatings by the additive technology method. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1404. P. 012019.

212. Abrasive resistance of metastable V-Cr-Mn-Ni spheroidal carbide cast irons using the factorial design method / V. G. Efremenko et al. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2016. Vol. 23, no. 6. P. 645-657.

213. Hutchings I., Shipway P. Tribology: friction and wear of engineering materials, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK. 2017. P. 107-132.

214. Galling phenomena in metal forming / Dohda K. Et al. *Friction*. 2021. Vol. 9. P. 665–685.
215. Ilie F., Covaliu C. Tribological properties of the lubricant containing titanium dioxide nanoparticles as an additive. *Lubricants*. 2016. Vol. 4, no. 2. P. 12.
216. Surface modification of grey cast iron by pulsed-plasma deposition and subsequent laser beam melting / Y. G. Chabak et al. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2021. Vol. 13, no. 2. P. 02030–1–02030–7.
217. Modeling of microstructural evolution during divorced eutectic solidification of spheroidal graphite irons / M. Zhu et al. *Acta Materialia*. 2015. Vol. 84. P.413-425.
218. Stepanova N. V., Razumakov A. A., Lozhkina E. A. Structure and mechanical properties of Cu–alloyed cast iron. *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 682. P. 178-182.
219. Silman G. I., Kamynin V. V., Goncharov V. V. On the mechanisms of copper effect on structure formation in cast iron. *Metal Science and Heat Treatment*. 2007. Vol. 49, no. 7-8. P. 387-393.
220. Peculiarities of the precipitation of nanosized ϵ -phase copper particles in ferrite plates of lamellar pearlite / I. A. Bataev та ил. *The Physics of Metals and Metallography*. 2016. T. 117, № 9. C. 901-905.
221. The effect of copper addition on the mechanical and wear properties of grey cast iron / J. O. Agunsoye et al. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2014. Vol. 02, no. 05. P. 470-483.
222. Effects of heat treatment on mechanical properties and microstructure of tungsten fiber reinforced grey cast iron matrix composites / N. Libin et al. *China Foundry*. 2009. Vol. 6. P. 333-338.
223. Uhrenius B. Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 1980. Vol. 4. P. 173.
224. Current functional materials for wear-resistant casting: from multicomponent cast irons to hybrid high-boron alloys. *Progress in Physics of Metals*. 2022. Vol. 23, no. 4. P. 583-612.

225. Characterization of microstructure and phase elemental composition of 15 wt.% Cr – 2 wt.% Mo cast iron with boron addition / V. G. Efremenko et al. *Practical Metallography*. 2020. Vol. 57, no. 10. P. 714-742.

226. Microstructure and phase elemental distribution in high-boron multi-component cast irons / Y. G. Chabak et al. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2022. Vol. 29, no. 1. P. 78-87.

227. The novel hybrid concept on designing advanced multi-component cast irons: Effect of boron and titanium (Thermodynamic modelling, microstructure and mechanical property evaluation) / V. G. Efremenko et al. *Materials Characterization*. 2023. P. 112691.

228. Fabrication of TiC-reinforced composites by vacuum arc melting: TiC mode of reprecipitation in different molten metals and alloys / A. E. Karantzalis et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2016. Vol. 25, no. 8. P. 3161-3172.

229. Mhadhbi M. Titanium carbide: synthesis, properties and applications. *Brilliant Engineering*. 2020. Vol. 2, no. 2. P. 1–11.

230. Munro R. G. Material properties of titanium diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2000. Vol. 105, no. 5. P. 709.

231. The effect of titanium on the wear behaviour of a 16%Cr white cast iron under pure sliding / A. Bedolla-Jacuinde et al. *Wear*. 2007. Vol. 263, no. 1-6. P. 808-820.

232. Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe–25wt.%Cr–4wt.%C / R. J. Chung et al. *Wear*. 2009. Vol. 267, no. 1-4. P. 356-361.

233. Lekatou A., Walker R. D. Solid state reduction of chromite concentrate: melting of prereduced chromite. *Ironmak. Steelmak*. 1995. Vol. 22. P. 378-392.

234. Lekatou A., Walker R. D. Mechanism of solid state reduction of chromite. *Ironmak. Steelmak*. 1995. Vol. 22. P. 393-404.

235. Effect of eutectic Mg₂Si phase modification on the mechanical properties of Al-8Zn-6Si-4Mg-2Cu cast alloy / B. J. Kim et al. *Metals*. 2019. Vol. 9, no. 1.

P. 32.

236. Development of a cast Al-Mg₂Si-Si in situ composite: microstructure, heat treatment, and mechanical properties / E. Georgatis et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2012. Vol. 22, no. 3. P. 729-741.

237. Effects of Mo on microstructure of as-cast 28wt.% Cr–2.6wt.% C–(0–10) wt.% Mo irons / S. Imurai et al. *Materials Characterization*. 2014. Vol. 90. P. 99-112.

238. Trepczyńska-Łent M., Seyda Jan. Characteristics of ledeburite in EDS Analyses of directionally solidified eutectic white cast iron. *Archives of Foundry Engineering*. 2023.

239. Rolland P., Carlino V., Vane R. Improved carbon analysis with evactron plasma cleaning. *Microscopy and Microanalysis*. 2004. Vol. 10, S02. P. 964-965.

240. Aksoy M., Yilmaz O., Korkut M. H. The effect of strong carbide-forming elements on the adhesive wear resistance of ferritic stainless steel. *Wear*. 2001. Vol. 249, no. 8. P. 639-646.

241. Jeleńkowski J., Ciski A., Babul T. Effect of deep cryogenic treatment on substructure of HS 6-5-2 high speed steel. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing*. 2010. Vol. 43. P. 80-87.

242. M₂B₅ or M₂B₄? A Reinvestigation of the Mo/B and W/B System / M. Frotscher et al. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2007. Vol. 633, no. 15. P. 2626-2630.

243. Solidification observations of dendritic cast Al alloys reinforced with TiC particles / A. E. Karantzalis et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2010. Vol. 19, no. 9. P. 1268-1275.

244. Investigations of abrasive wear behaviour of hybrid high-boron multi-component alloys: Effect of boron and carbon contents by the factorial design method / Y. Chabak et al. *Materials*. 2023. Vol. 16, no. 6. P. 2530.

245. Abrasive wear characteristics of Fe-2C-5Cr-5Mo-5W-5Nb multi-component white cast iron / K. Kusumoto et al. *Wear*. 2017. Vol. 376-377. P. 22-29.

246. An Increase in Tribocharacteristics for Highly Loaded Friction Units of

Modern Equipment / A. Stelmakh et al. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Cham, 2022. P. 504-518.

247. Спосіб імпульсно-плазмової обробки металевої поверхні : патент 114678 Україна : С23С 14/22, С23С 14/34, С23С 14/56, С23С 4/06, Н01J 37/317. № u 2016 02566 ; заяв. 16.03.2016 ; опубл. 10.07.2017, Бюл. № 13. 3 с.

