

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Приазовський державний технічний університет»

**МОДИФІКАЦІЯ СТРУКТУРИ
ВИСОКОЛЕГОВАНИХ ЧАВУНІВ ТА
НАНЕСЕННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ
ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИМИ
ДЖЕРЕЛАМИ ЕНЕРГІЇ**

Монографія

Луцьк
Вежа-Друк
2024

УДК 669.13(02)

М 77

Рекомендовано вченою радою
ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет»
(протокол № 9 від 28.03.2024 р.)

Видання монографії фінансовано Міністерство освіти і науки України в
рамках держбюджетної НДР № 0112U000325

Рецензенти:

Кухар В. В. – проректор з науково-дослідної роботи Технічного університету «Метінвест Політехніка», д-р техн. наук, професор;

Тростянчин А. М. – професор кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів Національного університету «Львівська політехніка», д-р техн. наук, доцент;

Щетинін С. В. – професор кафедри зварювання та споріднених технологій ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», д-р техн. наук, професор.

Модифікація структури високолегованих чавунів та нанесення захисних покриттів висококонцентрованими джерелами енергії :
М 77 монографія / Ю. Г. Чабак, В. Г. Єфременко, В. І. Зурнаджи, Б. В. Єфременко. – Луцьк : Вежа-Друк, 2024. – 284 с.

ISBN 978-966-940-573-9

В монографії 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 застосуванням зміцнювальних обробок з використанням концентрованих джерел енергії, що має важливе значення для підприємств різних галузей промисловості України. Монографія може представляти інтерес для наукових співробітників та інженерних працівників, що спеціалізуються в області металознавства та термічної обробки металів.

УДК 669.13(02)

© Чабак Ю. Г. , 2024
Єфременко В. Г. , 2024
Зурнаджи В. І. , 2024
Єфременко Б. В. , 2024
© ДВНЗ «ПДТУ», 2024

ISBN 978-966-940-573-9

Зміст

Вступ	7
1 Сучасні методи поверхневої термічної обробки легованих чавунів та сталей ледебуритного класу	9
2 Матеріали та методи досліджень	33
2.1 Матеріали досліджень	33
2.2 Методика досліджень	33
2.3 Обладнання для зміцнювальної обробки поверхні	38
2.3.1 Конструкція та принцип роботи плазмотрону непрямої дії.....	38
2.3.2 Конструкція та принцип роботи електро-термічного аксіального плазмового прискорвача.....	40
2.3.3 Обладнання для лазерної обробки.....	41
2.4 Математичні та комп'ютерно-інтегровані методи	42
3 Поверхнєве модифікування легованих чавунів сталим плазмовим струменем	47
3.1 Математична модель нагріву поверхні плазмовим струменем	47
3.2 Модифікування високохромистого чавуну плазмовим струменем в залежності від типу вихідної структури	51
3.2.1 Вплив режиму ПО на структурно-фазовий стан та мікротвердість чавуну 270X15Г2НМФТ	51
3.2.1.1 Плазмова обробка чавуну в литому стані ...	55
3.2.1.2 Плазмова обробка чавуну в стані «НВ».....	58
3.2.1.3 Плазмова обробка чавуну в стані «ВВ».....	68

3.2.1.4	Вплив пост-термообробки на структуру оплавленого шару чавуну....	68
3.2.1.5	Аналіз впливу ПО на твердість високохромистого чавуну.....	69
3.2.2	Абразивна зносостійкість чавуну 270X15Г2НМФТ, підданого плазмовій обробці	73
3.3	Плазмова обробка чавунів зі сфероїдальними карбідами ванадію	76
3.4	Плазмове модифікування Cr-V-B-Si сталей ледебуритного класу	96
3.4.1	Структура литої сталі 170X14Г3С3Н1ФР1	96
3.4.2	Структура литої сталі 160X11Г6С2ФМР...	98
3.4.3	Структура литої сталі 160X9Г9С3МР	100
3.4.4	Вплив гартування на мікроструктуру та твердість сталей	100
3.4.5	Вплив плазмової обробки на мікроструктуру, твердість та абразивну зносостійкість ледебуритних сталей	103
4	Застосування імпульсно-плазмової обробки для модифікації сталевих та чавунних поверхонь.....	111
4.1	Моделювання нагріву металевої поверхні плазмовим імпульсом, генерованим в електротермічному аксіальному плазмовому генераторі ...	111
4.2	Зміна мікроструктури та властивостей сталевих та чавунних поверхонь імпульсно-плазмовим модифікуванням	119
4.2.1	Модифікування поверхні сталі 75Г.....	119
4.2.2	Імпульсно-плазмове модифікування поверхні сірого чавуну	125
4.2.3	Імпульсно-плазмове модифікування поверхні високохромистого чавуну	130

4.2.4 Трибологічні характеристики сплавів після імпульсно-плазмового модифікування поверхні.....	137
5 Застосування імпульсно-плазмової обробки для нанесення зносостійких чавуноподібних покриттів «матриця+карбіди»	143
5.1 Модель формування імпульсного-плазмового покриття з використанням ЕАПП.....	143
5.2 Нанесення зносостійких покриттів композитного типу з використанням монолітних катодів, виготовлених із легованого чавуну та сталей ледебуритного класу	156
5.2.1 Покриття, отримане з використанням чавунного катоду 230Х28ГЗ	156
5.2.2 Покриття, отримане з використанням сталі ледебуритного класу Р18.....	166
5.2.3 Нанесення шаруватих покриттів з використанням монолітних катодів.....	172
5.2.3.1 Двошарове покриття.....	172
5.2.3.2 Багатошарове покриття.....	175
5.2.4 Зносостійкість моно- та багатошарових покриттів.....	187
5.3 Нанесення зносостійких покриттів з використанням катодів композитної будови.....	202
5.3.1 Структура і фазовий хімічний склад імпульсно-плазмового покриття, отриманого з використанням твердосплавного катоду.....	203
5.3.2 Механізм утворення, мікроструктура та трибологічні властивості композиту «карбід WC + бронза», синтезованого на чавунній поверхні ІПО.....	210

5.3.3 Конструкція катоду, особливості мікро- структури та трибологічні властивості композитного покриття «карбіди WC/TiC + мартенситна матриця».....	226
5.4 Комплексне модифікування поверхні сірого ча- вуну послідовним імпульсно-плазмовим нане- сенням покриття та лазерним оплавленням.....	242
5.5 Технологічні схеми та параметри процесів пове- рхневої та об'ємно-поверхневої зміцнювальної обробки.....	250
Перелік джерел посилання	260

ВСТУП

Підвищення комплексу експлуатаційних властивостей білих легованих чавунів, які широко використовуються в різних сферах промисловості в якості матеріалу триботехнічного призначення, що має високий опір абразивному, абразивно-корозійному та ерозійному зношуванню являється актуальним питання сучасних досліджень. 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.

В розділі 1 представлений огляд літературних джерел використання сучасних методів поверхневої термічної обробки легованих чавунів в якості зміцнювальних обробок. В розділі 2 описані використані методи досліджень та відповідне експериментальне обладнання. В розділі 3 представлено результати дослідження зміни мікроструктури поверхневих шарів та комплексу механічних властивостей в легованих чавунах та сталях ледебуритного класу під дією сталого плазмового струменю. Розділ 4 присвячений дослідження модифікації поверхневих шарів в результаті

використання імпульсно-плазмової обробки, спрямованої для підвищення трибологічних характеристик досліджених сплавів. Розділ 5 висвітлює результати розробки технології нанесення захисних покриттів з використанням імпульсної плазми, а також дослідження зносостійкості отриманих покриттів.

Автори висловлюють вдячність рецензентам - доктору техн. наук, професору Кухару В.В. (Технічний університет «Метінвест Політехніка»), доктору техн. наук, доценту Тросянчину А.М. (Національний університет «Львівська політехніка») і доктору техн. наук, професору Щетініну С.В. (ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет») за цінні зауваження щодо змісту книги.

Автори сподіваються, що результати досліджень, представлених в даній монографії, можуть представляти інтерес для наукових співробітників та інженерних працівників, що спеціалізуються в області металознавства та термічної обробки металів, а також можуть бути корисними в навчальному процесі при підготовці студентів за спеціальністю «Матеріалознавство».

1 СУЧАСНІ МЕТОДИ ПОВЕРХНЕВОЇ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ЛЕГОВАНИХ ЧАВУНІВ ТА СТАЛЕЙ ЛЕДЕБУРИТНОГО КЛАСУ

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» [4]. На даний час не досягнуто одностайної думки щодо оптимальної температури дестабілізації ВХЧ: діапазон її рекомендованих значень коливається від 800 °C до 1180 °C [3]-[7]. Більш низька температура дестабілізуючої витримки (800-1000 °C) забезпечує переважно мартенситну структуру сплавів та отримання підвищеної твердості (60-68 HRC) та зносостійкості. Більш висока температура дестабілізації (> 1000 °C) 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, що неминуче призводить до утворення тріщин і оплавлення кромek. 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 висококонцентрованих 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 MeV на мікроструктуру і механічні властивості сірого, половинчастого і білого чавунів [21]. При такій обробці спостерігається короткочасне підвищення температури зразків до 900-1000 °C 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 хромонікелевого 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-термічній обробці електронами високої енергії обумовлена частковим розчиненням графіту і карбіду 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 карбіду в γ -фазі. При подальшому швидкому охолодженні не відбувається формування рівноважного складного карбіду, оскільки це вимагає певного часу для протікання дифузійних процесів. В результаті утворюються більш дрібні виділення метастабільного карбіду. 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 карбід, 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, тощо). Серед газових лазерів для ЛО найбільш поширеними є CO_2 -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 $10^8 - 10^9 \text{ Вт/м}^2$) і, в зв'язку з цим, малою тривалістю впливу променя на метал. Швидкість нагріву досягає $10^6 - 10^7 \text{ }^\circ\text{K/с}$, глибина теплового впливу зазвичай не перевищує 0,7 - 0,8 мм; діаметр плями від лазерного променя на оброблюваній 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 % Мn; 0,4 % Si; 0,5 % Cr; 0,05 % Ti; 0,5 % Мо; 0,2 % Ni; < 0,12 % S; 0,3 % Р [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 $A_{\text{зал}}$. Перетворення « $A_{\text{зал}} \rightarrow$ Мартенсит» при зношуванні фіксували проведенням рентгеноструктурних досліджень до та після випробувань.

Відомо застосування безперервного випромінювання CO_2 -лазера для поверхневої обробки високохромистого зносостійкого чавуну Х16НМФТЛ [27]. Встановлено, що

зміцнення цього чавуну при ЛО досягається за рахунок виділення з матриці дисперсних карбідів $(Cr, Fe)_7C_3$. При цьому мікротвердість матриці з карбідами $(Cr, Fe)_7C_3$, TiC , Mo_2C досягає 1090 HV. Для запобігання утворенню тріщин на поверхні виробів перед лазерною обробкою необхідно проводити попередній нагрів чавуну до 400 °C 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 Х16НМФТЛ, 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 унеможливорює застосування ЛО для масивних чавунних виробів.

Незважаючи на переваги описаних вище технологій, найбільшого поширення набуло зміцнення чавунних деталей плазовим струменем [32]. Плазова 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 плазового оплавлення на мікроструктуру, твердість і наявність дефектів в поверхневих шарах сірого чавуну. Зразки попередньо підігрівали в камерній печі до температур 300 - 700 °C, після чого їх піддавали обробці плазовою дугою. Встановлено, що отримання шарів без тріщин можливо при попередньому підігріві понад 350 °C. Твердість на поверхні вибілених зразків становила 600 - 700 HV; при підігріві до 400 °C 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 тетрагонального 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 прокату 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, ніж 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 зросла: 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 коливається 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.

Одним з різновидів плазмового зміцнення є імпульсна плазмова обробка (ІПО). 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 ($\sim 10^6$ К/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 К/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 експлуатаційних 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.

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

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 $(2 - 20) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, середня питома потужність – $\sim 10 \text{ МВт/см}^2$ 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 карбіду 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 $5 \cdot 10^6 \text{ см/с}$, 2 еВ і $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, відповідно. Щільність енергії в плазмовому імпульсі складає 13-18 Дж/см².

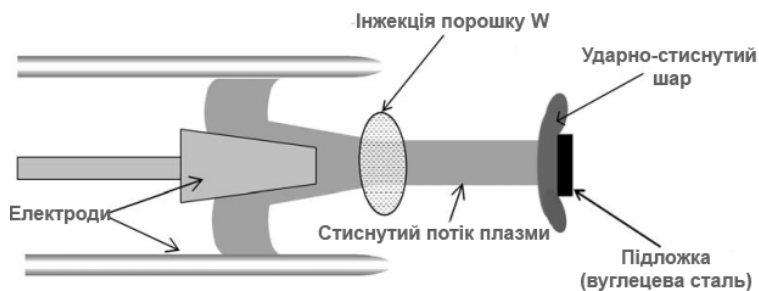


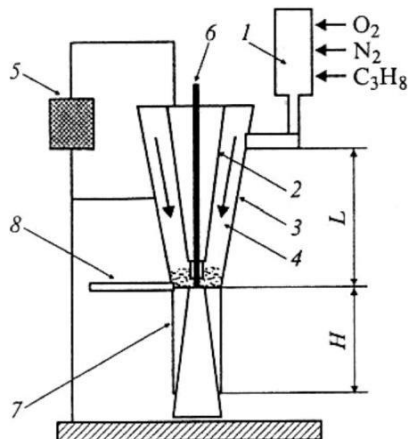
Рисунок 1.1 – Схема магніто-плазмового компресора [63]

У роботі польських вчених [64] описано пристрій для ІПО з концентрично розташованими електродами. Генерований електричним розрядом плазмовий імпульс має щільність енергії $10^4 - 10^5 \text{ Дж/м}^2$, що дозволяє використовувати його для імпульсної плазмової імплантації (pulse implantation doping) оброблюваної поверхні.

В ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України розроблена імпульсно-плазмова технологія модифікування поверхні твердо-сплавних і сталевих виробів [65] - [69]. Внаслідок високих швидкостей нагріву і охолодження при IPO 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 мікро-секундної 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. Стационарне детонаційне згоряння горючих газів переходить в нестационарне, 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).



(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

Рисунок 1.2 – Схема імпульсно-плазмового генератора з електромагнітним принципом введення додаткової енергії [70]

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 $(1 - 7) \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$, 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 ізольовано [65].

В роботі [71] представлено результати дослідження впливу ПІО 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).

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) 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].

ІПО 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. ІПО 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 ІПО, 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 ІПО виникли фази Fe_7Mo_6 і $FeMo$. Таким чином, використовуючи плазмотрон з еродуючим електродом з Mo, можна легувати приповерхневі 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 ІПО на зразках технічного титану BT1-0 і його сплавів BT6, BT23 і BT22. ІПО чистого титану в режимі плавлення шістьма імпульсами питомою потужністю ~ 1 МВт/см² привела до формування нітридних і карбідних фаз (σ -TiN, ϵ_1 -

Ti₂N, ε₃-Ti₃N і TiC), а також до утворення твердого розчину азоту в α-Ti. Внаслідок обробки імпульсною плазмою, що містить молибден відбулась імплантація молибдену і нітриду молибдену Mo₂N в поверхню титану, причому молибден (β-стабілізатор) не розчинився в титані, а залишився у вигляді окремих включень. В роботі [77] було зроблено припущення, що сполуки молибдену 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 (WC % + 20 % 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 W₆Co₆C, W₃Co₃C і нерівноважних карбідів W₂C, WC_{1-x}, W₆C_{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, Cr+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.

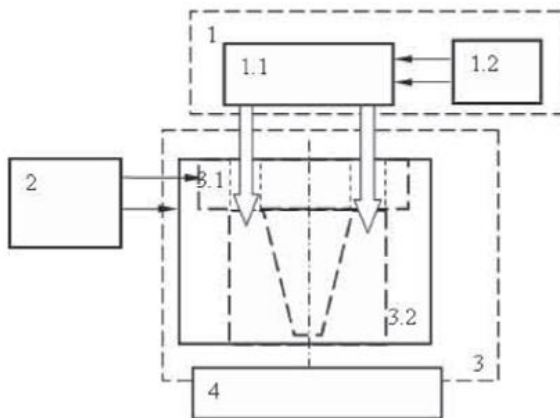
Експерименти по модифікації товстих покриттів (0,3-1,0 мм) Ti64 і Co-32Ni-21Cr-8AL-0,5Y імпульсними плазмовими потоками показують, що імпульсна плазмова обробка дозволяє істотно зменшити розмір зерна, пористість покриття поверхневого шару і шорсткість, що призводить до збільшення їх терміну служби.

У статті [78] описано пристрій для IPO 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 пришвидшення 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.

Альтернативним підходом для IPO 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 мкс - 6 мкс; енергія іонів – до 2 кеВ; щільність плазми – $(2 - 20) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; 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. Тюріним та ін. [81], [82] застосована детонаційна технологія для імпульсно-плазмового осадження композиту WC-Co-Cr на поверхню корозійностійкої сталі та покриття ZrB_2 – $MoSi_2$ на вуглець/вуглецевий композит. Rosinski та ін. [83] створили композити W/Cu за допомогою низькотемпературного імпульсно-плазмового спікання.



- (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

Рисунок 1.3 – Структурна схема імпульсно-плазмової установки

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 роботі.

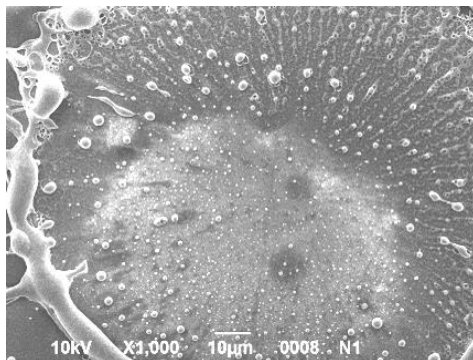


Рисунок 1.4 – Наночастки заліза, отримані за допомогою ЕАПП [85]

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 ледебуритного 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.

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 («Baincut L Plus» Chennai Metco), після чого шліфували для отримання зразків потрібної форми.

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 Ceiss), «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.

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	-	11,9	-	-
170X14ГЗС3Н1ФР1	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
160X9Г9С3МР	1,60	8,40	2,67	9,43	-	0,58	-	-	0,59 В
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	-	-	-	-	-	0,012S/ 0,015P
P18	0,80			3,9	-	-	-	-	17,9W

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 Cu-K α та Fe-K α випромінюваннях. Кількість залишкового аустеніту розраховували за формулою [86]:

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

де G – коефіцієнт, що відповідає різним комбінаціям піків [87];

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 [86]:

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

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 [88]:

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

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:

– 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 ременного редуктора. Абразив (електрокорунд, діаметр часток – 0,3 мм - 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 Н - 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;

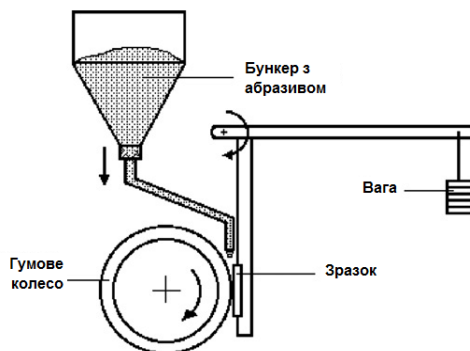


Рисунок 2.1 – Схема випробувань на абразивне зношування за схемою «Three-Body-Abrasion»

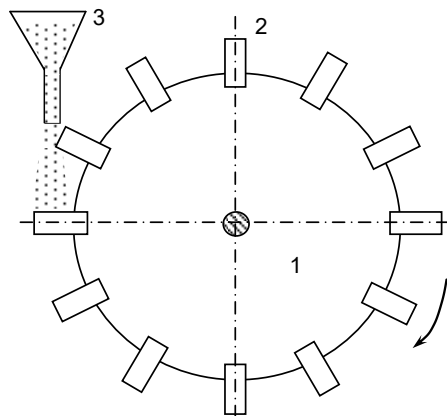
– адгезійне зношування при сухому терті. Випробування на адгезійне зношування проводили за схемою «Ball-

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 колу 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.