248. Спосіб поверхневої плазмової модифікації високолегованих чавунів : патент 114978 Україна : С21D 1/06, С21D 1/09, С21D 1/78, С21D 9/28. № а 2016 03504 ; заяв від 04.04.2016 ; опубл. 28.08.2017, Бюл. № 16. 4 с.

249. Спосіб комбінованої обробки металевої поверхні : патент 119082 Україна : С23С 14/48, С23С 4/10, С23С 4/134, С23С 14/56. № u 2017 05646 ; заяв. від 07.06.2017 ; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8. 4 с.

250. Аксіальний електрод для імпульсно-плазмового нанесення покриття : патент 119011 Україна : Н05Н 1/34, Н05Н 1/54, С23С 16/513, С23С 16/515. № u 2017 10850 ; заяв. від 06.11.2017; опубл. 10.04.2019, Бюл. № 7. 4 с.

251. Спосіб імпульсно-плазмової обробки металевої поверхні : патент 121045 Україна : С23С 16/513, С23С 16/515, Н05Н 1/34, С23С 16/32, В22F 9/14. № а 2017 10851 заяв. від 06.11.2017 ; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6. 4 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

Міністерство освіти і науки України
 Державний вищий навчальний заклад
 «Приазовський державний технічний університет»
 (ДВНЗ «ПДТУ»)



Проектор з наукової роботи

[Handwritten signature]
 П.А. Ленцов

« 10 » 11 2016 р.

ЗМІЦНЮВАЛЬНА ОБРОБКА ВИРОБІВ ІЗ БЛИХ ЛЕГОВАНИХ ЧАВУНІВ
 ТА СТАЛЕЙ ЛЕДЕБУРИТНОГО КЛАСУ З ВИКОРИСТАННЯМ
 ПЛАЗМОВОГО НАГРІВУ ПОВЕРХНІ

Технологічна інструкція

(Проект)

ТІ ...- 01 - 2016

Начальник НДЧ
 канд. техн. наук, доц.

В.В. Шишкін

Розробник
 д-р техн. наук, проф.

В.Г. Єфременко

Маріуполь - 2016

Дана інструкція регламентує технологію зміцнювальної обробки поверхні виробів із білих легованих чавунів та сталей ледебуритного класу з використанням плазмового нагріву.

1 СОРТАМЕНТ

1.1 Вироби з білих легованих чавунів та легованих сталей ледебуритного класу (із вмістом до 3,0 % С, до 20 % Cr).

1.2 Перед плазмовою обробкою вироби повинні мати структуру мартенситу відпуску або сорбіту відпуску (зернистого цементиту).

1.3 Твердість поверхні виробів після проведення зміцнювальної плазмової обробки повинна становити не нижче 62 HRC – для чавунних виробів, не нижче 60 HRC – для сталевих виробів.

2 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ ЩОДО ЗАГОТОВОК

2.1 Відливки повинні поступати на зміцнювальну плазмову обробку після об'ємної термічної обробки у комплектації за номером креслення та маркою сплаву (чавуну або сталі).

3 ЗМІЦНЮВАЛЬНА ПЛАЗМОВА ОБРОБКА

3.1 Виконується плазмотроном (прямої або непрямої дії) потужністю 30-35 кВт з діаметром «плями» 5-6 мм. Перекриття доріжок - 2 мм. Швидкість переміщення плазмотрона повинна забезпечувати нагрів поверхні до 1000-1200 °С. Оплавлення поверхні не допускається. Після обробки вироби охолоджуються на спокійному повітрі.

4 ВІДПУСК

4.1 Після плазмової обробки проводиться низький відпуск для зняття гартувальних пруг.

4.2 Температура відпуску має становити 180-220 °С, тривалість - 2-5 год в залежності від розмірів виробу.

4.3 По завершенні відпуску вироби охолоджують на спокійному повітрі

за відсутності протягів.

5 ПРАВИЛА ПРИЙОМКИ ТА МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ

5.1 Вироби, що зміцнювальну плазмову обробку, підлягають візуальному контролю, в ході якого виявляють дефекти у вигляді тріщин, короблення тощо.

5.2 На одному виробу з партії контролюють твердість поверхні за методом Роквелла. В разі неможливості використання метода Роквелла твердість контролюють будь-яким сертифікованим переносним твердоміром.

5.3 В разі незабезпечення необхідного рівня твердості проводять контроль на додаткових двох виробих з партії. Якщо твердість хоча б одного виробу не задовольняє вимогам, вся партія призначається на повторну обробку, яка проводиться за пп. 3 і 4.

5.4 В разі незадовільної твердості після додаткової термічної обробки проводять повторний контроль хімічного складу матеріалу виробів та призначають повторний цикл попередньої термічної та зміцнювальної плазмової обробок з відповідною корекцією технологічних параметрів.

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Приазовський державний технічний університет»
(ДВНЗ «ПДТУ»)



ЗАТВЕРДЖУЮ
Проектор з наукової роботи
І.А. Ленцов

« 16 » 11 2016 р.

КОМПЛЕКСНА ПОВЕРХНЕВО-ОБ'ЄМНА ЗМІЦНЮВАЛЬНА ОБРОБКА
ВИРОБІВ ІЗ БЛИХ ЛЕГОВАНИХ ЧАВУНІВ ТА СТАЛЕЙ ЛЕДЕБУРИТНОГО
КЛАСУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЛАЗМОВОГО НАГРІВУ ПОВЕРХНІ

Технологічна інструкція
(Проект)
ТІ ... - 02 - 2016

Начальник НДЧ
канд. техн. наук, доц.

В.В. Шишкін

Розробник
д-р техн. наук, проф.

В.Г. Єфременко

Маріуполь - 2016

Дана інструкція регламентує технологію зміцнювальної обробки поверхні виробів із білих легованих чавунів та сталей ледебуритного класу з використанням плазмового нагріву.

1 СОРТАМЕНТ

1.1 Вироби з білих легованих чавунів та легованих сталей ледебуритного класу (із вмістом до 3,0 % С, до 20 % Cr).

1.2 Перед плазмовою обробкою вироби повинні мати структуру мартенситу відпуску або сорбіту відпуску (зернистого цементиту).

1.2 Твердість поверхні виробів після проведення зміцнювальної плазмової обробки повинна становити не нижче 63 HRC – для чавунних виробів, не нижче 61 HRC – для сталевих виробів.

2 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ ЩОДО ЗАГОТОВОК

2.1 Відливки повинні поступати на зміцнювальну плазмову обробку після об'ємної термічної обробки у комплектації за номером креслення та маркою сплаву (чавуну або сталі).

3 ЗМІЦНЮВАЛЬНА ПЛАЗМОВА ОБРОБКА

3.1 Виконується плазмотроном (прямої або непрямої дії) потужністю 30-35 кВт з діаметром «плями» 5-6 мм. Перекриття доріжок - 2 мм. Швидкість переміщення плазмотрона повинна забезпечувати нагрів поверхні до 1500-1500 °С для її оплавлення. Після обробки вироби охолоджуються на спокійному повітрі.