– 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 10 x 10 x 25 мм, які закріплювали в диск. Швидкість обертання диска становила 3200 c^{-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 втраченою масою, віднесеною 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

$E = Z_{ет}/Z_{зр}$, де $Z_{ет}$, $Z_{зр}$ – знос еталонного і випробуваного зразків, відповідно. В якості еталону використовували сплав SCI-VMn, який є типовим представником SCI-чавунів [89]. Зразки еталонного сплаву були гартовані у воді від 1100 °С.



1 – диск, 2 – зразок, 3 – бункер з піском

Рисунок 2.2 – Схема установки для випробувань на ерозійне зношування з обертовим колесом

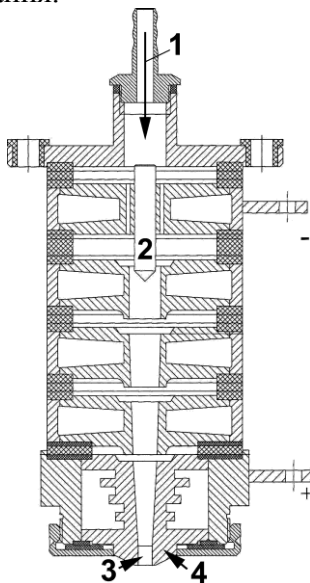
2.3 Обладнання для зміцнювальної обробки поверхні

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).

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 плазмотрону газовий потік стискається, внаслідок чого в

ньому підвищується температура, сягаючи 15000 К - 20000 К [32]. Розігрітий плазмовий струмінь виходить із сопла і потрапляє на мішень, що знаходиться під плазмотроном, приводячи до її нагріву. Ступінь та швидкість нагріву залежать від тепловкладення, яке визначається тепловою потужністю струменя, його геометричними розмірами та швидкістю сканування.



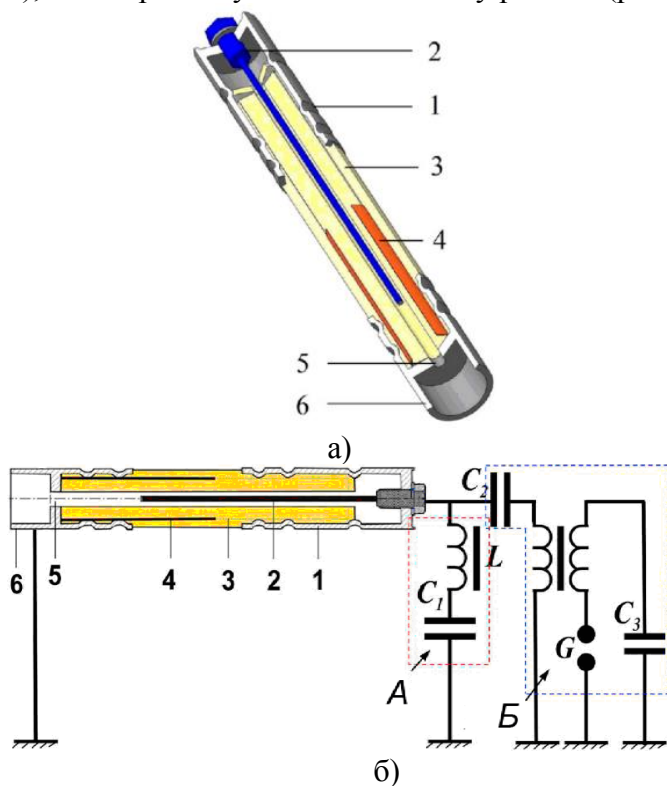
1-центральный отвір, 2 - катод, 3 - мідний анод, 4 - система охолодження водою

Рисунок 2.3 – Схема плазмоторону непрямої дії, використаного в даній роботі

Плазмову обробку сталим 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 В - 300 В, робоча напруга – 55 В - 60 В, потужність – 30 кВт - 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).



1 - металева втулка, 2 - змінний стрижневий електрод, 3 - корпус прискорювача, 4 - діелектричний матеріал, 5 - вихідний отвір, 6 - металева втулка

Рисунок 2.4 – Конструкція корпусу електротермічного аксіального плазмового прискорювача (а) і електрична схема його живлення (б)

Прискорювач складається з розрядної камери у вигляді трубчастого розрядника РТФ-6-0,5/10У1 (рис. 2.4, а), під'єднаного до електричної схеми живлення (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 (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 запасається – 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 ПЮ визначали за допомогою термопари, привареної до поверхні зразку.

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 роботі використано планування повного факторного експерименту (ПФЕ) 3^2 . При реалізації ПФЕ цього типу отримують регресійну модель четвертого ступеню виду [90]:

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

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. План ПФЕ 3^2 відповідає вимогам симетричності, нормування, ортогональності і ротатабельності [133]. Повне факторне планування передбачає кодування факторів, тобто перехід від їх натурального масштабу до кодованого. Оскільки рівні факторів є рівновіддаленими, то для їх кодового позначення застосували коефіцієнти ортогональних поліномів Чебишева (табл. 2.2) [90]. З урахуванням кодованих факторів матриця ПФЕ 3^2 має вигляд, представлений у таблиці 2.3.

Після кодування рівняння (2.4) набуває вигляду [90]:

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

де a_0, a_1-a_8 – коефіцієнти;

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

Таблиця 2.2 – Коефіцієнти ортогональних поліномів Чебишева, що відповідають головним ефектам незалежних факторів

Фактори (число рівнів)	Рівні (номінальні значення фактору)	Кодовані коефіцієнти			Формули переходу від номінальних значень факторів (X_i) до кодованих (Z_i)
		рівня фактору (F_i)	лінійний (X_i)	квадратичний (Z_i)	
$F_i(3)$	нижній (f_{i1})	0	-1	1	$X_i = (f_{i2} - \Delta) / \Delta$ $Z_i = 3(X_i^2 - 2/3)$ $\Delta = f_{i2} - f_{i1} $ (або f_{i3})
	середній (f_{i2})	1	0	-2	
	верхній (f_{i3})	2	1	1	

Таблиця 2.3 – Матриця ПФЕ 3^2 в кодованому масштабі

№з/п	F_1	F_2	X_0	X_1	X_2	X_1X_2	Z_1	Z_2	Z_1Z_2	X_1Z_2	X_2Z_1
1	0	0	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
2	1	0	1	0	-1	0	-2	1	-2	0	2
3	2	0	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1
4	0	1	1	-1	0	0	1	-2	-2	2	0
5	1	1	1	0	0	0	-2	-2	4	0	0
6	2	1	1	1	0	0	1	-2	-2	-2	0
7	0	2	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1
8	1	2	1	0	1	0	-2	1	-2	0	-2
9	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Значення коефіцієнтів рівняння (2.5) розраховували як [90]:

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

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 [91]:

$$\Delta_{b_i} = t_{\alpha; f_1} S_{b_i}, \tag{2.7}$$

де t – критерій Ст'юдента, взятий в залежності від рівня значимості (α) і числа ступенів свободи (f_1) при визначенні дисперсії досліду i ;

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

Коефіцієнт вважали статистично значимим, коли виконувалась умова:

$$|b_i| \geq \Delta_{b_i}, \tag{2.8}$$

Середньоквадратичну похибку в визначенні коефіцієнтів регресії рівняння (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 [90]:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{g=1}^{n_0} (y_{og} - \bar{y}_0)^2}{f_1}, \quad (2.10)$$

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

y_0 – 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 [90]:

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

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 рівнянню 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 [90]:

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

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)»).

3 ПОВЕРХНЕВЕ МОДИФІКУВАННЯ ЛЕГОВАНИХ ЧАВУНІВ СТАЛИМ ПЛАЗМОВИМ СТРУМЕНЕМ

В даному розділі представлено результати дослідження впливу поверхневої обробки сталим 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 прямі 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 [92]:

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

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 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):

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

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:

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

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; $S_G = S_q \cup S_\alpha \cup S_\beta \cup S_T$; $T = T(xj, t)$ – 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

плазмоторону. 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 А - 250 А. Ці режими забезпечують нагрів поверхні до ~ 800 °С - 900 °С (режим № 1), ~ 1000 °С - 1200 °С (режим № 2), ~ 1300 °С - 1400 °С (режим № 3), ~ 1500 °С - 1550 °С (режим № 4).

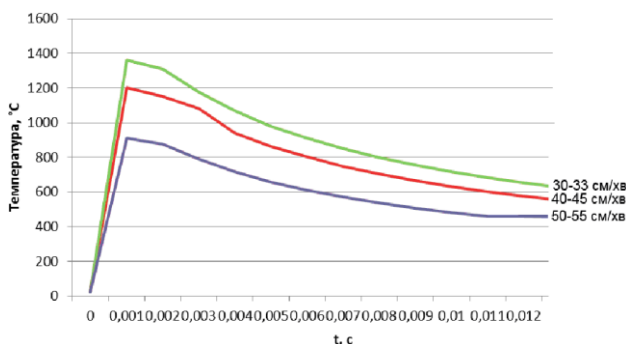
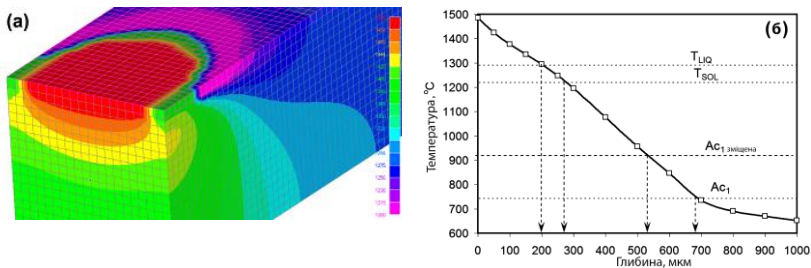


Рисунок 3.1 – Зміна температури поверхні високохромистого чавуну по вісі «плями» при різних швидкостях переміщення плазмового струменю

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).

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 мкм - 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.



(а) температурне поле, (б) розподіл температури по глибині зразку

Рисунок 3.2 – Результати FEM-моделювання нагріву високохромистого чавуну плазмовим струменем

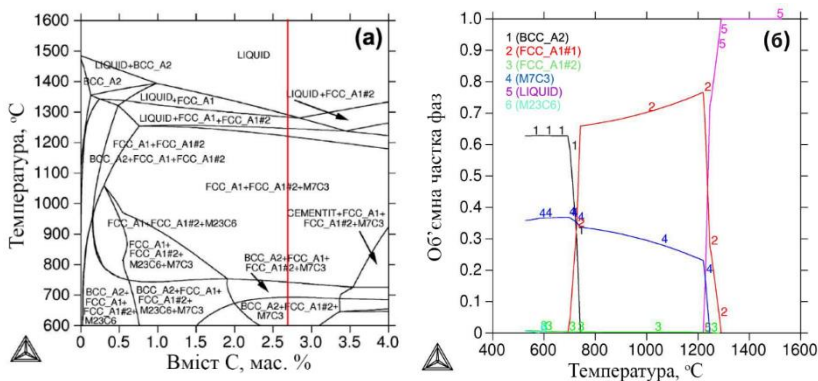
3.2 Модифікування високохромистого чавуну плазмовим струменем в залежності від типу вихідної структури

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 [93]; зносостійкість підвищують дестабілізуючим гартуванням, що формує мартенситну або мартенсито-аустенітну матрицю з дисперсними вторинними карбідами (ВК) [94]. 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 (табл. 2.1) у вигляді зразків розміром 5 мм × 10 мм × 25 мм, підданих термічній обробці відповідно до стандартної процедури гартування високохромистих чавунів (витримка при 950 °С протягом 2,5 год з охолодженням у маслі) [94]. Структуроутворення у 270X15Г2НМФТ аналізували за допомогою термодинамічного моделювання в програмі «Thermo-Calc». Як випливає з 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 $M_{23}C_6$.



(а) фазова діаграма системи М–С (де М – легуючі елементи в складі 270X15Г2НМФТ); (б) послідовність кристалізації чавуну 270X15Г2НМФТ (вертикальна лінія на (а) відповідає вмісту вуглецю в дослідженому чавуні)

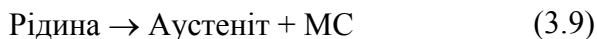
Рисунок 3.3 – Процес структуроутворення у чавуні 270X15Г2НМФТ («Thermo-Calc»)

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 %).

Таблиця 3.1 – Початкова температура кристалізації фаз (T_s) та їх рівноважний хімічний склад в чавуні 270X15Г2НМФТ (залишок - Fe)

Фаза	$T_s, ^\circ\text{C}$	Вміст, мас. %							
		C	Mn	Si	Cr	Mo	Ti	Ni	V
Аустеніт	1290	0,32	2,19	0,70	1,39	0,04	0,00	1,82	0,00
MC	1275	18,65	0,08	0,00	2,66	5,21	46,41	0,00	26,9
M_7C_3	1248	8,71	4,00	0,00	47,11	1,18	0,00	0,06	1,07
Ферит	743	0,01	0,69	0,86	0,90	0,05	0,00	0,73	0,01
$M_{23}C_6$	579	5,23	0,02	0,00	24,96	8,34	0,00	0,08	0,00

Згідно з рис. 3.3, а, першим з розплаву кристалізується аустеніт (у вигляді дендритів) при $1290\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $1275\text{ }^\circ\text{C}$, в структурі кристалізується карбід MC відповідно до реакції:



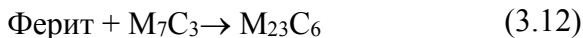
Кристалізація продовжується евтектичною реакцією при $1248\text{ }^\circ\text{C} - 1200\text{ }^\circ\text{C}$:



Твердофазні перетворення включають евтектоїдну реакцію при 743 °С:



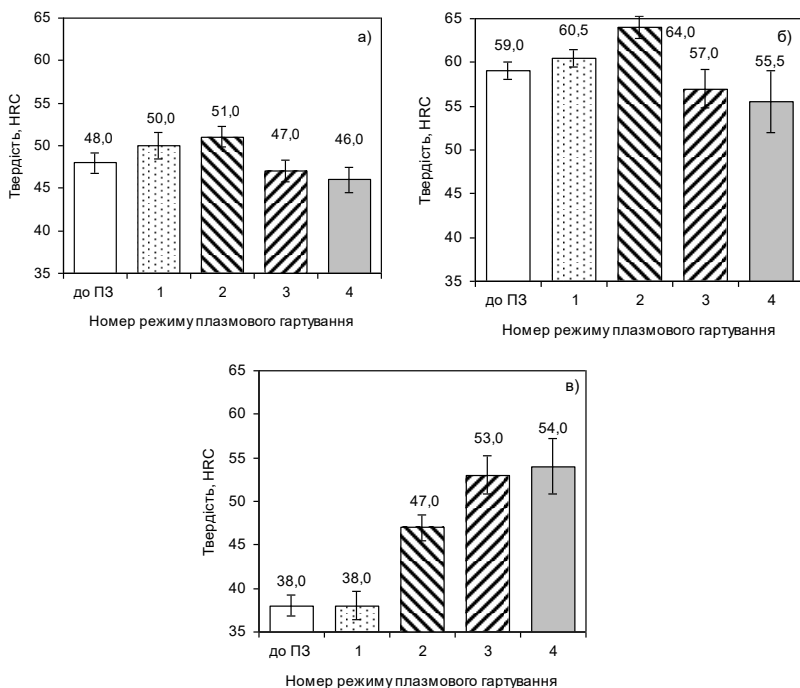
та перитектоїдну реакцію при 579 °С:



При кімнатній температурі термодинамічно рівноважна структура чавуну складається з: фериту (62,9 об.%), карбідів M_7C_3 (36,5 об.%), MC (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 [95], 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 твердість: «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.

Плазмова обробка по режимам № 1 та № 2 підвищила твердість зразків «НВ» до 60,5 HRC та 64 HRC, відповідно (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» (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.



(а) «Л», (б) «НВ», (в) «ВВ»

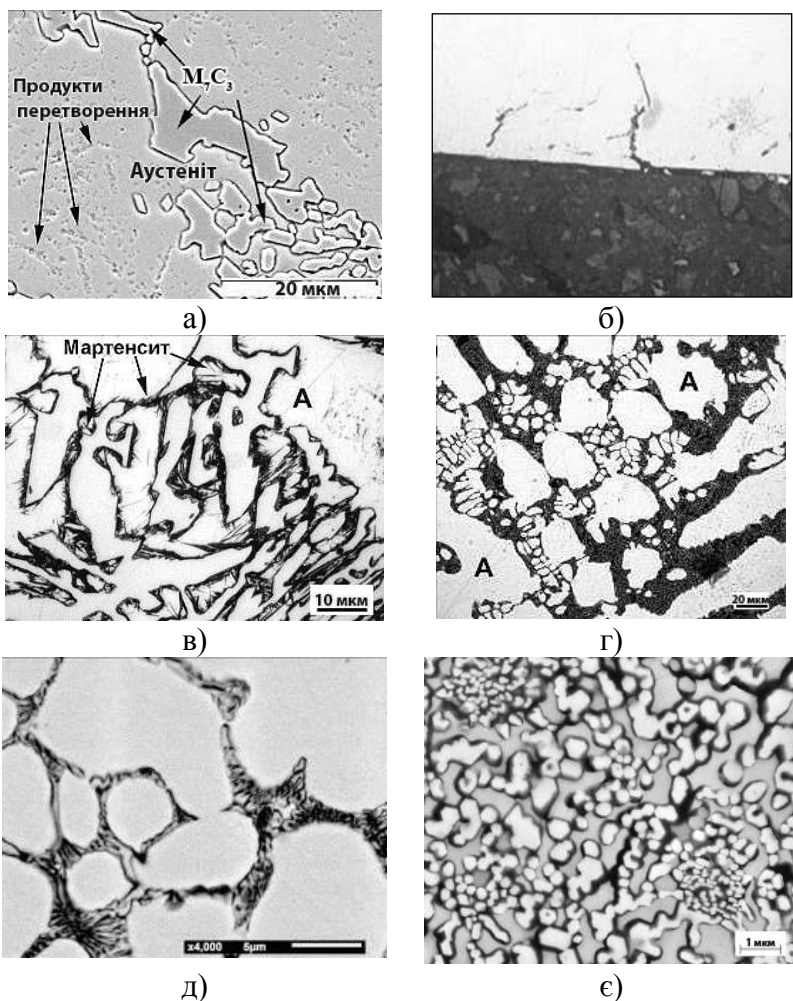
Рисунок 3.4 – Вплив ПО на твердість чавуну

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) [94]. Відстань між вісями вторинних дендритів становила $32,6 \pm 4,8$ мкм.

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).

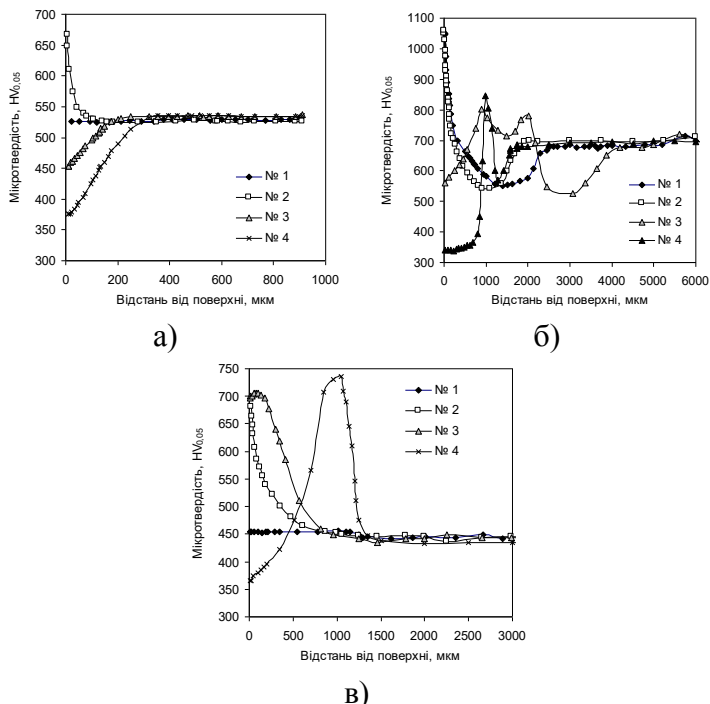


(а) вихідний стан, (б, в) після ПО за режимом № 1, (г-е) після ПО за режимом № 4

Рисунок 3.5 – Мікроструктура зразків «Л» [94]

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 мкм - 50 мкм в перерізі) дендритів вихідного аустеніту і дрібних (2 мкм - 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 мкм - 0,5 мкм в перерізі, в той час як в структурі основи розмір евтектичних карбідів сягав 5 мкм - 10 мкм (рис. 3.5, д). В більш глибоких шарах евтектична сітка змінюється великими ділянками евтектики, сформованої тонкими (0,2 мкм - 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 HV - 570 HV. ПО за режимом № 2 підвищила мікротвердість матриці до 640 HV - 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 повністю аустенітної матриці та частковим розчиненням карбідів хрому.

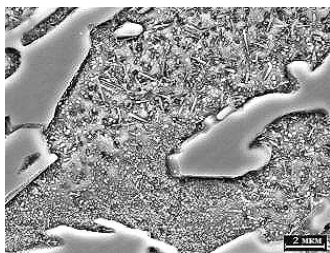


(а) «Л», (б) «НВ», (в) «ВВ»

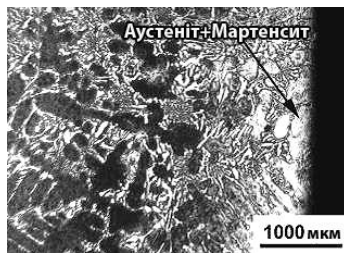
Рисунок 3.6 – Зміна мікротвердості металевої матриці по перетину зразків (біля кривих вказано номер режиму ПО)

3.2.1.2 Плазмова обробка чавуну в стані «НВ»

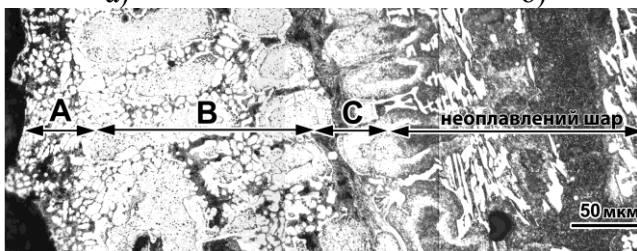
Вихідна структура зразків «НВ» складалась із евтектичних карбідів M_7C_3 та матриці «Мартенсит + Аустеніт», в якій були розподілені вторинні карбіди M_7C_3 та $M_{23}C_6$ (рис. 3.7, а, рис. 3.8). Плазмова обробка зразків «НВ» за режимами № 1 і № 2 викликала посилення розтравлюваності приповерхневого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



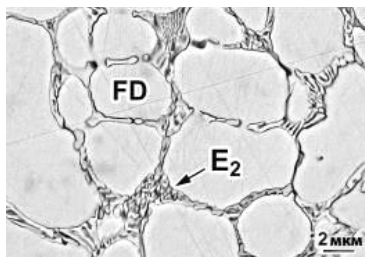
а)



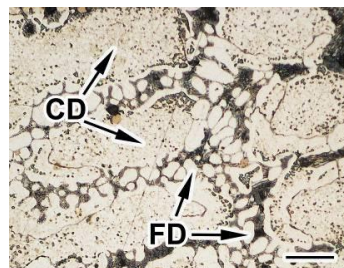
б)



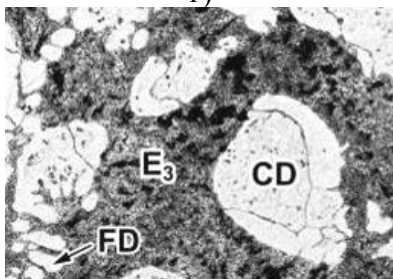
в)



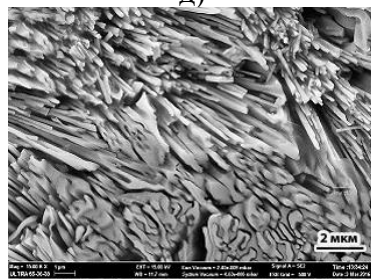
г)



д)



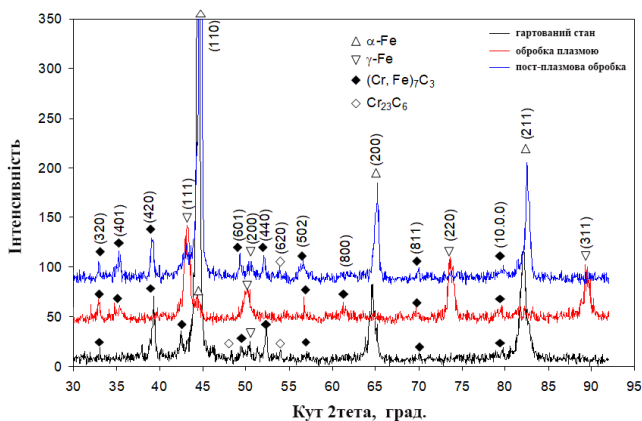
е)



ж)

(а) вихідний стан, (б) після ПО за режимами № 3, (в-ж) № 4 (FD – дрібні дендрити, CD – крупні дендрити)

Рис. 3.7. Мікроструктура зразків «НВ»



(а) вихідний стан, (б) плазмова обробка за режимом № 4; (в) ПО (№ 4) + гартування від 800 °С

Рисунок 3.8 – Дифрактограма чавуну 270Х15Г2НМФТ (зразки «НВ») ($\text{CuK}\alpha$)

В межах модифікованого шару мікротвердість була розподілена нерівномірно (рис. 3.6, б): в приповерхневому шарі шириною 30 мкм - 40 мкм вона сягала високих значень (1000 HV - 1080 HV), після чого знижувалась, сягаючи на певній глибині (800 мкм - 1100 мкм – режим № 1, 1200 мкм - 2200 мкм – режим № 2) до рівня 500 HV - 570 HV. Далі мікротвердість зростала до рівня, характерного для немодифікованої структури центральних шарів (650 HV - 720 HV). Після обробки за режимом № 3 біля самої поверхні (на глибину до 250 мкм) сформувався світлий шар з твердістю 550 HV - 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 мкм - 900 мкм. Зона підвищеної мікротвердості поширювалась на глибину до 2000 мкм, приблизно в її середній частині фіксувалась ділянка деякого зниження мікротвердості до 710 HV - 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 [96]. 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 $0,05$ мкм - $0,20$ мкм), які входять до новоутвореної карбідної евтектики E_2 . Відстань між вісями вторинних дендритів в шарі А складає $2,7 \text{ мкм} \pm 0,4 \text{ мкм}$, що приблизно в десять разів нижче у порівнянні з основою.

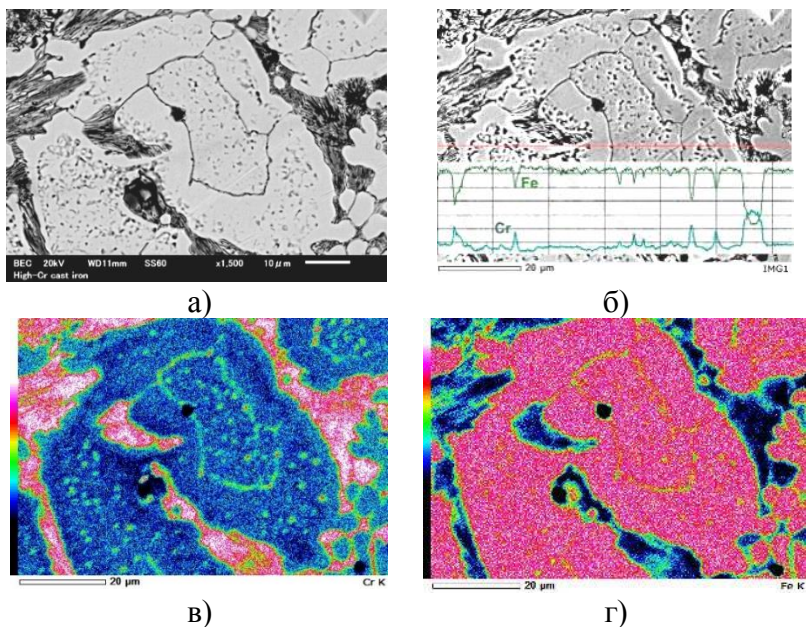
На відміну від шару А, шар В містить дендрити різного розміру. Крупні дендрити (помічені як CD – Coarse Dendrites – на рис. 3.7, д), мають таку саму відстань між вісями вторинних дендритів, як в основі чавуну. Крупні дендрити оточені дрібними дендритами ($5,3 \pm 0,9$ мкм). Для крупних дендритів характерна 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 ($0,12$ мкм - $0,25$ мкм у ширину) карбідною сіткою.

Шар С є граничним між розплавленою та не розплавленою зонами. Його особливістю є темні «масивні» ділянки евтектики E_3 (рис. 3.7, є), яка залягає між крупними дендритами. «Масивна» евтектика складається з дуже тонких ($0,05$ мкм - $0,10$ 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 ($318 \text{ HV} \pm 32 \text{ HV}$). 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 випливає 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 дулексної 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 EDS-«маппінг». BSE-дослідження (рис. 3.9, а) показало, що дендрити мають світліше забарвлення, ніж 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, ніж «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

впливає, 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.



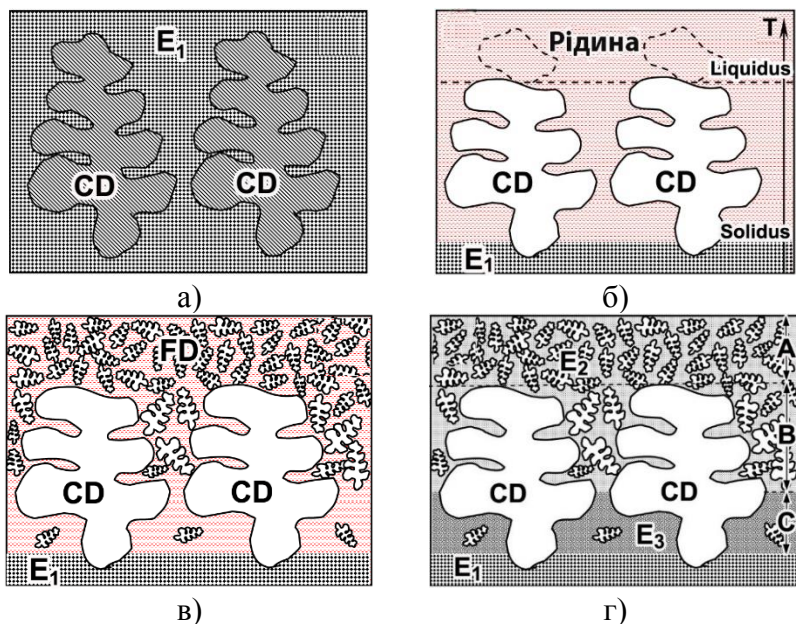
(а) BSE-зображення, (б) розподіл елементів вздовж лінії «мапінг», (в) розподіл хрому, (г) розподіл заліза

Рисунок 3.9 – Результати EDS-дослідження крупних дендритів в оплавленій зоні

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 [97]), 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».

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+ M_7C_3 » (E_1) (рис. 3.10, а).



(а) вихідний стан, (б) стадія плавлення, (в) стадія кристалізації дрібних дендритів, (г) стадія кристалізації евтектики E_2 та E_3
 Рисунок 3.10 – Схема структуроутворення у ВХЧ при плазмовому оплавленні (червоні та чорні/сірі кольори відповідають розплавленій та твердій фазам відповідно)

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 Е₁ (рис. 3.10, б). У шарах В та С (з температурою між «ліквідусом» та «солідусом») розплавилась тільки евтектика Е₁; 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 оплавились, зберігаючи вихідну мікроструктуру

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 [98], енергетичний бар'єр зародження критичного зародку (ΔG^*), та критичний радіус зародку (r^*) розраховуються як:

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

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 (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 (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 (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 пост-плазмового 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 C, Cr, Mn, Mo завдяки частковому розчиненню вторинних карбідів, показали більш високу мікротвердість (330 HV - 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 «Thermo-Calc» моделювання.

Переважаю 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 мкм - 500 мкм можна вважати плазмозагартованим. Його мікротвердість є вищою за мікротвердість основи гартованого 270X15Г2НМФТ завдяки подрібненню мартенситних кристалів [36]. На глибині близько 600 мкм - 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 мкм - 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 HV - 480 HV. ПО за режимом № 2 підвищило мікротвердість до 600 HV - 670 HV на глибину до 70 мкм (рис. 3.6, в). Ще більший ефект був отриманий після ПО за режимом № 3: мікротвердість модифікованого шару зросла до 680 HV - 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 чавуну

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 існують 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 (800 °С,

2 год, масло). 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 мкм - 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 HV - 400 HV до 650 HV - 750 HV. Підвищення температури витримки до 950 °С забезпечило додаткове збіднення аустеніту, про що свідчить зростання твердості до 780 HV - 820 HV; при цьому відбулося укрупнення вторинних карбідів (0,1 мкм - 0,6 мкм) відносно витримки при 800 °С (рис. 3.11, д, є).

3.2.1.5 Аналіз впливу ПО на твердість високохромистого чавуну

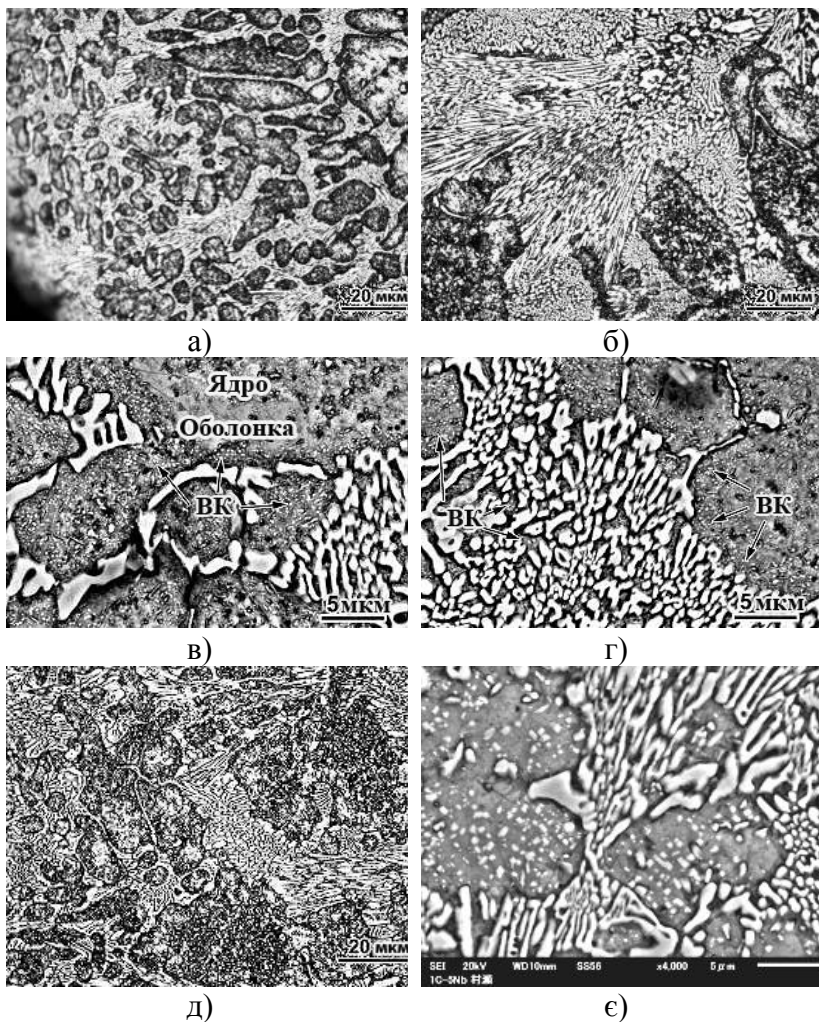
Представлені вище результати показують, що плазмова обробка справляє різний зміцнюючий ефект в залежності від вихідного мікроструктурного стану ВХЧ. Найменш ефективною для високохромистого чавуну є ПО в литому стані, тобто при вихідній мікроструктурі із великою кількістю первинного аустеніту, стабільного 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]. За 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 зворотного фазового перетворення при збільшенні швидкості нагріву. З цих причин ПО за режимами № 1 і № 2 практично не змінює мікроструктуру чавуну; приріст мікротвердості у поверхневому шарі до ~ 650 HV після режиму № 2 пояснюється зміцненням аустеніту внаслідок теплових деформацій при різких нагріванні/охолодженні.

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 подібненням мартенситних кристалів внаслідок різкого зменшення розміру критичного зародка аустеніту при великому ступені 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 плазмово-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.



(а-г) 800 °С, (д, е) 950 °С

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

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 зазнає 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 постобробці 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 подрібненню структурних складових чавунів.

3.2.2 Абразивна зносостійкість чавуну 270Х15Г2НМФТ, підданого плазмовій обробці

На рис. 3.12 представлені дані щодо абразивного зносу чавуну 270Х15Г2НМФТ 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.

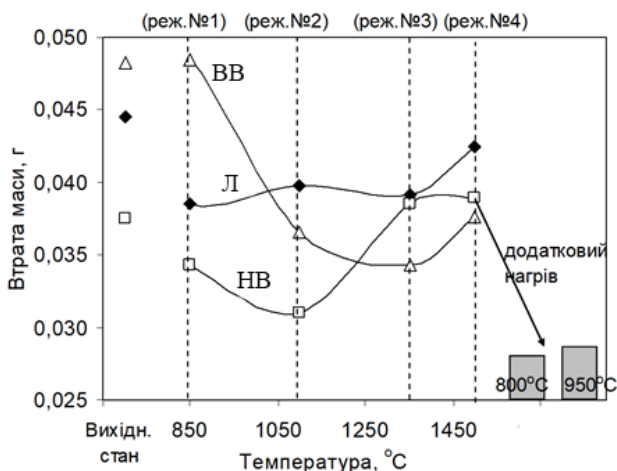


Рисунок 3.12 – Вплив температури нагрівання поверхні при плазмовій обробці на абразивний знос чавуну 270Х15Г2НМФТ

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 дрібноголчастого 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.

Високовідпущені 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, призводячи 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 HV - 2800 HV) карбіди V_xC_y , які мають кубічну решітку ізоморфну з решіткою аустеніту, що забезпечує їх міцне закріплення в матриці [99]. 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

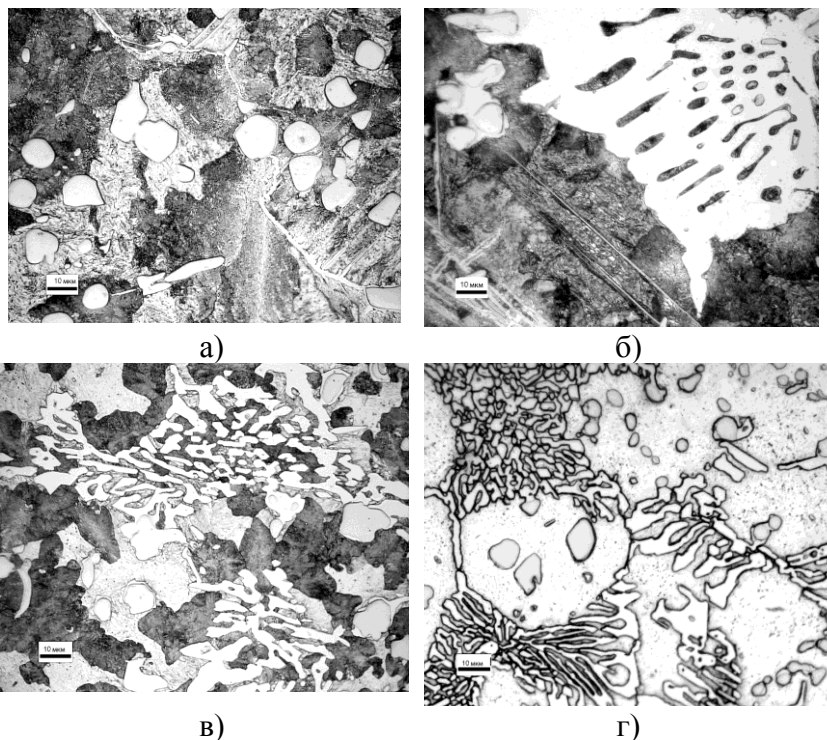
глобулярної або близькою до неї форми (в зарубіжній літературі такі чавуни отримали назву «Spheroidal Carbides Cast Irons» – SCI) [100] - [103]. Отримання глобулярних карбідів ванадію забезпечується модифікуванням чавуну рідкоземельними або лужноземельними металами [93], [94] в поєднанні з високою температурою розливки [95]. Завдяки меншій концентрації напружень навколо сфероїдизованих карбідних включень, SCI-чавуни мають підвищений опір абразивному та абразивно-ерозійному зношуванню [104] - [106], 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 стабільного аустеніту до мартенсито-аустенітної структури матриці, в якій аустеніт є метастабільним до деформаційного мартенситного перетворення при зношуванні [107]. 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 [108].