4 ПОСТ-ПЛАЗМОВІ ТЕРМІЧНА ОБРОБКА

4.1 Після плазмової обробки проводиться додаткова обробка для формування оптимальної мікроструктури оплавленого поверхневого шару виробу.

4.2 Вироби загрузають в піч з температурою не вище 500 °С та після підйому та вирівнювання температури (за показниками термопар)

витримують не менше 1 год.

4.3 Після витримки виробу нагрівають за потужністю пічі до 900-1000 °С і витримують при цій температурі 2-3 год. Конкретну температуру витримки вибирають в залежності від марки сплаву.

4.4 Після витримки виробу вивантажують із печі та охолоджують до повного остигання на спокійному повітрі або в маслі, нагрітому до 70-90 °С. Тип охолоджувального середовища вибирається в залежності від марки сплаву та розмірів виробу.

5 ВІДПУСК

5.1 Після пост-плазмової термічної обробки проводиться низький відпуск для зняття гартувальних пруг.

5.2 Температура відпуску має становити 180-220 °С, тривалість - 2-5 год в залежності від розмірів виробу.

5.3 По завершенні відпуску виробу вивантажують із печі та охолоджують на спокійному повітрі за відсутності протягів.

6 ПРАВИЛА ПРИЙОМКИ ТА МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ

6.1 Вироби, що зміцнювальну плазмову обробку, підлягають візуальному контролю, в ході якого виявляють дефекти у вигляді тріщин, короблення тощо.

6.2 На одному виробу з партії контролюють твердість поверхні за методом Роквелла. В разі неможливості використання метода Роквелла твердість контролюють будь-яким сертифікованим переносним твердоміром.

6.3 В разі незабезпечення необхідного рівня твердості проводять контроль на додаткових двох виробих з партії. Якщо твердість хоча б одного виробу не задовольняє вимогам, вся партія призначається на повторну обробку, яка проводиться за п. 3-5.

6.4 В разі незадовільної твердості після повторної термічної обробки проводять контроль хімічного складу матеріалу виробів та призначають новий цикл попередньої (до плазмової обробки) термічної обробки з відповідною корекцією технологічних параметрів.

Додаток В

Міністерство освіти і науки України
 Державний вищий навчальний заклад
 «Приазовський державний технічний університет»

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Проектор з наукової роботи
 І. А. Ленцов



« 20 » 12 2018 р.

**ПОВЕРХНЕВА ЗМЦНЮВАЛЬНА МОДИФІКАЦІЯ МЕТАЛОВИРОБІВ
 З ВИКОРИСТАННЯМ ІМПУЛЬСНО-ПЛАЗМОВОЇ ОБРОБКИ**

Технологічна інструкція

(Проект)

ТІ ... – 03 – 2018

Начальник НДЧ
 к.т.н., доцент



В.В. Шишкин

Розробник
 к.т.н.



Ю.Г. Чабак

Маріуполь - 2018

Дана інструкція регламентує технологію поверхневої зміцнювальної модифікації деталей машин з використанням імпульсно-плазмової обробки.

1 СОРТАМЕНТ

1.1 Вироби із конструкційних та інструментальних сталей із вмістом вуглецю не нижче 0,30 %.

1.2 Мікроструктура виробу перед комплексною обробкою на регламентується.

1.3 Мікротвердість поверхні виробів після проведення зміцнювальної плазмової обробки повинна становити не нижче 800 HV.

1.4. Товщина модифікованого шару повинна становити не менше 20 мкм.

2 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ ЩОДО ЗАГОТОВОК

2.1 Металовироби поступають на імпульсно-плазмову обробку після фінішної механічної обробки скомплектованими за номером креслення та маркою сталі.

3 ІМПУЛЬСНО-ПЛАЗМОВА ОБРОБКА

3.1 Імпульсно-плазмова обробка виконується із використанням електротермічного аксіального плазмового прискорювача за наступних параметрах: напруга розряду – 3,5-4,0 кВ, ємність конденсаторної батареї – 10-15 мФ, відстань між електродами – 50 мм; відстань від отвору прискорювача до поверхні виробу – 50 мм. Кількість імпульсів – 1. Матеріал катоду – вольфрам.

До складу електротермічного аксіального плазмового прискорювача може входити трубчастий розрядник РТФ-6-0,5 (РТФ-10-0,5) (ГОСТ 11475-80).

4 ПРАВИЛА ПРИЙОМКИ ТА МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ

4.1 Металовироби, що проходили зміцнювальну імпульсно-плазмову обробку, підлягають візуальному контролю, в ході якого виявляють поверхневі дефекти у вигляді тріщин.

4.2 На одному виробу з партії контролюють глибину модифікованого шару та його мікротвердість. Глибину залягання модифікованого шару визначають на поперечному мікрошліфі, виготовленому згідно стандартної металографічної процедури. При виготовленні мікрошліфу допускається розрізання виробу із застосуванням охолодження для запобігання структурних змін в модифікованому шарі. Мікротвердість визначають у відповідності до ДСТУ ISO 6507-1:2007. Якщо твердість хоча б одного виробу не задовольняє вимогам, вся партія призначається на повторну обробку за пп. 3 із попередньою перевіркою хімічного складу матеріалу виробу.

Додаток Г

Міністерство освіти і науки України
 Державний вищий навчальний заклад
 «Приазовський державний технічний університет»

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Проектор з наукової роботи
 І. А. Пенцов



« 20 » 12 2018 р.

**КОМПЛЕКСНА ПОВЕРХНЕВО-ОБ'ЄМНА ЗМІЦНЮВАЛЬНА
 ОБРОБКА СТАЛЕВИХ ВИРОБІВ ІЗ НАНЕСЕННЯМ ІМПУЛЬСНО-
 ПЛАЗМОВИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ**

Технологічна інструкція

(Проект)

ТІ ... – 04 – 2018

Начальник НДЧ

к.т.н., доцент



В.В. Шишкін

Розробник

к.т.н.



Ю.Г. Чабак

Маріуполь - 2018

Дана інструкція регламентує технологію поверхнево-об'ємної зміцнювальної обробки сталевих виробів із нанесенням імпульсно-плазмових захисних покриттів.

1 СОРТАМЕНТ

1.1 Сталеві вироби (деталі машин та інструмент). Хімічний склад сталі не регламентується.

1.2. Поверхня, що обробляється, повинна бути вільна від окалини та забруднення. Мікроструктура виробу перед комплексною обробкою на регламентується.

1.4 Товщина покриття повинна становити не менше 100 мкм.

1.5 Після завершення обробки мікротвердість покриття повинна становити не нижче 1100 HV на відстані не менше 50 мкм від поверхні.

2 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ ЩОДО ЗАГОТОВОК

2.1 Відливки повинні поступати на зміцнювальну плазмову обробку після фінішної обробки різанням у комплектації за номером креслення та маркою сталі.