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 [109]. 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 рівно-віддалених 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 виплавляли в 25 кг індукційній печі і розливали в піщані форми. Перед розливанням розплав перегрівали до 1700 °C та обробляли Ni-Mg лігатурою для сфероїзації 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 станах. 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 матриця переважно складалась з перліту та невеликої кількості мартенситу; у цих чавунах також було виявлено вторинний цементит у вигляді сітки та відманштетових пластин (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 (рис. 3.13, б). Чавуни, леговані хромом, містили в литому стані (крім карбідів ванадію) евтектику «Аустеніт+ M_7C_3 » і матрицю, що складається або з перліту та аустеніту (при $\sim 4,50$ % Cr, рис. 3.13, в), або є повністю аустенітною (при $\sim 9,0$ % Cr, рис. 3.13, г). З підвищенням вмісту

ванадію та хрому в чавунах зростає об'ємна частка сфероїдальних карбідів та евтектичних карбідів M_7C_3 . 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.



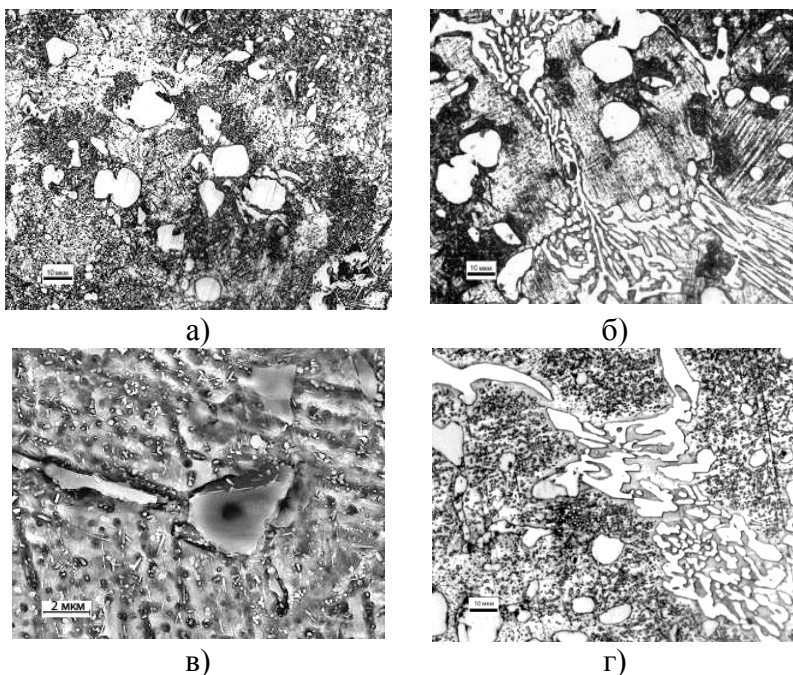
(a) SCI-1, (б) SCI-7, (в) SCI-5, (г) SCI-6

Рисунок 3.13 – Мікроструктура SCI-чавунів у литому стані

Об'ємне гартування суттєво змінило мікроструктурний стан і твердість усіх сплавів. Як випливає з [110], перетворення «перліт-аустеніт» протікає в експериментальних сплавах в інтервалі температур, нижня межа якого становить 710 °C – 730 °C, верхня межа – 780 °C – 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 хроммістних SCI-сплавів стало виділення дисперсних вторинних карбідів з аустеніту в процесі витримки при температурі гартування (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 HRC – 62 HRC (в чавунах з ~ 4,5 % Cr) і до 51 HRC – 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 $A_{\text{зал}}$ під впливом хрому [111].

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 плазмове обробка поверхні зразків (за режимом № 2), гартованих від 760 °C. В результаті ПО твердість чавунів без хрому зросла на 3 HRC – 6 HRC, а чавунів із 4,5 % Cr – на 3 HRC (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 (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. Для порівняння дослідили чавун SCI-9, підданий плазмовому гартуванню за режимом № 4 з наступною пост-плазмовою обробкою при 950 °C.



(а) SCI-1, (б, в) SCI-5, (г) після додаткової ПО SCI-5
Рисунок 3.14 – Мікроструктура SCI чавунів після гартування від 760 °С

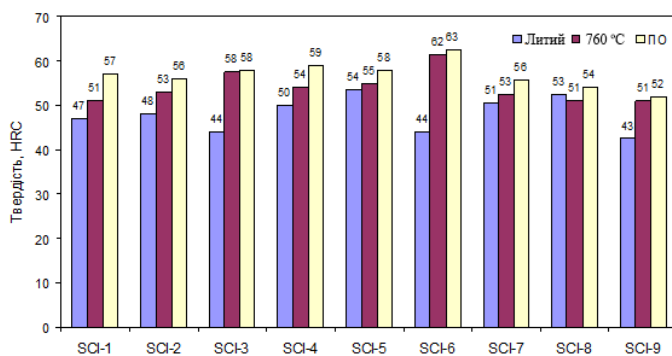


Рисунок 3.15 – Твердість дослідних SCI-чавунів в литому стані; після гартування при 760 °С; після плазмової обробки

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 мкм – 6 мкм; середній розмір аустенітних дендритів склав 20 – 70 мкм. Мікротвердість структурних компонентів становила: матриця – 490 HV – 560 HV (середнє знач. – 526 HV), евтектика «Аустеніт + M_7C_3 » – 882 HV – 1069 HV (середнє знач. – 961 HV), карбід VC – 2420 HV – 2550 HV (середнє знач. – 2423 HV).

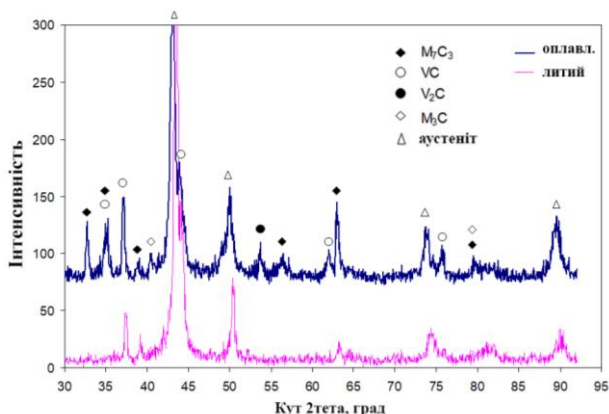


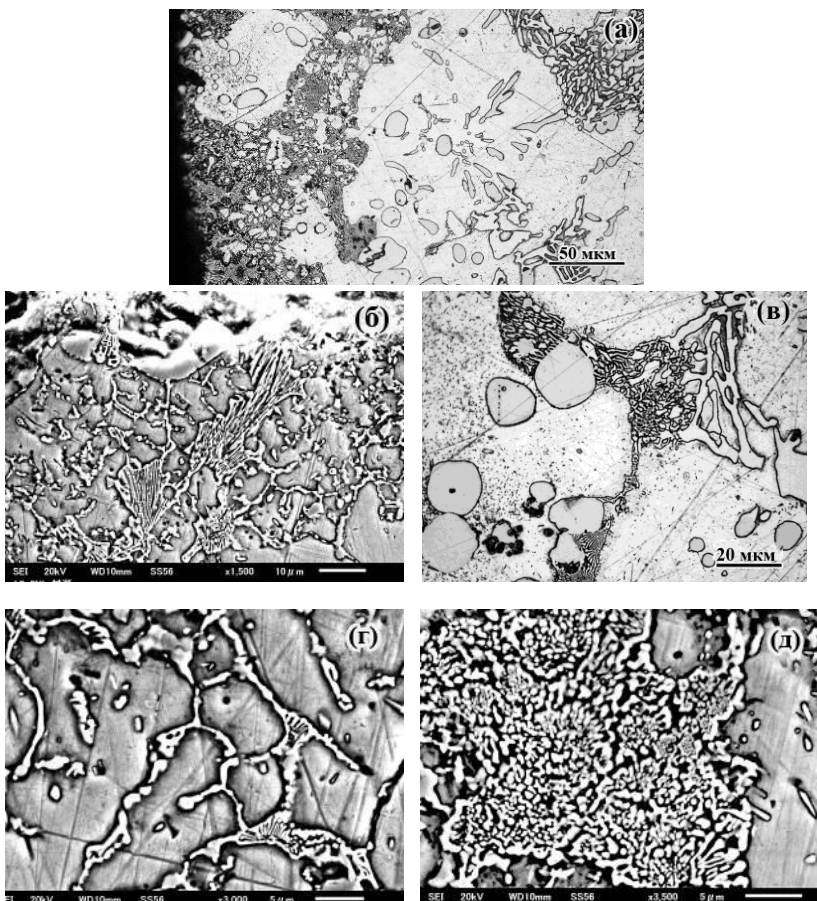
Рисунок 3.16 – Дифрактограми чавуну SCI-9 у литому стані та після ПО (№ 4) ($CuK\alpha$)

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 мкм – 10 мкм (рис. 3.17, б), утворені тонкими (0,1 мкм – 0,5 мкм) щільно розташованими волокнистими і пластинчастими карбідами (рис. 3.17, д). Ці колонії є з'єднані тонкою евтектичною сіткою (товщиною 0,3 мкм – 0,8 мкм) по границях дрібних дендритів перетином 2 мкм – 5 мкм (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.

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

Плазмова обробка за режимом № 4 мала приводити до нагріву поверхні до 1500 °C – 1550 °C, тобто до опалвлення чавуну. Втім, розчинення тугоплавких фаз (доевтектичного аустеніту і первинних карбідів VC) потребує певного часу, тому при короткочасному (плазмовому) нагріванні опалвлення зазнали лише ділянки евтектики «аустеніт + M_7C_3 » і «аустеніт + VC» – найбільш легкоплавкі структурні складові чавуну (температура їх плавлення становить 1250 °C – 1280 °C [112] і 1350 °C [2], відповідно), що забезпечило насичення рідини вуглецем та легуючими елементами. Більш тугоплавкі фази – доевтектичний аустеніт (інтервал плавлення 1300 °C – 1400 °C) і сфероїдальні карбіди VC (температура плавлення 1500 °C – 1600 °C [106]) залишились (частково або повністю) у вихідному стані.



(а, б) оплавлений шар; (в) структура на межі оплавлення; (г) тонка сітка карбідів по границях дрібних дендритів; (д) евтектична колонія з дисперсними карбідами

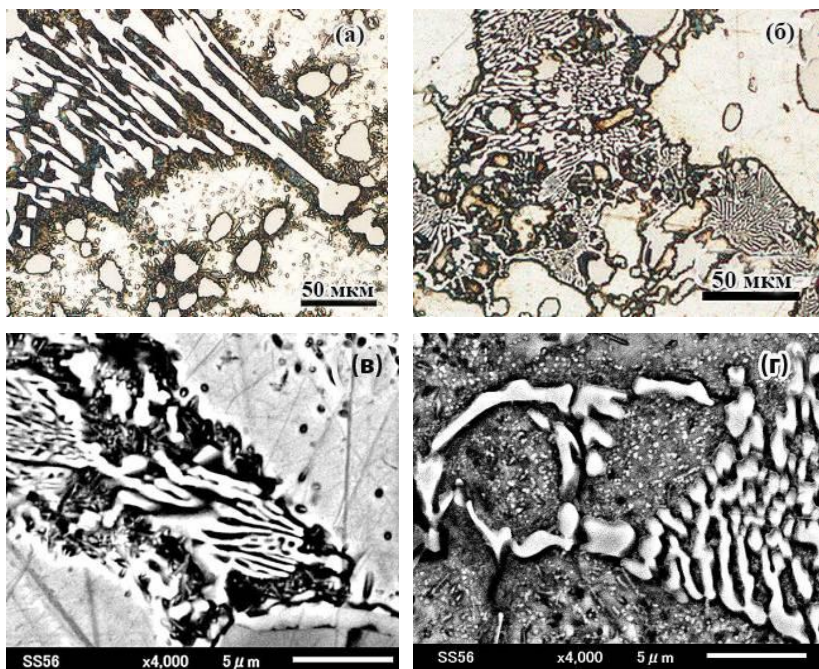
Рисунок 3.17 – Структура чавуну SCI-9 після плазмового оплавлення

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 (карбіду 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 (рис. 3.17, д). Підвищена концентрація зазначених елементів могла виявитися тим фактором, який забезпечив високу щільність карбідів в нових евтектичних колоніях (рис. 3.17, д).

Структура оплавленого чавуну SCI-9, підданого постплазмовій термічній обробці, представлена на рис. 3.18. Під зоною оплавлення по контуру евтектичних колоній і сферoidalних карбідів виникла темна «облямівка», сформована великою кількістю високодисперсних вторинних карбідів зернистої (діаметром 1,0 мкм – 2,5 мкм) або голчастої (довжина – 2 мкм – 12 мкм, товщина ~1 мкм) форми (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 » (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 спостерігалося. Аналіз, проведений при великих збільшеннях, дозволив встановити, що всередині евтектичних колоній в оплавленій зоні виділилися нанодисперсні карбіди

голчастої (довжиною 0,4 мкм – 0,8 мкм і товщиною 0,05 мкм – 0,10 мкм) (рис. 3.18, в) або зернистої (діаметром 0,05 мкм – 0,10 мкм) (рис. 3.18, г) форми. Розпад внутрішньо евтектичного аустеніту підвищив мікротвердість «нової» евтектики до 370 HV – 572 HV (середнє значення – 450,7 HV).



(а) внутрішні шари; (б-г) оплавлений шар

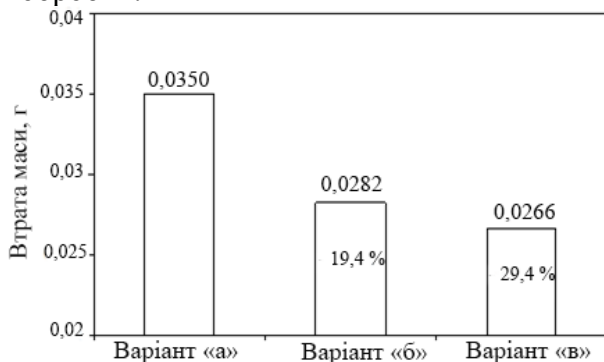
Рисунок 3.18 – Мікроструктура чавуну SCI-9 після плазмового опалвлення і витримки при 950 °С

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. 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 °C, зросла 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 (розд. 2) піддавали зразки чавуну SCI-2, оброблені за такими режимами: а) об'ємне гартування від 760 °C; б) об'ємне гартування від 760 °C, ПО за режимом № 2; в) об'ємне гартування від 760 °C, ПО за режимом № 4, гартування від 950 °C. Тривалість випробувань на зношування становила 60 хв. Як випливає з рис. 3.19, ПО без оплавлення (режим № 2) зменшила знос гартованого від 760 °C 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.



(а) гартування від 760 °С; (б) гартування від 760 °С, плазмозна обробка за режимом № 2; (в) гартування від 760 °С, плазмозна обробка за режимом № 4, гартування від 950 °С

Рисунок 3.19 – Абразивний знос чавуну SCI-2 після обробки за варіантами

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 ледебуриту.

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 °С 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 °С 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 °С) 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 %).

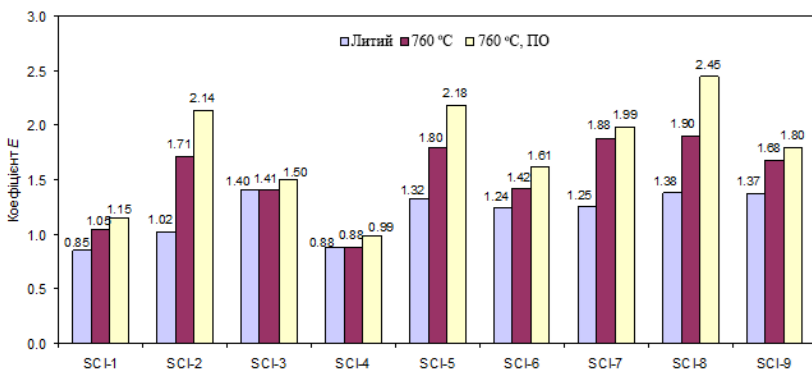


Рисунок 3.20 – Абразивно-ерозійна зносостійкість SCI-чавунів в стані лиття, гартування від 760 °С, гартування від 760 °С та ПО (режим № 2)

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:

- гартування від 760 °С:

$$E_1 = 1,53 - 0,21X_1 + 0,12X_2 + 0,14X_1X_2 + 0,080X_1^2 - 0,14X_2^2 + 0,039X_1^2X_2^2 - 0,06X_1X_2^2 - 0,076X_2X_1^2 \quad (3.14)$$

- гартування від 760 °С + ПО (режим № 2):

$$E_2 = 1,76 - 0,24X_1 + 0,17X_2 + 0,0128X_1X_2 + 0,133X_1^2 - 0,082X_2^2 - 0,25X_1^2X_2^2 + 0,022X_1X_2^2 - 0,043X_2X_1^2 \quad (3.15)$$

де X_1 , X_2 – кодовані значення вмісту V та Cr, відповідно.

За рівняннями (3.14) і (3.15) були побудовані поверхні відгуку отриманих моделей. Як впливає з рис. 3.21, для випадку гартування від 760 °С 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).

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 (рис. 3.24, б). Западини рельєфу відповідають матричним ділянкам і мають суб-мікрорельєф, сформований фрагментованими ділянками поверхні зі слідами пластичної деформації і продуктами зносу (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 (рис. 3.24, г).