3 ІМПУЛЬСНО-ПЛАЗМОВЕ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТЯ

3.1 Імпульсно-плазмове нанесення покриття виконується із використанням електротермічного аксіального плазмового прискорювача за наступних параметрах: напруга розряду –4,2-4,5 кВ, ємність конденсаторної батареї – 10-15 мФ, відстань між електродами - 50 мм; відстань від вихідного отвору прискорювача до поверхні виробу – 50 мм. Кількість імпульсів – 10. Матеріал катоду – високохромистий чавун із вмістом хрому не нижче 25 % або сталь Р18.

До складу електротермічного аксіального плазмового прискорювача може входити трубчастий розрядник РТФ-6-0,5 (РТФ-10-0,5) (ГОСТ 11475-80).

4 ПОСТ-ПЛАЗМОВА ТЕРМІЧНА ОБРОБКА

4.1 Після нанесення покриття проводиться пост-плазмова термічна обробка для формування оптимальної мікроструктури покриття.

4.2 Вироби загрузають в піч з температурою не вище 500 °С та після підйому та вирівнювання температури (за показниками термопари) витримують не менше 30 хв.

4.3 Після витримки вироби нагрівають за потужністю пічі до температури 800-1000 °С. Витримка при цій температурі становить 2 год. Конкретна температура витримки розраховується в залежності від марки сталі, з якої виготовлена деталь, за формулою: $t = A_{c3} + 30 \dots 50$ °С, де A_{c3} – критична точка сталі.

4.4 Після витримки вироби охолоджуються в воді із температурою не вище 28 °С, або в маслі, нагрітому до 70-90 °С. Тип охолоджувального середовища вибирається в залежності від марки сталі та розмірів виробу.

4.5 Загартовані вироби проходять відпуск для зняття гартувальних пруг та формування потрібної мікроструктури і заданих механічних властивостей основи. Температура і тривалість відпуску вибираються із урахуванням вимог до механічних властивостей металовиробу. По завершенні відпуску вироби вивантажують із печі та охолоджують на спокійному повітрі до повного остигання в місцях за відсутності протягів.

5 ПРАВИЛА ПРИЙОМКИ ТА МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ

5.1 Металовироби, що пройшли комбіновану поверхнево-об'ємну обробку, підлягають візуальному контролю, в ході якого виявляють поверхневі дефекти у вигляді тріщин та відшарування покриття.

5.2 На одному виробу з партії контролюють товщину покриття та його мікротвердість. Товщину покриття визначають на поперечному мікрошліфі, виготовленому згідно стандартної металографічної процедури. При виготовленні мікрошліфу допускається розрізання виробу із застосуванням охолодження для запобігання структурних змін в покритті. Мікротвердість визначають у відповідності до ДСТУ ISO 6507-1:2007. Якщо мікротвердість покриття хоча б одного виробу не задовольняє вимогам, вся партія призначається на повторну обробку за пп. 3 і 4 із попередньою перевіркою хімічного складу матеріалу виробу.

Додаток Д

ПУБЛИЧНЕ
АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
НОВО-КРАМАТОРСЬКИЙ
МАШИНОБУДІВНИЙ
ЗАВОД



ПУБЛИЧНОЕ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
НОВО-КРАМАТОРСКИЙ
МАШИНОСТРОТЕЛЬНЫЙ
ЗАВОД

НКМЗ, м. Краматорськ, Донецька область, 84305, УКРАЇНА тел. (06264)7-88-00, факс (06264)7-22-49,
телетайп 330171 E-mail: ztm@nkmz.donetsk.ua, <http://www.nkmz.com>



ЗАТВЕРДЖУЮ

Головний металург

В.Ф. Шумаков

» 2016 р.

А К Т

впровадження результатів НДР «Підвищення трибологічних властивостей легованих чавунів та сталей ледебуритного класу поверхневим модифікуванням з використанням плазмової обробки» (номер державної реєстрації 0115U000172)

Складений в тому, що результати НДР «Підвищення трибологічних властивостей легованих чавунів та сталей ледебуритного класу поверхневим модифікуванням з використанням плазмової обробки» (номер держреєстрації 0115U000172), що виконувалась в ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет» впродовж 2015-2016 роках, передано до впровадження у виробництво у ПАТ «НКМЗ» у вигляді проекту технологічної інструкції.

Запропонований технологічний процес зміцнювальної плазмової обробки буде використаний в умовах ПАТ «НКМЗ» для підвищення експлуатаційної довговічності верстатного обладнання в механічних цехах підприємства.

/Начальник ЦЗЛ ПАТ «НКМЗ»

О.І. Шимко

Керівник НДР
д.т.н., професор

В.Г. Єфременко

Додаток Ж

ПУБЛИЧНЕ
АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
НОВО-КРАМАТОРСЬКИЙ
МАШИНОБУДІВНИЙ
ЗАВОД



ПУБЛИЧНОЕ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
НОВО-КРАМАТОРСКИЙ
МАШИНОСТРОТЕЛЬНЫЙ
ЗАВОД

НКМЗ, м. Краматорськ, Донецька область, 84305, УКРАЇНА тел. (06264)7-88-00, факс (06264)7-22-49,
телетайп 330171 E-mail: ztm@nkmz.donetsk.ua, <http://www.NKMZ.com>



ЗАТВЕРДЖУЮ
Головний металург

Шумаков В.Ф.

« 05 » 12 2016 р.

А К Т

промислового опробування результатів НДР «Підвищення трибологічних властивостей легованих чавунів та сталей ледобуритного класу поверхневим модифікуванням з використанням плазмової обробки»
(номер держреєстрації 0115U000172)

Даний акт складено в тому, що на ПАТ «НКМЗ» проведено опробування технології поверхневого загартування, розробленої при виконанні НДР «Підвищення трибологічних властивостей легованих чавунів та сталей ледобуритного класу поверхневим модифікуванням з використанням плазмової обробки» (номер державної реєстрації 0115U000172). За розробленим режимом було виконано поверхнєве загартування робочої поверхні направляючих (сталь Х12Ф) на верстатах (1А665, КЖ16275, КЖ16274) в механічному цеху №3. Поверхневу обробку проводили з використанням установки плазмового загартування УПЗУ-1С. Режим загартування (номінальний струм – 220 А, напруга – 55 В, потужність – 11 кВт, витрата аргону – не вище 0,78 м³/год, швидкість обробки - 400 мм/хв.) забезпечував нагрів оброблюваної поверхні до 1000-1200 °С.

Було встановлено, що середня стійкість робочих поверхонь верстату чорнової обробки 1А665 склала 2767 год. (2210 год. – до обробки), верстатів чистової обробки КЖ16275, КЖ16274 - 3175 год. (2420 год. – до обробки). Таким чином, зафіксовано приріст строку служби опорних поверхонь верстатів на 25,2 % та 31,2 % відповідно.