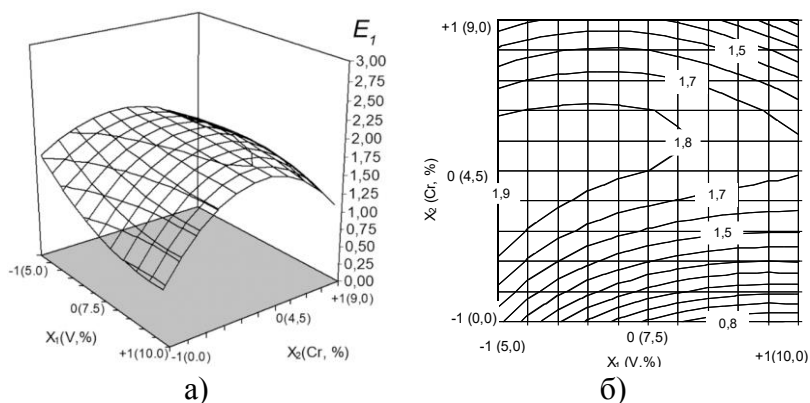


Рисунок 3.21 – Поверхня відгуку моделі (3.14) (а) та її проекція на координатну площину «вміст ванадію – вміст хрому» (гартування від 760 °С) (б)

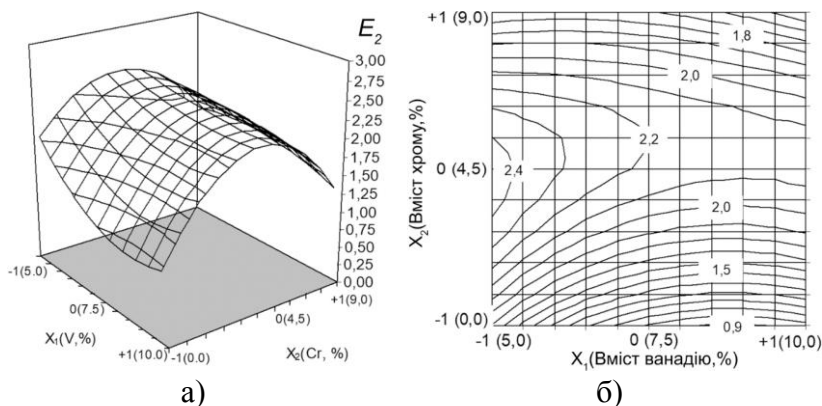
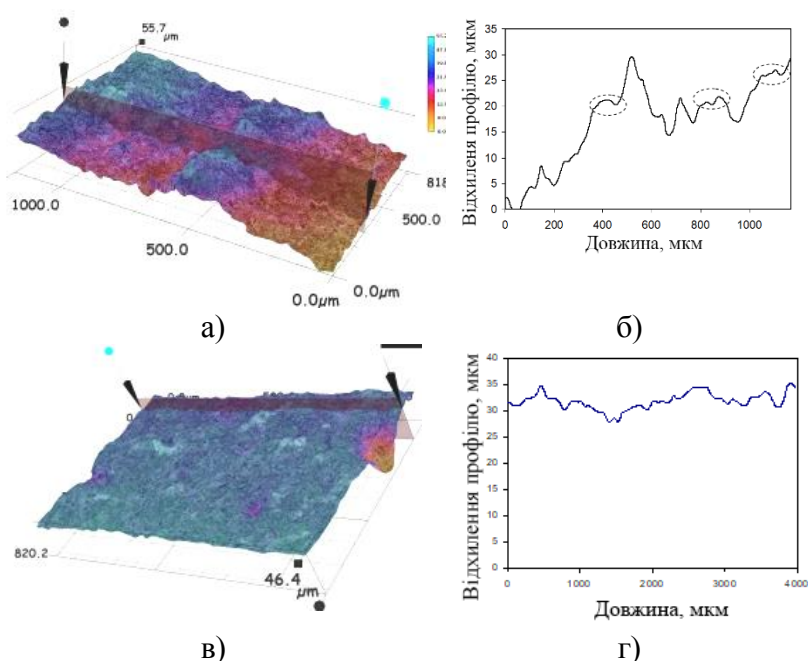


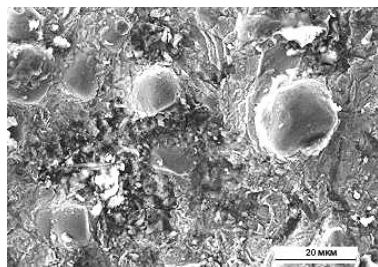
Рисунок 3.22 – Поверхня відгуку моделі (3.13) (а) та її проекція на координатну площину «вміст ванадію – вміст хрому» (гартування від 760 °С + ПО) (б)



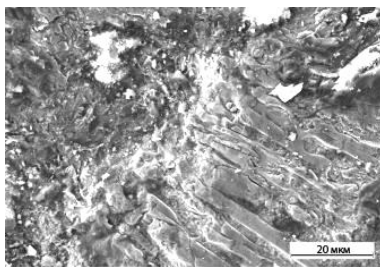
3D-зображення (а, в) і профілограми (б, г)
 Рисунок 3.23 – Зношені поверхні сплаву SCI-2: гартування
 від 760 °C (а, б), гартування від 760 °C+ПО (в, г)

На відміну від VC, на евтектичних карбідах виявлені у великій кількості мікротріщини, що формують ділянки відколів в напрямку, паралельному поверхні (рис. 3.24, д). На зношеній поверхні присутні місця викришування, з яких було видалено карбіди VC (рис. 3.24, є). На всіх зображеннях структури присутні світлі плями, які є шаржованими абразивними частками (рис. 3.24, д); щільність їх розподілу зменшується в міру зростання твердості чавуну, а в плазмово модифікованих зразках їх кількість була мінімальною. Поверхня зразків, підданих плазмової обробці, мала меншу шорсткість, тобто менший перепад висот виступів і западин. Аналіз профілограм і зображень поверхні зношування вказує на те, що сфероїдальні карбіди, не руйнуються при нормальній атаці

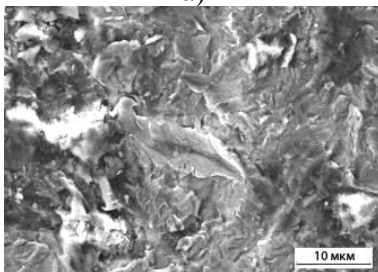
абразивних частинок і формують за собою конусоподібну «тіньову зону», в якій матриця виявляється захищеною від ударів абразиву.



а)



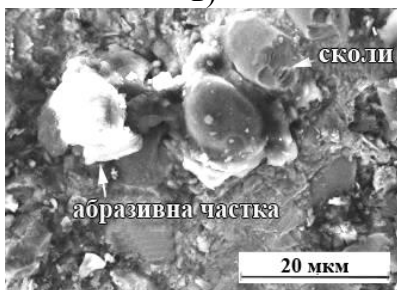
б)



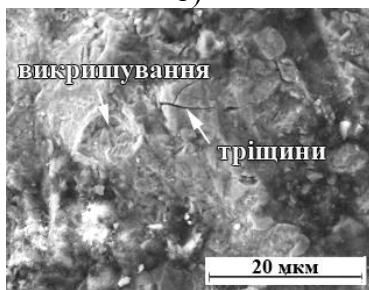
в)



г)



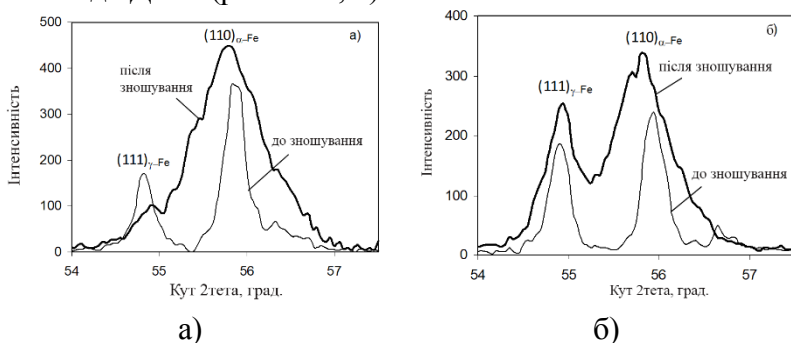
д)



е)

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

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 мікроролусок 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).



(а) SCI-1 (гарт від 760 °С); (б) SCI-9 (гарт від 760 °С)

Рисунок 3.25 – Зміна виду дифрактограм SCI-чавунів після зношування

Можна вважати, що ДМП вносить певний внесок у ерозійну стійкість SCI-чавунів за рахунок зміцнення поверхні і протікання релаксаційних процесів [113]. У тих випадках, коли аустеніт є стабільним до ДМП, оптимальною є мартенситна матриця. Мартенсит зменшує глибину інденування 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 хромвісних 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.

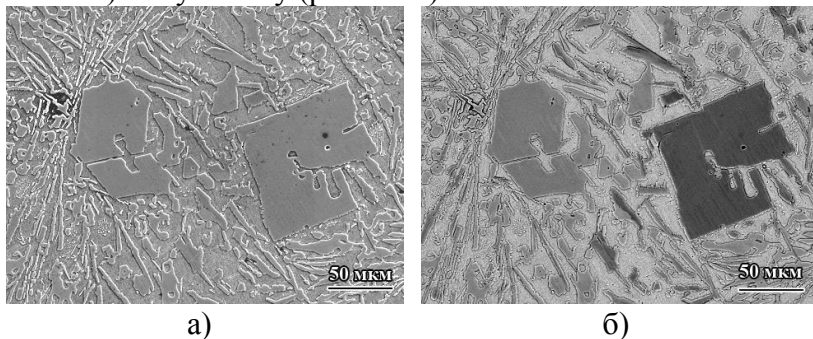
3.4 Плазмове модифікування Cr-V-B-Si сталей ледебуритного класу

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 [100]. 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-) [113] - [115]. Втім, існують ливарні ледебуритні сталі, з яких виливають колеса насосів, броні, лопаті мішалок, елементи конвеєрів, 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 литої сталі 170X14Г3С3Н1ФР1

На рис. 3.26 представлено мікроструктуру ледебуритної сталі 170X14Г3С3Н1ФР 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 мкм – 40 мкм, в довжину – до 170 мкм; сторона прямокутних включень становить 8 мкм – 30 мкм. Евтектичні включення мають волокнисту форму при наступних розмірах: товщина – 2 мкм – 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).



(а) зображення у вторинних електронах, (б) BSE-зображення
Рисунок 3.26 – Мікроструктура сталі 170X14Г3С3Н1ФР в литому стані

Аналіз мікроструктури в режимі «Back-Scattered Electron» (BSE) (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 ВЕС-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.

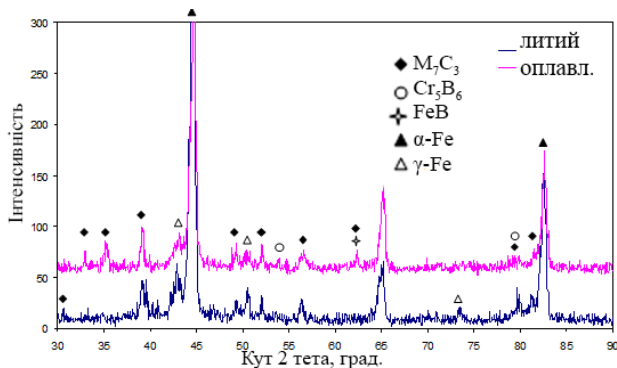


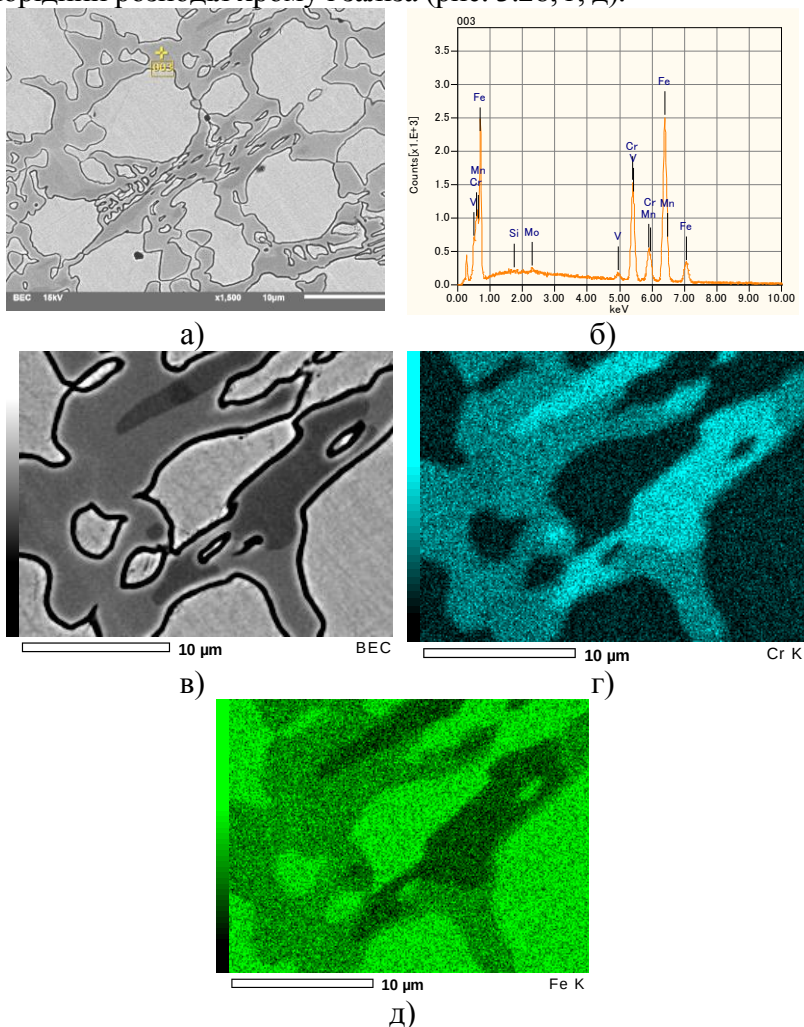
Рисунок 3.27 – Дифрактограми сталі 170X14Г3СЗФН1Р в литому стані та після плазмової обробки за режимом № 4 (оплавлення) ($\text{CuK}\alpha$)

Це підтверджується даними локального EDS-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 $(\text{Fe,Cr})_5(\text{C,B})_6$. 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 литої сталі 160X11Г6С2ФМР

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 Si та Fe, але збіднені на Cr, V та Mo (рис. 3.28, в-г). Вміст Cr в евтектичних карбідах

становить ~ 20 %, в аустеніті – біля 8 %. Карбіди мають неоднорідний розподіл хрому і заліза (рис. 3.28, г, д).



(а) мікроструктура сталі; (б) EDS-спектр карбіду; (в) BSE-зображення;
 (г) розподіл хрому; (д) розподіл заліза

Рисунок 3.28 – Мікроструктура та розподіл хімічних елементів в сталі 160X11Г6С2ФМР

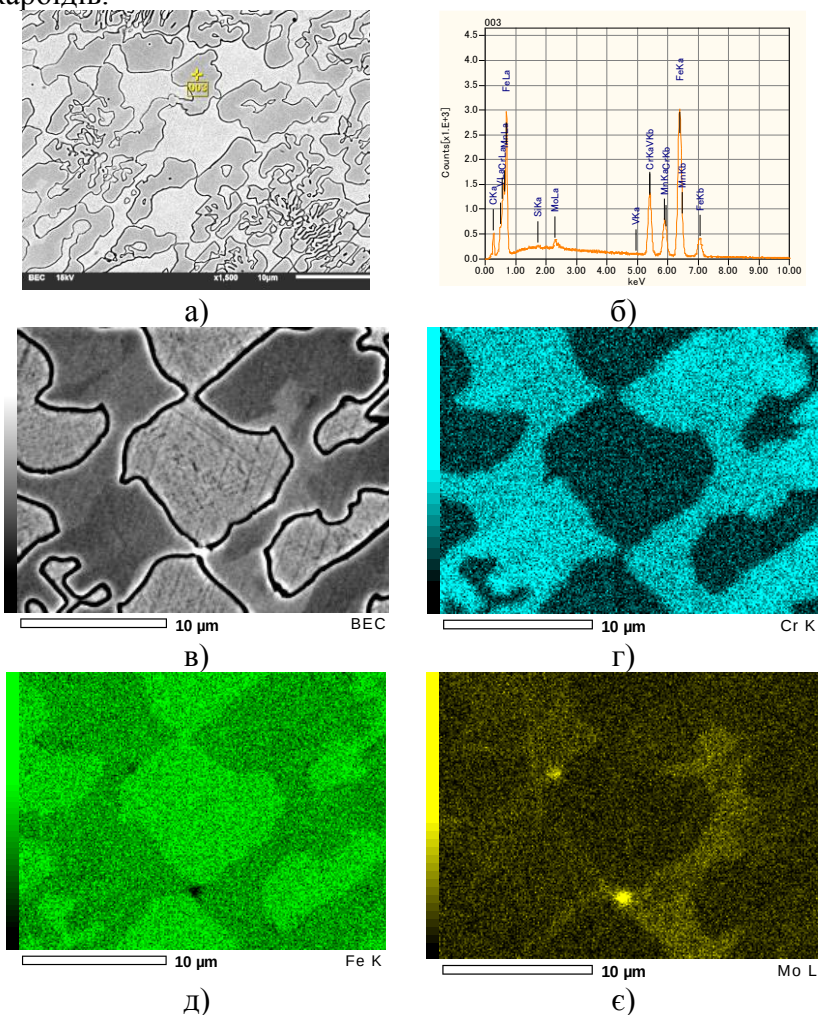
3.4.3 Структура литої сталі 160Х9Г9СЗМР

Ця сталь також є доевтектичною і відрізняється від попередньої 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 160Х11Г6С2ФМР 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 (рис. 3.29, д, є). Твердість сталі в литому стані становить 53 HRC.

3.4.4 Вплив гартування на мікроструктуру та твердість сталей

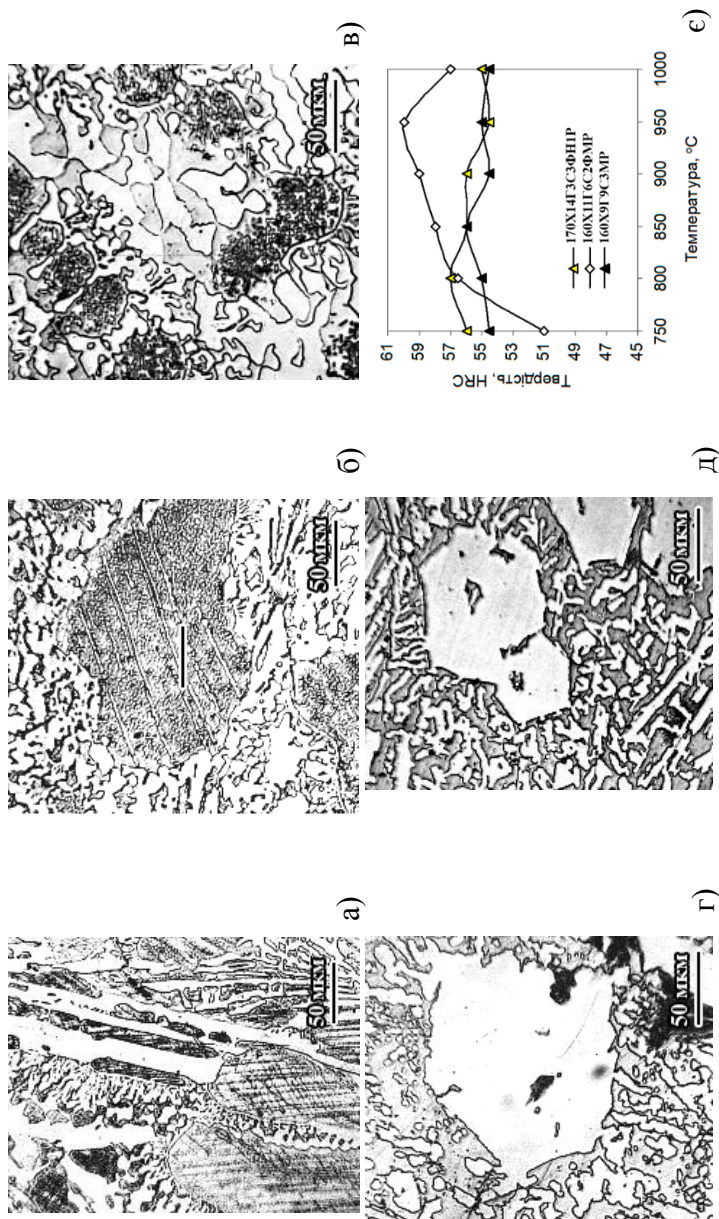
Було досліджено вплив температури гартування в діапазоні 800 °С – 1000 °С (витримка при температурі гартування – 1 год) на мікроструктуру і твердість ледебуритних сталей. Встановлено, що в процесі витримки при температурі аустенітизації в сталях 160Х11Г6С2ФМР і 160Х9Г9СЗМР відбувався розпад первородного 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 (рис. 3.30, б). При нагріві до 900 °С – 950 °С процес розпаду аустеніту супроводжувався коалесценцією і коагуляцією вторинних карбідів, що призвело до їх укрупнення (рис. 3.30, в). На відміну від названих сталей, гарт сталі 170Х14Г3С3Н1ФР1 майже не

вплинув на її мікроструктурний стан. Як видно з рис. 3.30, г, д в матричних ділянках не відбулося виділення вторинних карбідів.



(а) мікроструктура; (б) EDS-спектр карбиду; (в) BSE-зображення; (г) розподіл Cr; (д) розподіл Fe; (е) розподіл Mo

Рисунок 3.29 – Мікроструктура та розподіл хімічних елементів в сталі 160X9Г9С3МР



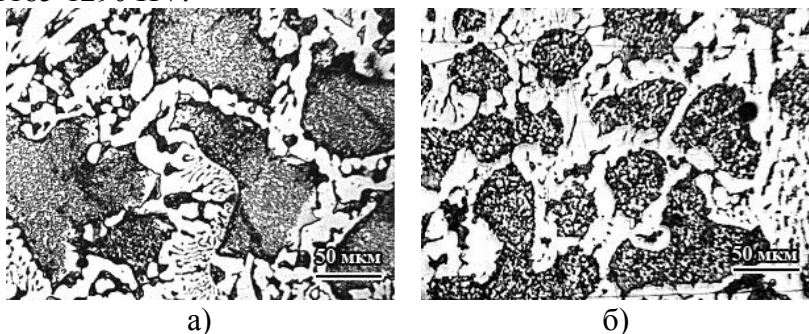
(а-в) 160X11Г6С2ФМР; (г, д) 170X14Г3С3Н1ФР1; (а, г) 800 °C; (б, д) 850 °C; (в, д) 950 °C
 Рисунок 3.30 – Вплив температури гартування на мікроструктуру сталей. Вплив температури гартування на твердість сталей ледебуритного класу (є)

Описані зміни мікроструктури привели до підвищення твердості сталі 160X11Г6С2ФМР, максимум якої (60 HRC) відповідав гартуванню від 950 °С (рис. 3.30, є). В сталі 160X9Г9С3МР, незважаючи на виділення вторинних карбідів, а також у сталі 170X14Г3С3Н1ФР1, в якій не відбулось деаґреґації 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 (витримка 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 ванадистими 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, подрібнення 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 ніж після об'ємного гартування (675-735 HV); мікротвердість евтектичних ділянок зросла до 1185-1290 HV.



(а) 50 мкм; (б) 100 мкм

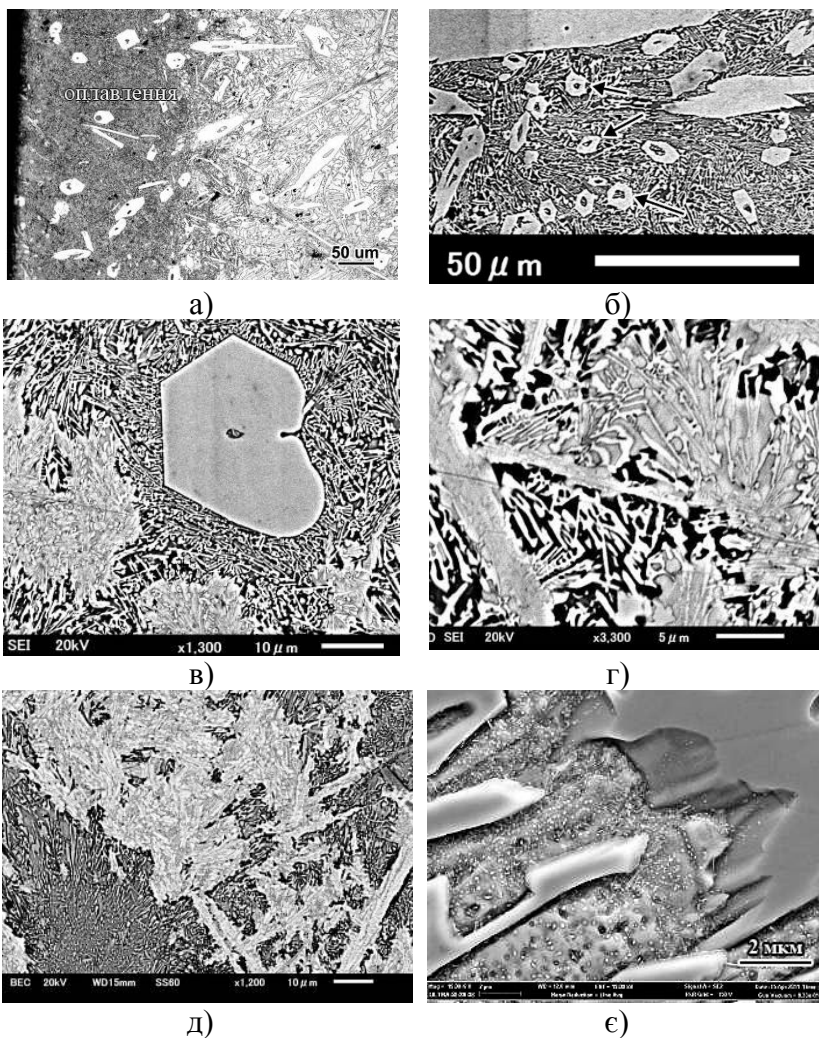
Рисунок 3.31 – Мікроструктура сталі 160X11Г6С2ФМР на різній глибині після обробки «гартування від 950 °С + ПО за режимом № 2»

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 дрібногочастого

мартенситу, зміцненого наддисперсними вторинними карбідами.

Плазмова обробка сталі 170X14Г3С3Н1ФР1 за режимом № 4 та пост-плазмове об'ємне термообробка призвели до часткового оплавлення поверхні сталі на глибину до 250 мкм – 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 (рис. 3.32, а, в). Крім того, в структурі виникли дрібні первинні карбіди (показані на рис. 3.32, б стрілками); їх розмір склав в перерізі 2-6 мкм, в довжину – не більше 30 мкм. Змінилося будова евтектики: набагато підвищилася 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 мкм – 0,30 мкм, довжина – 2 мкм – 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 (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 ($Z_B = 5$).



(а) загальний вигляд; (б) дрібні первинні карбіди в зоні оплавлення; (в-д) карбідо-боридні евтектики в межах оплавленого шару; виділення вторинних карбідів в оплавленій зоні після гартування від 950 °С (е); (в-д) BSE-зображення

Рисунок 3.32 – Мікроструктура оплавленого поверхневого шару сталі 170X14ГЗСЗН1ФР1

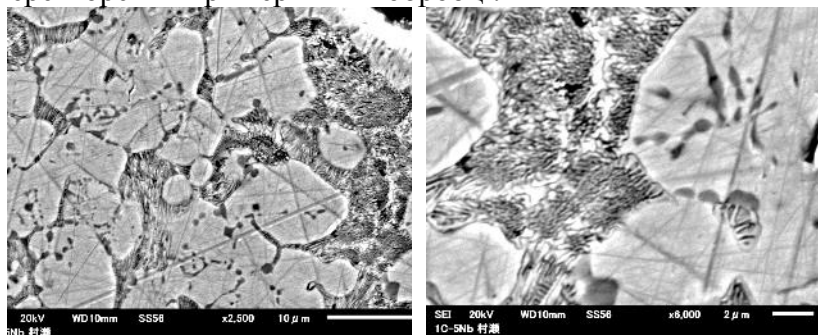
Формуванню двох типів евтектики в оплавленої зоні, очевидно, передувало розшарування рідини за хімічним складом, викликане первинним нерівномірним розподілом елементів в карбідах і матриці, і, можливо, процесами гідродинамічного перемішування під тиском плазмового струменя на «ванну» розплаву.

Мікротвердість «світлої» евтектики складала 568 HV – 848 HV (середнє значення – 698,9 HV), «темної» – 649 HV – 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.

Після пост-плазмового об'ємного гартування від 950 °C в межах евтектичних колоній в оплавленій зоні (рис. 3.33, а, б) відбулося виділення нанодисперсних вторинних карбідів (рис. 3.33, в), що призвело до часткового перетворення аустеніту в дрібногочастий мартенсит. Це додатково підвищило мікротвердість евтектик в сплаві 170X14Г3С3Н1ФР1: «світлої» – до 950 HV – 1120 HV (1098,9 HV), «темної» – до 1030 HV – 1150 HV (1128,9 HV). Виділення вторинних карбідів знайшло відображення на рентгенограмі сталі 170X14Г3С3Н1ФР1 (рис. 3.27), на якій з'явилася велика кількість піків карбіду M_7C_3 і карбобориду $(Fe,Cr)_5(C,B)_6$; також з'явився пік бориду заліза FeB був відсутній в литому стані.

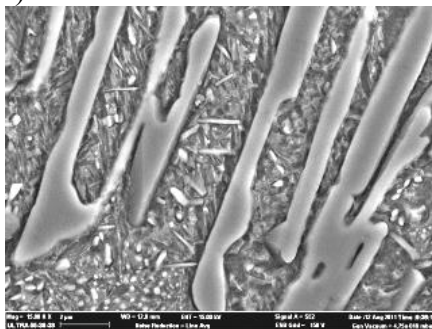
Мікроструктура сталі 160X9Г9С3МР після плазмової обробки із оплавленням показана на рис. 3.33. Як і у випадку високохромистих (високованадистих) чавунів, в сталі 160X9Г9С3МР при оплавленні відбулося суттєве зменшення розмірів аустенітних дендритів (до 3 мкм – 6 мкм) та евтектичних колоній (карбідів) відносно литого стану. По границях дрібних дендритів утворилась тонка евтектика з

нанорозмірними волокнистими карбідами (50 нм – 100 нм у перерізі) (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 рис. 3.33, в), що підвищило мікротвердість аустенітних ділянок до 450 HV – 505 HV (середнє значення – 487,3 HV), а мікротвердість евтектичних колоній – до 785 HV – 860 HV (745,8 HV). Втім, ці значення є нижчими відносно сталі 170X14ГЗСЗН1ФР1; це пов'язано з більш високим вмістом марганцю в сталі 160X9Г9СЗМР, який стабілізує аустеніт до мартенситного перетворення при термічній обробці.



а)

б)



в)

(а, б) до пост-плазмового гартування; (в) після пост-плазмового гартування від 950 °С

Рисунок 3.33 – Мікроструктура оплавленого поверхневого шару сталі 160X9Г9СЗМР

Таким чином, плазмова обробка з оплавленням поверхні литих ледебуритних сталей 170X14ГЗСЗН1ФР1 і 160X9Г9СЗМР 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 170X14ГЗСЗН1ФР1 і 160X9Г9СЗМР – ПО за режимом № 4 з пост-обробкою (гартування від 950 °С). В якості еталона при випробуваннях використовували армкозалізо ($E = 1,0$). Результати наведено на рис. 3.34, з якого видно, що плазмова обробка (в усіх випадках) забезпечила приріст зносостійкості усіх трьох досліджених сталей.

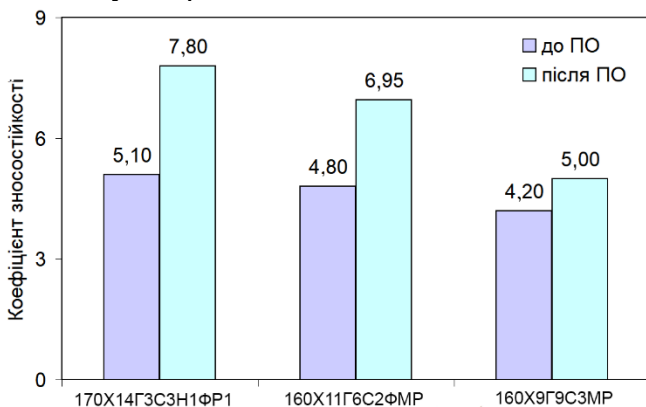


Рисунок 3.34 – Абразивна зносостійкість досліджених сталей у вихідному стані та після плазмової обробки

Для сталі 160X11Г6С2ФМР він склав 45 %, чому сприяло утворення дрібногочастого 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 перетворенням 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 зросла в недостатній мірі.

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 аустеніто-стабілізуючих елементів (марганець, нікель) не перевищує 6 % - 7%.

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 даному розділі.

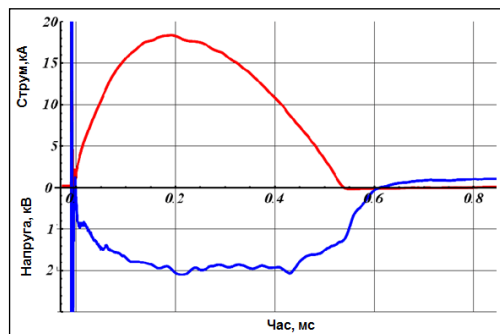
4.1 Моделювання нагріву металевої поверхні плазмовим імпульсом, генерованим в електро- термічному аксіальному плазмовому генераторі

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

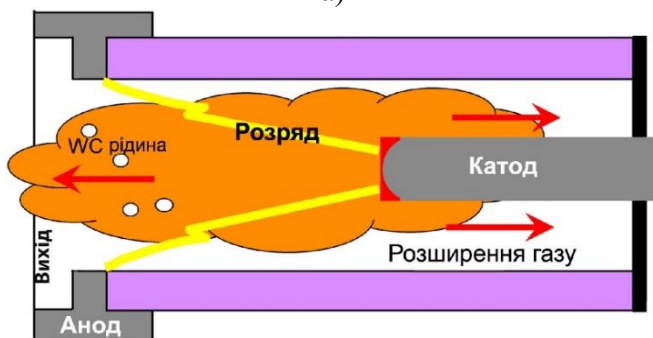
(див. розділ 2) полягає в накопиченні достатньої електричної енергії та ініціації між катодом і анодом потужнострумowego імпульсного дугового розряду, обмеженого вузьким діелектричним каналом. Так, при напрузі попередньої зарядки накопичувача енергії 4 кВ тривалість розряду становить близько 0,6 мс, 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 тис. – 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 атм – 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 ~ 110 Дж. Найбільший інтерес становить розподіл температури в зразку впродовж його нагріву плазмовим імпульсом [116].



а)



б)

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

Побудову температурних полів в зразку при ІПО проводили чисельним методом шляхом розв'язання задачі теплопровідності Кірхгофа при наявності короткочасних розподілених джерел теплоти [117]:

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

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

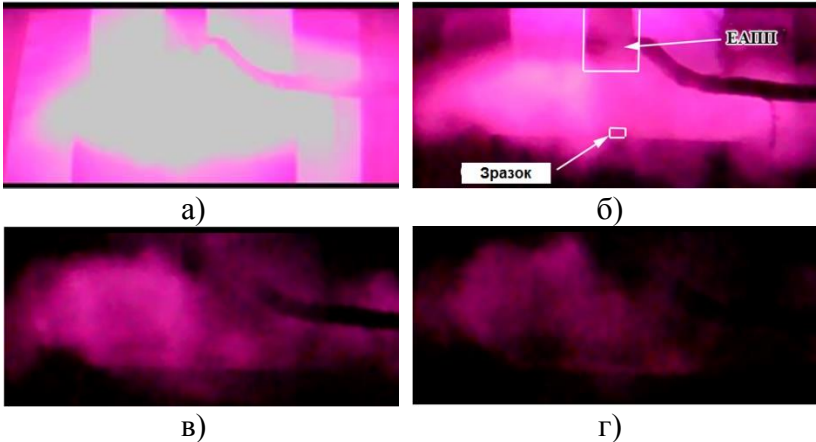


Рисунок 4.2 – Фотореєстрація опромінення зразка плазовим струменем в ультрафіолетовій частині спектру (інтервал між кадрами – 1/1200 с)

Швидкість V_f просування кордону розділу «рідина - тверде тіло» описували як [117]:

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

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:

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

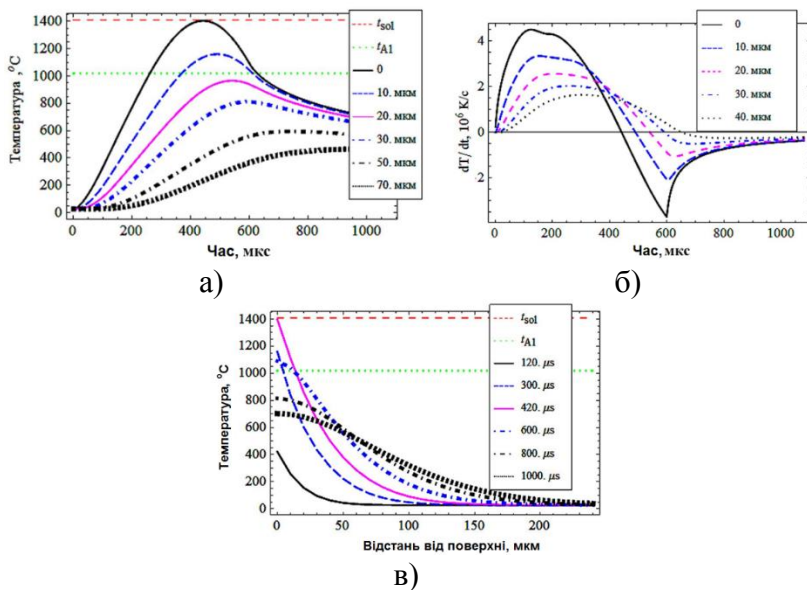
В якості модельного сплаву було обрано сталь 75Г. Для зразку з цієї сталі ($\rho_p = 7830 \text{ кг/м}^3$, $c_p = 420 \text{ Дж/(кг·К)}$),

$h_p = 10$ мм, $\Delta T \sim 16$ К) величина q_o склала $\approx 1,4 \cdot 10^9$ (Вт/м²). При розрахунках приймали значення фізичних величин, взяті з літературних джерел [118].

Завдання побудови температурного поля вирішували методом кінцевих різниць за явною схемою [117]. Нижче наведені результати чисельного експерименту для різних режимів ПЮ, що відрізняються щільністю теплового потоку q_o . Результати моделювання показали, що в режимі І ($q_o = 1,4 \cdot 10^9$ 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 наближалися до $4,5 \cdot 10^6$ К/с, а швидкості її охолодження – до $3,7 \cdot 10^6$ К/с (рис. 4.3, б). У більш глибоких шарах ці швидкості також сягали високих значень: так, на глибині 40 мкм швидкість нагріву складала $\sim 1,7 \cdot 10^6$ К/с, а охолодження – $\sim 0,3 \cdot 10^6$ К/с.

Проведені розрахунки показують можливість надшвидких нагріву і охолодження поверхневих шарів сталевго 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 [119].

В роботі [120] 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.

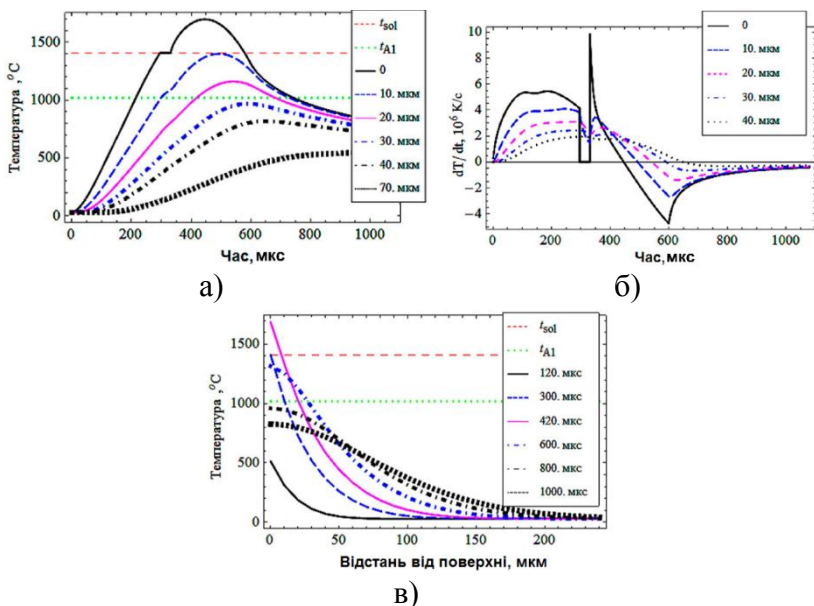


а) пошарова зміна температури зразка; б) швидкість пошарової зміни температури; в) розподіл температури по перетину зразку
Рисунок 4.3 – Температурне поле в зразку зі сталі 75 Г в контакті із плазмовим імпульсом (ІПО за режимом І)

Оскільки розрахована температура на глибині 10 мкм від поверхні зразка перевищує A_{c1} (рис. 4.3, а), а швидкість охолодження - критичну швидкість загартування сталі 75Г (35 K/s [121]), то у нагрітому поверхневому шарі товщиною ≥ 10 мкм має відбуватись мартенситне перетворення зі зміною (модифікуванням) структури і властивостей металу. Глибину модифікування можна визначити з рис. 4.3, в, на якому показано розподіл температури по перетину зразку в різні проміжки часу. З 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 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).