Розроблена технологія дозволяє знизити затрати на відновлення ресурсу обладнання та строки виконання ремонтних робіт. Вона рекомендована для впровадження на ПАТ «НКМЗ» для підвищення стійкості верстатного обладнання.

/ Начальник ЦЗЛ ПАТ «НКМЗ»

О.І. Шимко

Додаток К

ПРИВАТНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
НОВО-КРАМАТОРСЬКИЙ
МАШИНОБУДІВНИЙ
ЗАВОД



ЧАСТНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
НОВО-КРАМАТОРСКИЙ
МАШИНОСТРОТЕЛЬНЫЙ
ЗАВОД

НКМЗ, м. Краматорськ, Донецька область, 84305, УКРАЇНА тел. (06264)7-88-00, факс (06264)7-22-49, телетайп 330171
E-mail: ztm/nkmz.donetsk.ua, <http://www.NKMZ.com>

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Головний металург ПрАТ «НКМЗ»,
канд. техн. наук
Злигорев В.М.
2021 р.



АКТ

впровадження результатів НДР «Створення функціональних покриттів на основі карбідів і карбоборидів елементів IV-VI груп застосуванням високоенергетичних плазмових імпульсів» (№ держреєстрації 0119U1000080)

Даний акт складений в тому, що результати НДР «Створення функціональних покриттів на основі карбідів і карбоборидів елементів IV-VI груп застосуванням високоенергетичних плазмових імпульсів» (№ держреєстрації 0119U1000080), що виконувалась в ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет» впродовж 2019-2021 років, передано у вигляді проекту технологічної інструкції на ПАТ «Новокраматорський машинобудівний завод» до впровадження у виробництво.

Запропонований технологічний процес нанесення захисних функціональних покриттів може бути використаний в умовах ПАТ «Новокраматорський машинобудівний завод» для підвищення експлуатаційної стійкості інструменту в механічних цехах підприємства.

Від ДВНЗ «ПДТУ»:

Завідувач кафедри фізики,
доктор техн. наук, проф.

 В.Г. Єфременко

Від ПрАТ «НКМЗ»:

Начальник ЦЗЛ ПрАТ «НКМЗ»,
канд. техн. наук

 О.І. Шимко



Керівник НДР,
канд. техн. наук, доцент

 Ю.Г. Чабак

Додаток Л

ЗАТВЕРДЖУЮ

Технічний директор
ПАТ «Енергомашспецсталь»

2016 г.

А К Т

впровадження результатів науково-дослідної роботи
«Підвищення трибологічних властивостей легованих чавунів та сталей ледобуритного
класу поверхневим модифікуванням з використанням плазмової обробки»
 (номер державної реєстрації 0115U000172)

м. Краматорськ

« 15 » 11 2016 г.

Даним актом підтверджується, що результати науково-дослідної роботи «Підвищення трибологічних властивостей легованих чавунів та сталей ледобуритного класу поверхневим модифікуванням з використанням плазмової обробки» (№ держреєстрації 0115U000172), яка виконувалась в ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет» (ПДТУ) у 2015-2016 роках, апробовані та передані до ПАТ «Енергомашспецсталь» для впровадження у виробництво.

Результати роботи оформлені проектом технологічної інструкції на виконання поверхневої плазмової обробки. Розроблена технологія буде використана у ПАТ «Енергомашспецсталь» шляхом поверхневого зміцнення штампового інструменту.

Заступник технічного директора
з підготовки виробництва

В.Ю. Станков

Начальник ЦЗЛ

А.М. Коломоєць

Керівник роботи від ПДТУ,
д.т.н., професор

В.Г. Єфременко



Додаток М

**ОБЩЕСТВО с ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ТВИНС-СЕРВИС ЛТД»**

69068, г. Запорожье, ул. Офицерская, 32, т/ф (061) 720-43-41
Код ОКПО 32937394, Код МФО 313009, ИНН 329373908309, Свидетельство № 1001417

Исх. 225
от 31.05.2018 года

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор
ТОВ «ТВИНС-СЕРВИС ЛТД»
І.В. Жарчинськ
« 31 » 05 2018

А К Т

промислового опробування результатів НДР «Отримання імпульсно-плазмових композиційних покриттів із підвищеними експлуатаційними властивостями на основі високолегованих сплавів на Fe-C-основі»
(номер державної реєстрації 0116U005479)

Комісія у складі – представники ТОВ «ТВИНС-СЕРВИС ЛТД»: головний інженер Стародубов В.І., головний металург, к.т.н. Кудін В.В., механік цеху Пархоменко Є.Л.; представники ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет»: д.т.н., професор Єфременко В.Г., к.т.н. Чабак Ю.Г., склали даний акт в тому, що у ТОВ «ТВИНС-СЕРВИС ЛТД» проведено промислове опробування технології поверхневої зміцнювальної обробки, розробленої при виконанні НДР «Отримання імпульсно-плазмових композиційних покриттів із підвищеними експлуатаційними властивостями на основі високолегованих сплавів на Fe-C-основі» (номер державної реєстрації 0116U005479).

Об'єкт випробувань – змішувач для виготовлення ХТС (холодних твердіючих сумішей) на ділянці ливарного виробництва. До складу змішувача входить шнек, оснащений 10 лопатками, кромки яких зношуються в процесі експлуатації і підлягають заміні. Лопатки виготовляються із нержавіючої сталі 12X18H9T та не піддаються додатковій обробці.

За розробленою в ході виконання НДР технологією було оброблено ріжучі кромки 6 лопаток. На кромки наносили імпульсно-плазмові покриття із

використанням електротермічного плазмового генератора за режимом: напруга розряду – 4 кВ, питома енергія (тепловкладення – $1,4 \cdot 10^9$ Вт/м²); відстань між генератором та поверхнею – 30 мм, матеріал катоду – високохромистий чавун (2,5% С; 28% Cr; 2% Mn); кількість імпульсів – 10 на площу 2,5 см². Після нанесення покриттів лопатки піддавали термічній обробці – загартуванню на повітрі від 950°C (витримка 2 год.). Обробку проводили в умовах ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет».

Оброблені лопатки в кількості 3 шт. монтували на шнек разом із стандартними лопатками із чергуванням оброблених і необроблених лопаток. За такою схемою було оснащено 2 шнеки. Після 1,5 місяців роботи (що становить міжремонтний цикл) шнеки демонтували і провели огляд лопаток. На всіх необроблених лопатках було зафіксовано граничну ступінь зносу кромки (приблизно 10 мм). На оброблених лопатках знос склав від 6,1 до 6,9 мм, що становить 61-69 % від зносу стандартних лопаток. Таким чином, було зафіксовано приріст довговічності лопаток на 31-39 %. Це дозволяє відповідно підвищити міжремонтний цикл роботи змішувача ХТС та збільшити показники використання обладнання за рахунок зменшення його простою.

Висновки: з урахуванням результатів випробувань розроблена технологія поверхневого зміцнення рекомендована для впровадження у ТОВ «ТВІНС-СЕРВІС ЛТД» для підвищення стійкості ливарного обладнання.

**Від ДВНЗ «Приазовський
державний технічний університет»**

Завідувач кафедри фізики,

д.т.н., професор

 В.Г. Єфременко

Керівник НДР,

к.т.н., старший викладач

 Ю.Г. Чабак

Від ТОВ «ТВІНС-СЕРВІС ЛТД»

Головний інженер

 В.І. Стародубов

Головний металург, к.т.н.

 В.В. Кудін

Механік цеху

 С.Л. Пархоменко

Додаток Н



м. Конін (Польща) , 09.02.2023 р.

АКТ

впровадження результатів

дисертаційної роботи Чабак Ю.Г.

Цим підтверджується, що результати докторської дисертації Чабак Юлії Геннадіївни передані у вигляді проекту технологічної інструкції для впровадження на виробничому підприємстві «RB SOLUTIONS Sp. z o.o» в процес поверхневої плазмової обробки змінного пресового інструменту (матриць та кілець зі сталі 4X5MФС), який використовується при штамповці сталевих молольних куль діаметром 60-100 мм.

Очікуваний обсяг впровадження – 120 матриць та 150 кілець на рік.

Владислав Правда
Генеральний директор

Юлія Чабак
Доцент, к.т.н.

RB Solutions Sp. z o.o
ul. Kujawska 8/7, 85-031 Bydgoszcz
REGON: 382414263, NIP: 9671425010

Додаток П

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. ректора ДВНЗ «Приазовський
державний технічний університет»
д.е.н., проф. Олена ХАДЖИНОВА



2023 р.

А К Т

впровадження у навчальний процес
результатів дисертаційної роботи Чабак Ю.Г.

Цей акт свідчить про те, що результати дисертаційної роботи доцента кафедри фізики Чабак Юлії Геннадіївни на тему «Розвиток наукових основ підвищення експлуатаційних властивостей легованих чавунів вдосконаленням хімічного складу та обробкою поверхні висококонцентрованими джерелами енергії», виконаної на здобуття наукового ступеню доктора технічних наук за спеціальністю 05. 02.01 – «Матеріалознавство», впроваджено в навчальний процес шляхом внесення доповнень до курсу лекцій:

а) з фізики (розділи «Фізика твердого тіла», «Електрика та магнетизм», «Квантова фізика»), які викладаються студентам інженерних спеціальностей;

б) зі спеціальних дисциплін «Сплави триботехнічного призначення» та «Перспективні зміцнювальні технології», що викладаються студентам спеціальності 132 – «Матеріалознавство»;

в) зі спеціальних дисциплін «Біотрибологія» та «Біоматеріали», що викладаються студентам спеціальності 163 – «Біомедична інженерія».

В наведених доповненнях подається нова інформація стосовно фізичних принципів та технології поверхневих обробок із використанням висококонцентрованих джерел енергії, а також сучасних напрямків розробки триботехнічних сплавів нового покоління.

Декан факультету інформаційних технологій, к.т.н., доц.

Олена БАЛАЛАЄВА

Завідувач кафедри фізики,
д.т.н., проф.

Василь ЄФРЕМЕНКО

Завідувач кафедри біомедичної інженерії, д.м.н., проф.

Олександр АЗАРХОВ

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Chabak Y., Petryshynets I.; Efremenko V.; Golinskyi M.; Shimizu K.; Zurnadzhy V., Sili I., Halfa H., Efremenko B., Puchy V. Investigations of abrasive wear behaviour of hybrid high-boron multi-component alloys: Effect of boron and carbon contents by the factorial design method. *Materials*. 2023. Vol. 16. P. 2530. (**Scopus, Q2**).
2. Efremenko V. G., Chabak Yu. G., Shimizu K., Golinskyi M. A., Lekatou A. G., Petryshynets I., Efremenko B. V., Halfa H., Kusumoto K., Zurnadzhy V. I. The novel hybrid concept on designing advanced multi-component cast irons: Effect of boron and titanium (Thermodynamic modelling, microstructure and mechanical property evaluation). *Materials Characterization*. 2023. Vol. 197. P. 112691 (**Scopus, Q1**).
3. Chabak Yu. G., Shimizu K., Efremenko V. G., Golinskyi M. A., Kusumoto K., Zurnadzhy V. I., Efremenko A. V. Microstructure and phase elemental distribution in high-boron multi-component cast irons. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2022. Vol. 29, no. 1. P. 78-87 (**Scopus, Q1**).
4. Chabak Y., Efremenko V., Zurnadzhy V., Puchý V., Petryshynets I., Efremenko B., Fedun V., Shimizu K., Bogomol I., Kulyk V., Jakubéczyová D. Structural and tribological studies of “(TiC+WC)/Hardened steel” PMMC coating deposited by air pulsed plasma. *Metals*. 2022. Vol. 12. P. 218 (**Scopus, Q1**).
5. Chabak Yu. G., Zurnadzhy V. I., Golinskyi M. A., Efremenko V. G., Zaichuk N. P., Petryshynets I., Shymchuk S. P. Current functional materials for wear resistant casting: from multicomponent cast irons to hybrid high-boron alloys, *Progress in Physics of Metals*. 2022. Vol.23, no. 4. P. 583-612 (**Scopus, Q1**).
6. Efremenko V. G., Chabak Yu. G., Fedun V. I., Shimizu K., Pastukhova T. V., Petryshynets I., Zusin A. M., Kudinova E. V., Efremenko B. V. Formation mechanism, microstructural features and dry-sliding behaviour of

“Bronze/WC carbide” composite synthesised by atmospheric pulsed-plasma deposition. *Vacuum*. 2021. Vol. 185. P. 110031 (**Scopus, Q1**)

7. Chabak Y., Efremenko V., Džupon M., Shimizu K., Fedun V., Wu K., Efremenko B., Petryshynets I., Pastukhova T. Evaluation of the microstructure, tribological characteristics, and crack behavior of a chromium carbide coating fabricated on gray cast iron by pulsed-plasma deposition. *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 12. P. 3400 (**Scopus, Q2**).

8. Chabak Yu. G., Efremenko V. G., Shimizu K., Lekatou A., Pastukhova T. V., Azarkhov A. Yu., Zurnadzhy V. I. Comparative analysis of the microstructural features of 28 wt.% Cr cast iron fabricated by pulsed plasma deposition and conventional casting. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2018. Vol. 27, no. 2. P. 379-388 (**Scopus, Q2**).

9. Efremenko V. G., Chabak Yu. G., Shimizu K., Lekatou A. G., Zurnadzhy V. I., Karantzalis A. E., Halfa H., Mazur V. A., Efremenko B. V. Structure refinement of high-Cr cast iron by plasma surface melting and post-heat treatment. *Materials & Design*. 2017. Vol. 126. P. 278-290 (**Scopus, Q1**).