(а) пошарова зміна температури зразка, (б) швидкість пошарової зміни температури, (в) розподіл температури по перетину зразку

Рисунок 4.4 – Температурне поле в зразку зі сталі 75 Г в контакті із плазмовим імпульсом (режим ІІ)

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 $\sim 5,5 \cdot 10^6 \text{ K/s}$, а на глибині 40 мкм – $\sim 2,0 \cdot 10^6 \text{ K/s}$ (рис. 4.4, б). Глибина прогріву зразка на температуру понад A_{C1} зростає в порівнянні з режимом І і складе (включаючи розплавлений шар) $\sim 27 \text{ мкм}$ (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].

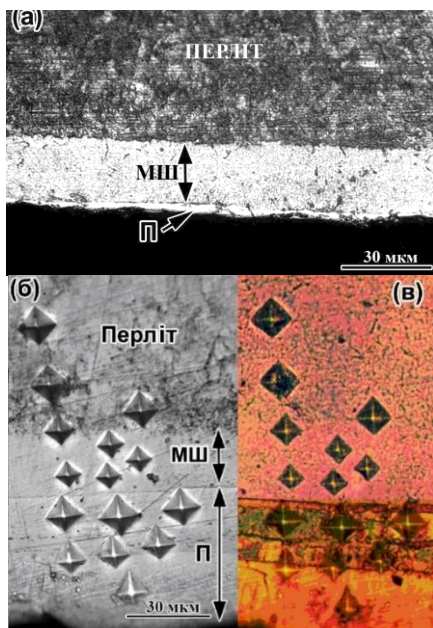
Таким чином, глибина модифікованого шару при реалізації режиму II може скласти ~ 27 мкм. В межах цього шару приповерхневих шари на глибину до 10 мкм будуть оплаватися і піддаватися гартуванню з рідкого стану, а нижні шари будуть перебувати у твердофазному стані.

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 натурного експерименту, в ході якого виконали ПІО сталевого зразка (сталь 75Г) в режимі I (катодом слугувала сталь Ст3сп). У вихідному стані сталь мала перлітну структуру із розірваною сіткою фериту по межах колишніх аустенітних зерен. Після одного 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 мкм – 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 (рис. 4.5, в).



(а) один імпульс (хімічне травлення); (б) шість імпульсів (хімічне травлення); (в) шість імпульсів (теплове травлення)

Рисунок 4.5 – Мікроструктура зразка після ЛТО за режимом І (МШ - модифікований шар, П – покриття)

Як видно з рис. 4.6, ЛТО привела до зміцнення поверхні зразка: мікротвердість модифікованого шару, сформованого одним імпульсом, склала 900 HV – 1000 HV (вище 65 HRC), що в 3-4 рази вище, ніж в основі зразку (220-300 HV). За межами модифікованого шару мікротвердість різко знижується, виходячи на глибині > 40 мкм на рівень вихідної 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 (рис. 4.5, а); це пов'язано із його високою дисперсністю, обумовленою дрібним зерном аустеніту безпосередньо перед мартенситним перетворенням. Відповідно до теорії гомогенного зародження [98] критичний радіус зародку (r^*) і енергетичний бар'єр його зародження (ΔG^*) є обернено пропорційними до ступеню перегріву при фазовому переході:

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

де γ – поверхнева енергія;

ΔH – зміна ентальпії;

T_o – критична температура фазової рівноваги;

ΔT_o – ступінь перегріву.

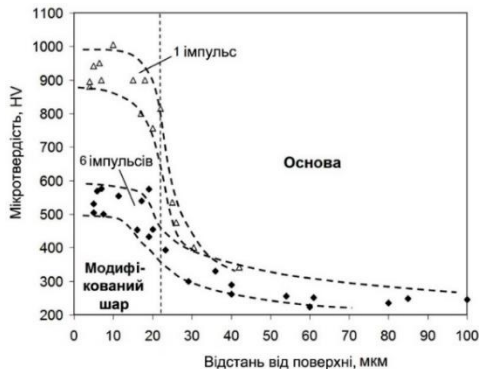
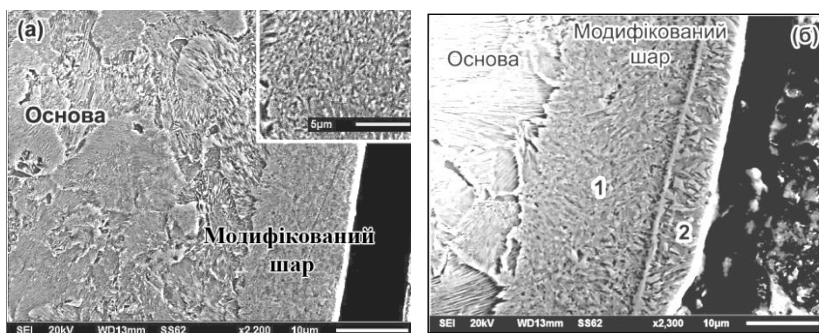


Рисунок 4.6 – Розподіл мікротвердості по перетину модифікованого шару в сталі 75Г (ІПО за режимом І)

У свою чергу, ступінь перегріву зростає зі збільшенням швидкості нагріву. Оскільки плазмовий нагрів протікає з

високою швидкістю, критичний радіус аустенітних зародків при ППО 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 [122] при збільшенні 3300 раз (показано в правому верхньому куту на рис. 4.7, а). Довжина мартенситних голок в модифікованому шарі становить 0,6 мкм – 1,1 мкм, що свідчить про формування наддрібного аустенітного зерна при дуже швидкому нагріві поверхні плазовим імпульсом.



(а) режим I; (б) режим II

Рисунок 4.7 – Електронно-мікроскопічні зображення поверхневих шарів сталі 75Г, модифікованих плазовим імпульсом (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 превалював над

повторним гартуванням, призводячи до загального зниження мікротвердості модифікованого шару.

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

Рентгеноструктурний аналіз дозволив встановити (рис. 4.8), що ПО викликало значне викривлення кристалічної решітки α -Fe, про що свідчать збільшення ширини піків α -Fe та їх зміщення вбік 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 [121]. 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.

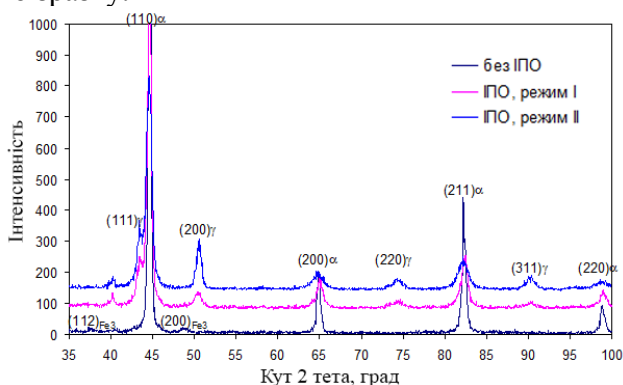


Рисунок 4.8 – Дифрактограми сталі 75Г у вихідному стані та після ІПО за різними режимами ($\text{CuK}\alpha$)

Оскільки режим ІІ 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) (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 [123]:

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

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

Якщо прийняти, що M_s в пограничному прошарку складала $20^{\circ}C$ ($100\% A_{зал}$), 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.

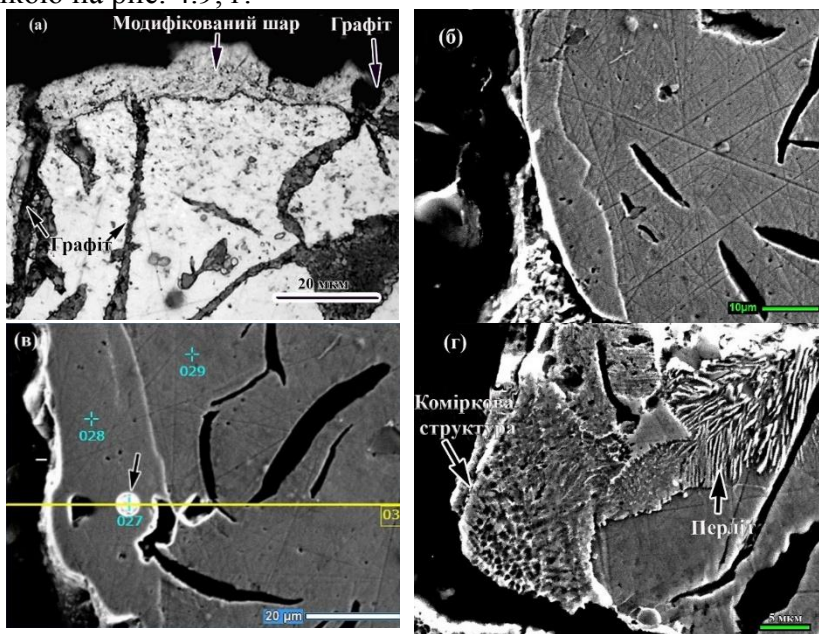
4.2.2 Імпульсно-плазмове модифікування поверхні сірого чавуну

Поверхнєве імпульсно-плазмовє модифікування сірого чавуну СЧ-35 проводили одним імпульсом за допомогою ЕАПП при використанні вольфрамового катоду. Було застосовано два режими ППО: (а) № 1 (напруга розряду 3,0 кВ, $q_0 = 1,0 \cdot 10^9$ Вт/м²), (б) № 2 (4,0 кВ, $q_0 = 1,4 \cdot 10^9$ Вт/м²).

Початкова мікроструктура чавуну складалася з фериту і пластинчастого графіту; мікротвердість фериту становила 223 ± 25 HV. 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 359-652 HV, при цьому середнє значення мікротвердості (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 % С. Беручи до уваги високу швидкість нагріву/охолодження при ІПО, 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 ультра-дрібнозернистий 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 мкм – 28 мкм. Виступи рельєфу поверхні набули модифікованої «косіркової» структури, що на глибину 10 мкм – 12 мкм складалась із чарунок діаметром 0,5 мкм – 1,0 мкм (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 [124] - [126], 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 HV – 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 мкм – 10 мкм, одна з яких показана стрілкою на рис. 4.9, г.



(а, б) $q_0 = 1,0 \cdot 10^9$ Вт/м²; (в, г) $q_0 = 1,75 \cdot 10^9$ Вт/м²

Рисунок 4.9 – Мікроструктура чавуну СЧ-35 після імпульсно-плазмової обробки

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 ІПО 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.

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

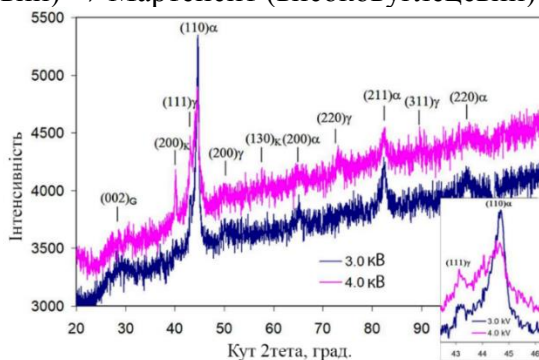


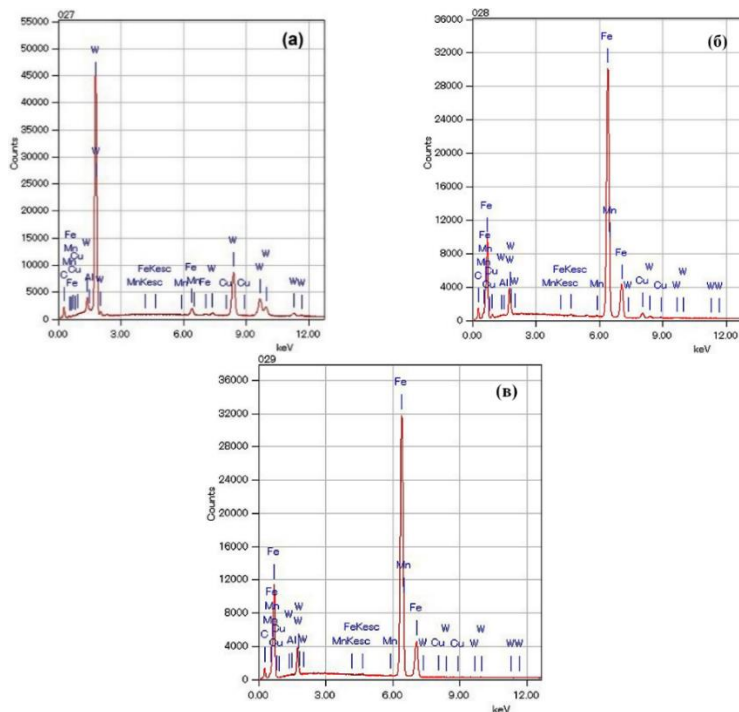
Рисунок 4.10 – Дифрактограми ІПО-модифікованого чавуну СЧ-35 (G – графіт, К – карбід (цементит)) ($CuK\alpha$)

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 EDS-спектрами, показаними на рис. 4.11, а, б. Ці дані свідчать про те, що ППО супроводжувалась плазмовим переносом речовини катоду (W, Cu), які імплантувалися в розплав на поверхні зразка.

Таблиця 4.1 – 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



(а) точка 027, (б) точка 028, (в) точка 029

Рисунок 4.11 – EDS-спектри з різних точок

Атоми вольфраму потрапляли в плазму за рахунок випаровування з вольфрамового катоду, а атоми міді – з поверхні мідної втулки, яка кріпить вольфрамовий стрижень до катоду. 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 [127]), 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.

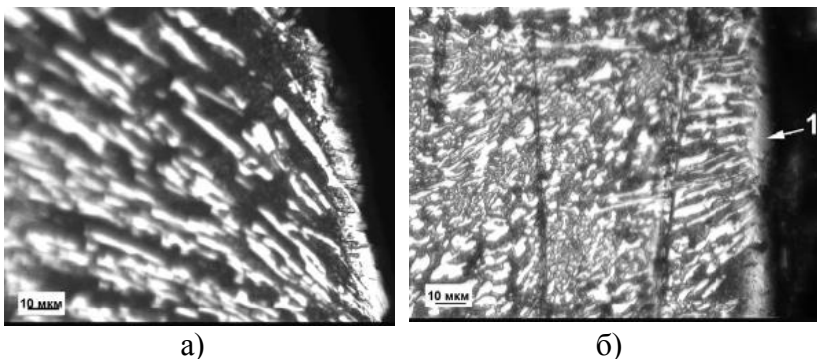
4.2.3 Імпульсно-плазмове модифікування поверхні високохромистого чавуну

Імпульсно-плазмове модифікування високохромистого чавуну проводили на зразках чавуну 270X14Г4ФТ (табл. 2.1). Зразки розмірами 10 x 10 x 25 мм піддали відпалу при 650 °C впродовж 10 год, після чого його мікроструктура складалась з карбідної евтектики і металевої матриці, представленої дрібнопластинчастим перлітом з мікротвердістю 400 HV – 450 HV (мікротвердість карбідної евтектики становила 540-660 HV). ІПО проводили при напрузі розряду 2 кВ – 4 кВ та відстані між електродами 50 мм з використанням від трьох до вісімнадцяти імпульсів. Обробку проводили, використовуючи катоди з різною температурою плавлення, а саме: графітовий ($t_{пл} \sim 3700$ °C), вольфрамовий ($t_{пл} \sim 3422$ °C) та сталевий (СтЗсп, $t_{пл} \sim 1400$ °C).

При ІПО за напруги розряду 4 кВ графітовий електрод руйнувався після першого ж імпульсу, не витримуючи підвищення тиску в камері прискорювача. Тому ІПО з графітовим

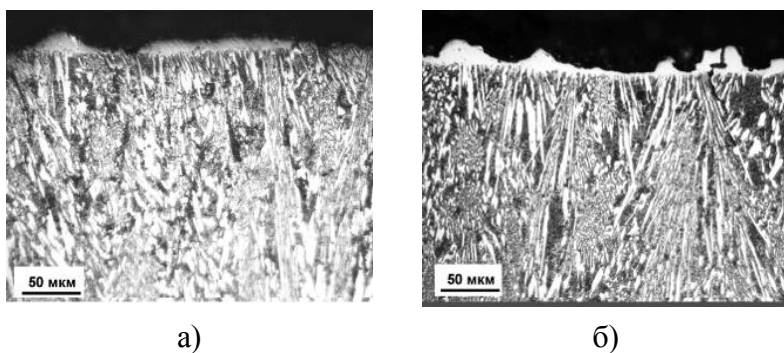
катодом проводили за напруги 2 кВ, застосовували два режими обробки: з дев'ятьма і вісімнадцятьма імпульсами. Після дев'яти імпульсів на поверхні виник шар неоднорідної товщини (< 15 мкм) з розривами (рис. 4.12, а). В результаті застосування 18-ти імпульсів істотних змін в товщині шару не відбулося, проте шар став більш рівномірним з меншою кількістю розривів (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 наситило матрицю хромом і підвищило її стійкість до травлення. У зв'язку з малою товщиною шару виміряти його мікротвердість не вдалося. В результаті ППО 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) (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.

Застосування сталевий катода (СтЗсп) здійснювали в три і шість імпульсів за напруги розряду 4 кВ. Як впливає з рис. 4.14, перехід від вольфрамовий до сталевий катода різко збільшив товщину шару, яка сягала 50 мкм – 60 мкм вже після трьох імпульсів (рис. 4.14, а).



(а) 9 імпульсів; (б) 18 імпульсів (1 – модифікований шар)

Рисунок 4.12 – Мікроструктура чавуну 270Х14Г4ФТ після ІПО графітовим катодом (2 кВ)

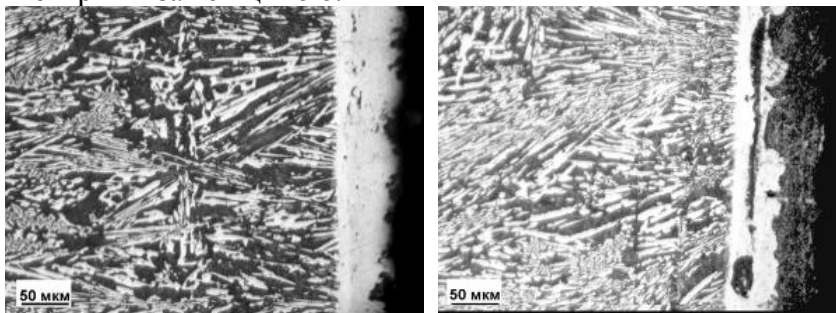


(а) 3 імпульси; (б) 6 імпульсів

Рисунок 4.13 – Мікроструктура чавуну 270Х14Г4ФТ після ІПО вольфрамовим катодом (4 кВ)

Границя між шаром і основою була відсутня, 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, аніж шар, прилеглий безпосередньо до основи, тобто покриття було неоднорідним по товщині. Збільшення кількості імпульсів до шести забезпечило потовщення шару до

70 мкм – 95 мкм (рис. 4.14, б), при цьому шар став більш рівномірним за товщиною.



а)

б)

(а) 3 імпульси; (б) 6 імпульсів

Рисунок 4.14 – Мікроструктура чавуну 270X14Г4ФТ після ПО сталевим (СтЗсп) катодом (4 кВ)

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.