10. Efremenko V. G., Shimizu K., Pastukhova T. V., Chabak Yu. G., Kusumoto K., Efremenko A. V. Effect of bulk heat treatment and plasma surface hardening on the microstructure and erosion wear resistance of complex-alloyed cast irons with spheroidal vanadium carbides. *Journal of Friction and Wear*. 2017. Vol. 38, no. 1. P. 58-64 (**Scopus, Q2**).

11. Efremenko V. G., Shimizu K., Pastukhova T. V., Chabak Yu. G., Kusumoto K., Efremenko A. V. Wear mechanism and chemical composition optimization of complex-alloyed cast iron with spheroidal vanadium carbide under conditions of abrasive erosion. *Journal of Friction and Wear*. 2017. Vol. 38, no. 2. P. 92-97 (**Scopus, Q2**).

12. Efremenko V. G., Chabak Yu. G., Lekatou A., Karantzalis A. E., Shimizu K., Fedun V. I., Azarkhov A. Yu., Efremenko A. V. Pulsed plasma deposition of Fe-C-Cr-W coating on high-Cr-cast iron: Effect of layered morphology and heat treatment on the microstructure and hardness. *Surface and*

Coatings Technology. 2016. Vol. 304. P. 293-305 (**Scopus, Q1**).

13. Chabak Yu. G., Golinskyi M. A., Efremenko V. G., Shimizu K., Halfa H., Zurnadzhy V. I., Efremenko B. V., Kovbasiuk T. M. Phase constituents modeling in hybrid multi-component high-boron alloy. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, no. 4, P. 714-719. (**Scopus, Q4**).

14. Chabak Yu. G., Fedun V. I., Efremenko V. G., Shimizu K., Petryshynets I., Zurnadzhy V. I., Dzherenova A. V. Effect of cathode material on microstructure status of the coating fabricated using an electro-thermal axial plasma accelerator. *Romanian Journal of Physics*. 2021. Vol. 66, no. 3-4. Article no. 501 (**Scopus, Q3**).

15. Chabak Yu. G., Efremenko V. G., Fedun V. I., Petryshynets I., Pastukhova T. V., Efremenko B. V., Kromka F., Tsvetkova E. V. Surface modification of grey cast iron by pulsed-plasma deposition and subsequent laser beam melting. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2021. Vol. 13, no. 2, 02030(7pp) (**Scopus, Q3**)

16. Efremenko B. V., Chabak Yu. G., Efremenko V. G., Fedun V. I., Pastukhova T. V., Halfa H. A., Azarkhov A. Yu., Vlasovets V. M. Kinetics of structure transformation in pulsed plasma high-Cr coating under post-heat treatment. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, no. 1. P. 117-124 (**Scopus, Q4**)

17. Chabak Yu. G., Pastukhova T. V., Efremenko V. G., Zurnadzhy V. I., Fedun V. I., Tsvetkova E. V., Dzherenova A. V. Pulsed plasma surface modification of grey cast iron. *Journal of Physical Studies*. 2020. Vol. 24, no. 2. 2501(8 p.) (**Scopus, Q4**)

18. Efremenko V. G., Chabak Yu. G., Shimizu K., Pastukhova T. V., Espallargas N., Fedun V. I., Zurnadzhy V. I. Structural and phase elemental distribution in pulsed plasma coating deposited with cemented carbide cathode. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, no. 3. 03039(6pp) (**Scopus, Q3**)

19. Efremenko V. G., Wu K. M., Shimizu K., Petryshynets I., Efremenko B. V., Halfa H., Chabak Yu. G., Malyshevskiy A. A., Zurnadzy V. I.

Charakterisierung der Mikrostruktur und Elementzusammensetzung von Gusseisen mit 15 Gew.-% Cr und 2 Gew.-% Mo mit Bor-Zusatz (Characterization of microstructure and phase elemental composition of 15 wt.% Cr – 2 wt.% Mo cast iron with boron addition). *Practical Metallography*. 2020. Vol. 57, Issue 10. P. 714-742 (**Scopus, Q4**)

20. Chabak Yu. G., Fedun V. I., Efremenko V. G., Pastukhova T. V., Efremenko B. V. Plasma coating formation by the deposition of cathode material eroded through high-current pulsed discharge. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2019. Vol. 5, no. 123. P. 167-174 (**Scopus, Q3**).

21. Chabak Yu. G. Microstructural features and tribological behaviour of low-alloyed steel modified by high-energy plasma pulse. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, no. 4. 04010(5pp) (**Scopus, Q3**)

22. Efremenko V. G., Chabak Yu. G., Karantzalis A. E., Lekatou A., Vakulenko I. A., Mazur V. A., Fedun V. I. Plasma case hardening of wear-resistant high-chromium cast iron. *Strength of Materials*. 2017. Vol. 49, Issue 3. P.446-452 (**Scopus, Q31**)

23. Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Ефременко В. Г., Шимидзу К., Чейлях А. П., Зурнаджи В. И. Особенности формирования микроструктуры, элементного и фазового составов и свойств стали 170X14Г3С3Н1ФР1 в условиях литья и импульсно-плазменного напыления. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2017. Вып. 39. С. 491-505 (**Scopus, Q3**)

24. Chabak Yu. G., Fedun V. I., Pastukhova T. V., Zurnadzhy V. I., Berezhnyy S. P., Efremenko V. G. Modification of steel surface by pulsed plasma heating. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2017. Vol. 110, no. 4. P. 97-102 (**Scopus, Q3**).

25. Chabak Y. G., Fedun V. I., Shimizu K., Efremenko V. G., Zurnadzhy V. I. Phase-structural composition of coating obtained by pulsed plasma treatment using eroded cathode of T1 high speed steel. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2016. Vol. 104, no. 4. P. 100-106 (**Scopus, Q3**).

26. Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Зайчук Н. П., Ефременко В. В., Ефреме-

нко В. Г. Структура литой стали износостойкой стали с высоким содержанием бора. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. 2019. Вип. № 66. С. 367-372.

27. Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Ефременко В. Г., Вакуленко И. А., Волосенко И. А. Композиционное импульсно-плазменное покрытие «Сталь Р18/чугун 230Х28Г3». *Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету транспорту*. 2017. Вип. 3 (69). С.102-111.

28. Чабак Ю. Г., Зурнаджи В. И., Зайчук Н. П., Пастухова Т. В., Ефременко В. Г. Абразивная износостойкость импульсно-плазменных покрытий, содержащих карбиды вольфрама и хрома. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. 2017. Вип. 58. С. 308-314.

29. Ефременко В. Г., Чабак Ю. Г., Зайчук Н. П., Федун В. И. Абразивная износостойкость белого легированного чугуна, подвергнутого поверхностной плазменной закалке. *Наукові нотатки Луцького національного технічного університету*. 2016. Вып. 54. С.120-124.

30. Ефременко В. Г., Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Зурнаджи В. И., Мазур В. А., Цветкова Е. В. Микроструктура хромо-ванадистого чугуна, формирующаяся при плазменной обработке поверхности и последующей термической обработке. *Вісник Приазовського державного технічного університету*. 2016. Вип. 33. С. 50-58.

31. Чабак Ю. Г., Федун В. И., Ефременко Б. В., Зурнаджи В. И., Джеренова А. В., Волосенко И. А. Влияние материала катода и редимов импульсно-плазменной обабетки на микроструктуру и микротвердость поверхности высокохромистого чугуна. *Вісник Приазовського державного технічного університету*. 2016. Вип. 32. С. 72-79.

32. Чабак Ю. Г. Використання металокерамічного твердого сплаву для імпульсно-плазмового нанесення зносостійких покриттів. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2017. Вип. 2. С. 58-61.

33. Чабак Ю. Г., Федун В. И., Ефременко Б. В., Зусин А. М., Джеренова А. В. Влияние пост-термообработки на микроструктуру и микротвердость плазменного Fe-C-Mn-Cr-W-V покрытия. *Вестник Приазовского государственного*

ного технічного університету. Серія: Технічні науки. 2017. Вып. 34. С. 46-53.

34. Чабак Ю. Г. Влияние плазменной обработки на состояние упрочняющих фаз в Cr-Mn-Ni-Si-B стали ледебуритного класса. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2016. № 1. С. 24-27.

35. Chabak Yu., Zurnadgy V., Pastukhova T., Efremenko V. Carbides coatings deposited by new pulsed plasma technique. *Journal of Material Science and Engineering*, 2017, vol. 6, is.4, P. 34. (Proceedings of 3d Int. Conference and Expo on Ceramics and Composite Materials, June 26-27, Madrid, Spain). ISSN: 2169-0022

36. Shimizu K., Chabak Yu.G., Golinskyi M.A., Kusumoto K., Efremenko B.V., Zurnadzhy V.I., Efremenko V.G. Primary carboboride in hybrid (C/B)multi-component cast irons: morphology, microhardness and elemental composition. *The 12th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron*. 9-12 November 2021, Muroran city in Hokkaido, Japan

37. Чабак Ю. Г., Федун В. І., Зурнаджи В. І., Єфременко В. Г. Про використання металокерамічних твердих сплавів в якості катода при імпульсно-плазмовому нанесенні трибологічних покриттів. *Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 7* : матеріали Міжнародної науково-технічної конференції, 30 листопада – 2 грудня 2017 р. Київ.

38. Чабак Ю. Г., Федун В. І., Пастухова Т. В., Єфременко В. Г. Умови формування плазмового покриття при імпульсному розряді. *Нові сталі та сплави і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів* : матеріали Міжнародної наукової конференції, 08-10 жовтня 2019 р.. Запоріжжя. С. 164.

39. Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Зурнаджи В. І., Федун В. І., Єфременко В. Г., Джеренова А. В., Цветкова О. В. Імпульсно-плазмове модифікування сірого чавуну. *Матеріали для роботи в екстремальних умовах-10* : матеріали Міжнародної науково-технічної конференції, 10-11 грудня, 2020 р. Київ. С. 164.

40. Chabak Yu. G., Efremenko B. V., Zurnadzhy V. I., Fedun V. I., Dzherenova A. V., Efremenko V. G. Effect of cathode material on pulse-plasma

coating structure and cracking behavior. *Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту* : матеріали 81-ї Міжнародної науково-практичної конференції, 22–23 квітня 2021 р. Дніпро. С. 243.

41. Chabak Yu. G., Golinskyi M. A., Zurnadzhy V. I., Efremenko B. V., Efremenko V. G. Modelling of crystallization of multi-component high-boron alloy. *Нові сталі та сплави і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів* : матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції, 08-09 листопада 2022 р. Запоріжжя. С. 141.

42. Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Федун В. И., Булавка А. А. Микроструктура и износостойкость стали 75Г, модифицированной плазменным импульсом. *Проблеми довговічності матеріалів, покриттів та конструкцій* : матеріали V-ої Міжнародної інтернет-конференції, 1 - 2 грудня 2017 р. Вінниця. С. 16.

43. Спосіб імпульсно-плазмової обробки металевої поверхні : патент 114678 Україна : С23С 14/22, С23С 14/34, С23С 14/56, С23С 4/06, H01J 37/317. № u 2016 02566 ; Єфременко В. Г., Чабак Ю. Г., Федун В. І., Єфременко Б. В., Волосенко І. А. заяв. 16.03.2016 ; опубл. 10.07.2017, Бюл. № 13. 3 с.

44. Спосіб поверхневої плазмової модифікації високолегованих чавунів : патент 114978 Україна : С21D 1/06, С21D 1/09, С21D 1/78, С21D 9/28. № a 2016 03504 ; Єфременко В. Г., Чабак Ю. Г., Федун В. І., Зурнаджі В. І., Білозерцева Н. М. заяв від 04.04.2016 ; опубл. 28.08.2017, Бюл. № 16. 4 с.

45. Спосіб комбінованої обробки металевої поверхні : патент 119082 Україна : С23С 14/48, С23С 4/10, С23С 4/134, С23С 14/56. № u 2017 05646 ; Чабак Ю. Г., Єфременко В. Г., Пастухова Т. В., Федун В. І., Зурнаджі В. І. заяв. від 07.06.2017 ; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8. 4 с.

46. Аксіальний електрод для імпульсно-плазмового нанесення покриття : патент 119011 Україна : H05H 1/34, H05H 1/54, С23С 16/513, С23С 16/515. № u 2017 10850 ; Чабак Ю. Г., Єфременко В. Г., Зурнаджі В. І., Федун В. І., Пастухова Т. В. заяв. від 06.11.2017; опубл. 10.04.2019, Бюл. № 7. 4 с.

47. Спосіб імпульсно-плазмової обробки металевої поверхні : патент 121045 Україна : С23С 16/513, С23С 16/515, H05H 1/34, С23С 16/32, В22F 9/14.

№ а 2017 10851 ; Єфременко В. Г.; Чабак Ю. Г.; Пастухова Т. В.; Федун В. І.; Зурнаджі В. І.; Єфременко Б. В. заяв. від 06.11.2017 ; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6. 4с.

48. Vasily Efremenko, Oleksandr Cheiliakh, Oleksandr Azarkhov, Bohdan Efremenko, Yuliia Chabak, Vadym Zurnadzhy. State-of-the-art and innovative approaches in biomaterials and surface treatments for artificial implants. In Teaching and Subjects on Bio-Medical Engineering. Approaches and Experiences from the BIOART-project. Ed. by Peter Arras and David Luengo. Acco cv, Leuven (Belgium), 2021, pp. 301-342.

49. Єфременко Б. В., Білик О. Г., Єфременко В. Г., Чабак Ю. Г., Чігарьов В. В. Структуроутворення в Fe-Cr-Ni-C покриттях, призначених для експлуатації в умовах абразивного та абразивно-ерозійного зношування. Монографія. Маріуполь: ПДТУ. 2020. 235 с. ISBN 978-966-604-241-8