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 мкм – 15 мкм) складає 580 HV – 670 HV, на глибині ~20 мкм вона підвищується до 870 HV – 900 HV, після чого знижується вглиб зразка, стабілізуючись на рівні 550 HV – 645 HV на глибині > 30 мкм від поверхні. При використанні сталевого катода мікротвердість поверхневого шару коливається в межах 620 HV – 914 HV (із середнім значенням 800 HV). Найбільш твердою є зона, що не травиться, шириною до 10 мкм в межах шару, безпосередньо прилегла до границі з основою: її

мікротвердість становить 942 HV – 1047 HV (рис. 4.16). За межами цієї зони мікротвердість знижується до 599 HV – 707 HV, що відповідає вихідній структурі чавуну.

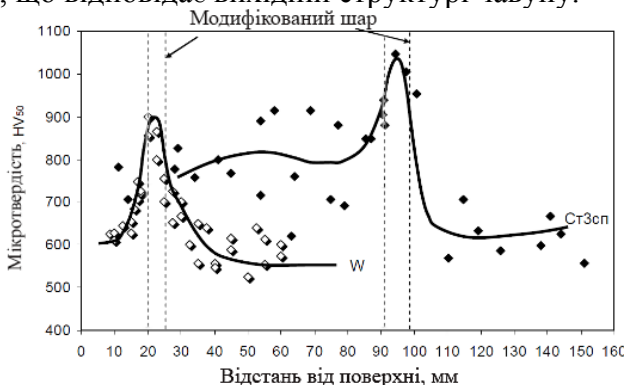


Рисунок 4.15 – Розподіл мікротвердості по перетину чавуну 270X14Г4ФТ, обробленого вольфрамовим і сталевим катодом (6 імпульсів)

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 HV – 825 HV. У менш темних («сірих») зонах, розташованих під темними зонами, зафіксовано 767 HV – 914 HV. У темних зонах, розташованих біля границі з основою, мікротвердість є дещо зниженою – 620 HV – 690 HV, в той час, як в світлих ділянках поряд із зоною, показаною на рис. 4.16, мікротвердість є більш високою – 707 HV – 880 HV. Таким чином, в межах всього покриття (за винятком «зони») мікротвердість коливається в межах 691 HV – 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 (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 270X14Г4ФТ, обробленого вольфрамовим і сталевим електродами. При використанні вольфраму на поверхні сформувався шар, що складається з α -Fe, аустеніту та карбідів цементитного типу (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 сталевго катоду 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 зменшилась до 7,4 %.

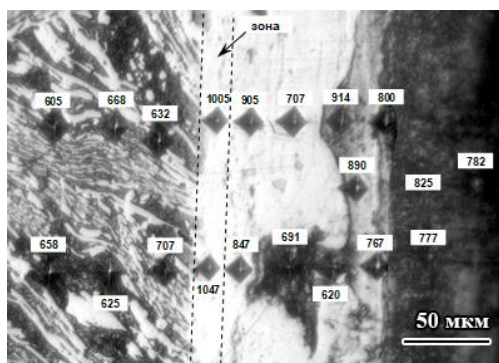
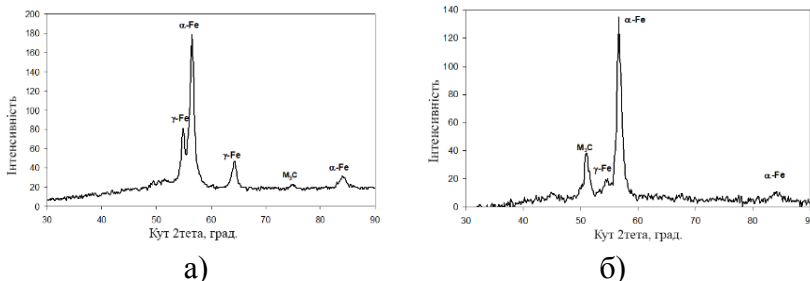


Рисунок 4.16 – Розподіл мікротвердості (HV) по перетину покриття та модифікованого шарів на поверхні чавуну 270X14Г4ФТ (катод – сталь СтЗсп, 6 імпульсів)



а) вольфрамовий катод; б) сталевий катод

Рисунок 4.17 – Дифрактограми поверхні чавуну 270X14Г4ФТ, обробленого з використанням різних катодів (шість імпульсів) ($\text{FeK}\alpha$)

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 Ст3сп, твердість покриття в загартованому стані не повинна перевищувати 420 HV – 430 HV. Насправді ж вона склала 700 HV - 900 HV, що відповідає в 2-3 рази більшому вмісту вуглецю (0,50 % - 0,80 % C), аніж в сталі Ст3сп. 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.

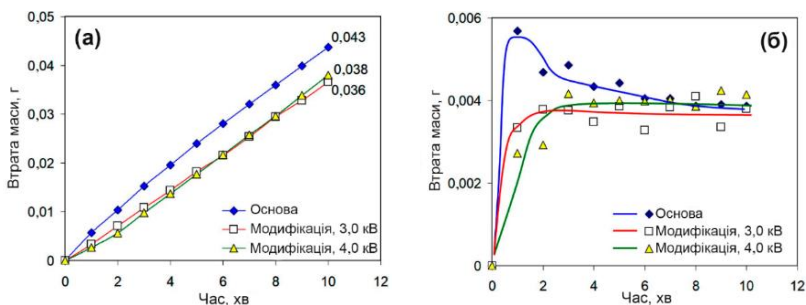
Покриття, отримане обробкою сталевим катодом, має неоднорідну будову: для нього характерне більш темне забарвлення зовнішніх шарів і світле забарвлення внутрішніх.

Можна припустити, що внутрішні шари покриття сформувалися при перших імпульсах в умовах високого ступеня перегріву і високих напруг (термічних, структурних), що різко подрібило 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, 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 [128]. 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 (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 модифікований шар не був зношеним, він демонстрував подвоєну абразивну зносостійкість порівняно із немодифікованою основою.



(а) кумулятивні криві втрати маси; (б) зміна величини абразивного зносу за кожний цикл випробувань

Рисунок 4.18 – Абразивний знос ПІО-модифікованого сірого чавуну СЧ-35

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 ІПО із сталевими електродами для підвищення абразивної зносостійкості сірого та високохромистого чавунів.

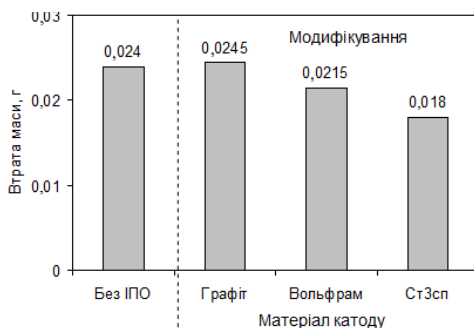
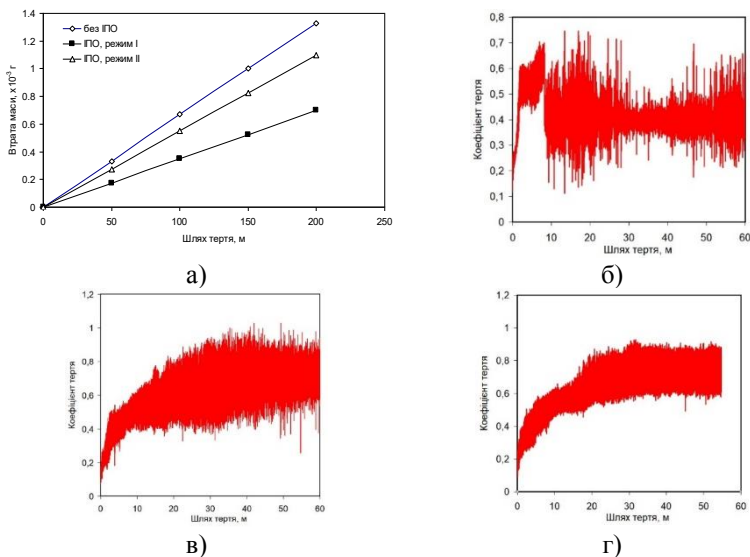


Рисунок 4.19 – Абразивна зносостійкість високохромистого чавуну 270X14Г4ФТ після плазмового модифікування з використанням різних матеріалів катоду

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 II (з оплавленням); його знос становив $1,10 \cdot 10^{-3}$ 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 %.



(а) кумулятивні криві зносу в залежності від шляху тертя; (б-г) зміна коефіцієнту тертя впродовж випробувань: (б) без ППО, (в) ППО (режим I), (г) ППО (режим II)

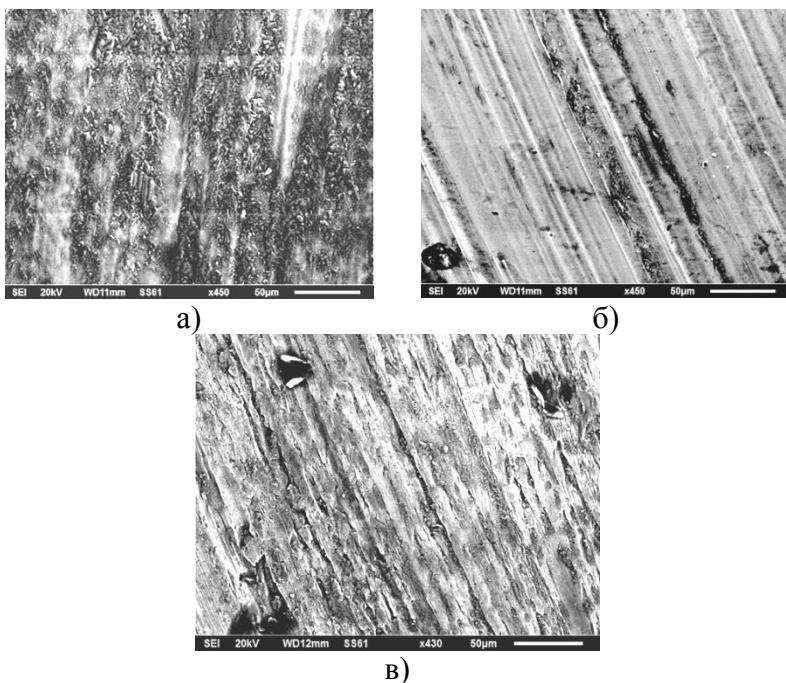
Рисунок 4.20 – Трибологічні характеристики плазмово-модифікованої сталі 75Г

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 $\sim 0,70$). 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 насичення поверхні киснем із утворенням товстих окисних плівок, які деякий час грають роль твердого мастила, знижуючи силу тертя. Заплове 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.

В зразках, модифікованих плазмовим імпульсом, внаслідок високої твердості зміцнена поверхня деформувалась менш інтенсивно, тобто вона піддавалась 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 передеформуванням елементів рельєфу (рис. 4.21, б).



(а) без модифікування; (б) після ІПО за режимом І; (в) після ІПО за режимом ІІ

Рисунок 4.21 – Поверхня зносу сталі 75Г

Більш м'який (внаслідок підвищеного вмісту $A_{\text{зал}}$) зразок, оброблений за режимом ІІ, зношувався з утворенням більш глибоких рисок та інтенсивним деформуванням елементів рельєфу, з видаленням наклепаних мікрочасток металу (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.

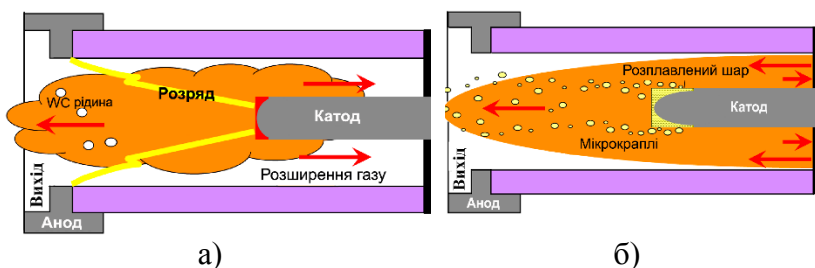
5 ЗАСТОСУВАННЯ ІМПУЛЬСНО-ПЛАЗМОВОЇ ОБРОБКИ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ ЧАВУНОПОДІБНИХ ПОКРИТТІВ «МАТРИЦЯ+КАРБІДИ»

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 прогрівається (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.



(а) випаровування стінок камери та електродів і викид першої порції потоку плазми; (б) плавлення катода та відрив мікрокрапель (друга стадія)

Рисунок 5.1 – Стадії викиду катодних матеріалів з каналу ЕАПП

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 [129], [130].

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 [131]. 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].

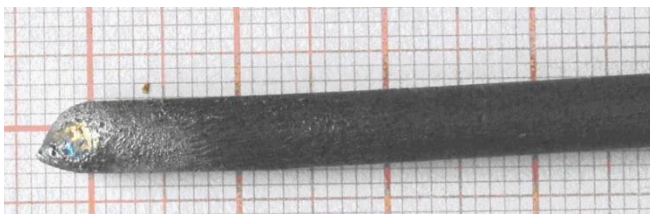


Рисунок 5.2 – Робоча частина катоду ЕАПП (матеріал – сталь Ст3сп) зі слідами ерозії

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

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

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 [131] 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/(кг·К), $T_L = 1663$ 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 електроду. 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 плазових імпульсів в ЕАПП

Матеріал катоду	Питома ерозія, мг/Кл	Температура плавлення, °С
Сталь СтЗсп	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 катода ($\rho_M = 7850$ 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 катода і найбільш віддаленій від нього межі розплаву до-рівнював 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:

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

Приймемо, 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 відрізнятися від атмосферного на величину ~ 10 атм, що близько до даних, наведених у [132]. Як показано в роботі [133], 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:

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

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 сильнотривого розряду, але є значно меншим за тривалість викиду всіх крапель. Тоді витік газу з ЕАПП у процесі викиду однієї краплі можна вважати квазістаціонарним. Оскільки траєкторії крапель збігаються із лініями струму газу всередині камери, то попереднє рівняння можна проінтегрувати вздовж траєкторії. В результаті отримуємо рівняння Бернуллі:

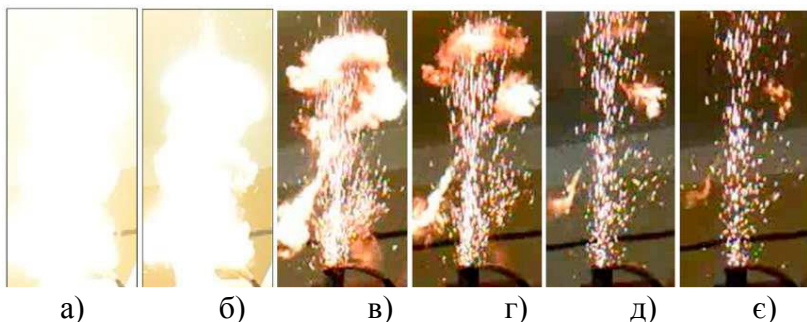
$$\rho_D \frac{v^2}{2} = p_K - p_0, \quad (5.12)$$

де p_K – тиск газу поблизу вістря катода;

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

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_1 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.



(а) 5 мс; (б) 7,5 мс; (в) 11,7 мс; (г) 15 мс; (д) 20,8 мс; (е) 25 мс
Рисунок 5.3 – Фотофіксація викиду крапель катоду (СтЗсп) з ЕАПП впродовж різного часу після розряду ($U_0 = 4$ кВ)

Зіткнення крапель із поверхнею зразка. На рис. 5.4 представлено зображення сталевих крапель на скляній підложці, отриманих шляхом ІПО 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. Оцінимо геометричні розміри таких дисків, простеживши за перетворенням енергії краплі.

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

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

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

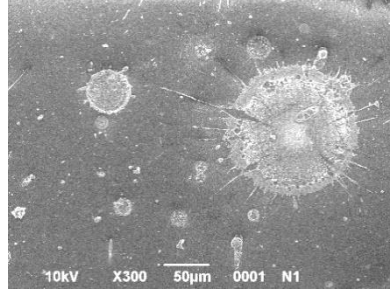


Рисунок 5.4 – Сталеві краплі СтЗсп на скляній підложці

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:

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

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), товщина диска дорівнює:

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

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 мкм – 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 інjektуються 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 $q_o = 1,75 \cdot 10^9$ Вт/м², 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 ~ 100 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.

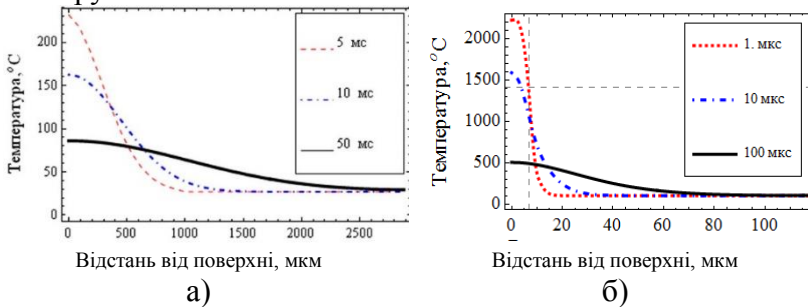
Як було показано вище, товщина утвореного з краплі диска є набагато меншою за його радіус. Тоді питання про застигання краплі зводиться до одномірної задачі застигання тонкого шару на підложці, яка описується рівнянням теплопровідності (див. рівняння (4.1)). Швидкість V_f просування границі розділу «рідина (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.



(а) після зіткнення з плазмовим потоком; (б) після осадження краплі
Рисунок 5.5 – Температурні поля в тілі зразка та металевій краплі в різні моменти часу ($q_0 = 1,75 \cdot 10^9$ Вт/м²)

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 [134].

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 [135]. У табл. 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 оксиду TiO_2 , який присутній на поверхні титану, адсорбувати атмосферні гази при нагріві [136].

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.

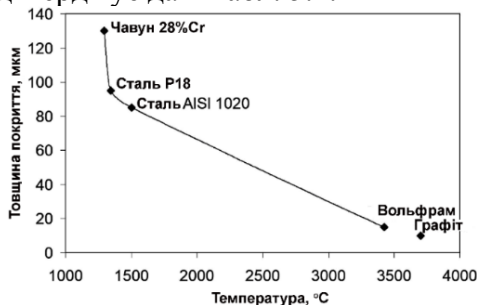


Рисунок 5.6 – Вплив температури плавлення катоду на середню товщину покриття (10 плазмових імпульсів)

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 леговані 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 катоду 230X28ГЗ

Для перевірки цієї гіпотези виконали дослідження покриття, отриманого за допомогою катоду, 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 [137]. Мікроструктура катоду 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 слугував інший

високохромистий чавун – 270Х15Г2НМФТ. Після 10 імпульсів ($U_0 = 4,0$ кВ) на поверхні підложки утворився модифікований шар – покриття товщиною 200 мкм – 230 мкм, яке суттєво відрізнялося від вихідного чавуну своєю мікроструктурою (рис. 5.7, б). В нетравленому стані воно виглядало однорідним, без евтектичних карбідів, характерних для матеріалу катоду (рис. 5.7, а). В покритті спостерігались тріщини, які розповсюджувались з поверхні до основи. Після травлення покриття набуло смугастості (рис. 5.7, в); в межах темних смуг було виявлено тонку карбідну сітку, яка облямовувала дрібні (0,5 мкм – 2 мкм) зерна твердого розчину (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 переважно аустенітний стан металевої матриці, що зумовило відносно невисоку твердість покриття (650 ± 47 HV).

Пересиченість аустеніту створювало умови для його розпаду при застосуванні термічної обробки, кінетика якого була вивчена в даній роботі [138]. Зразки з нанесеним покриттям витримували при 950°C 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 мкм – 0,07 мкм, розташовані переважно вздовж границь зерен (рис. 5.7, д); крім того, було виявлено пограничні агломерації карбідів шириною 0,15 мкм – 0,40 мкм. Витримка впродовж 15 хв привела до подальшого виділення карбідів з одночасною їх коагуляцією та укрупненням карбідних часток максимально до ~ 2 мкм (рис. 5.7, є).

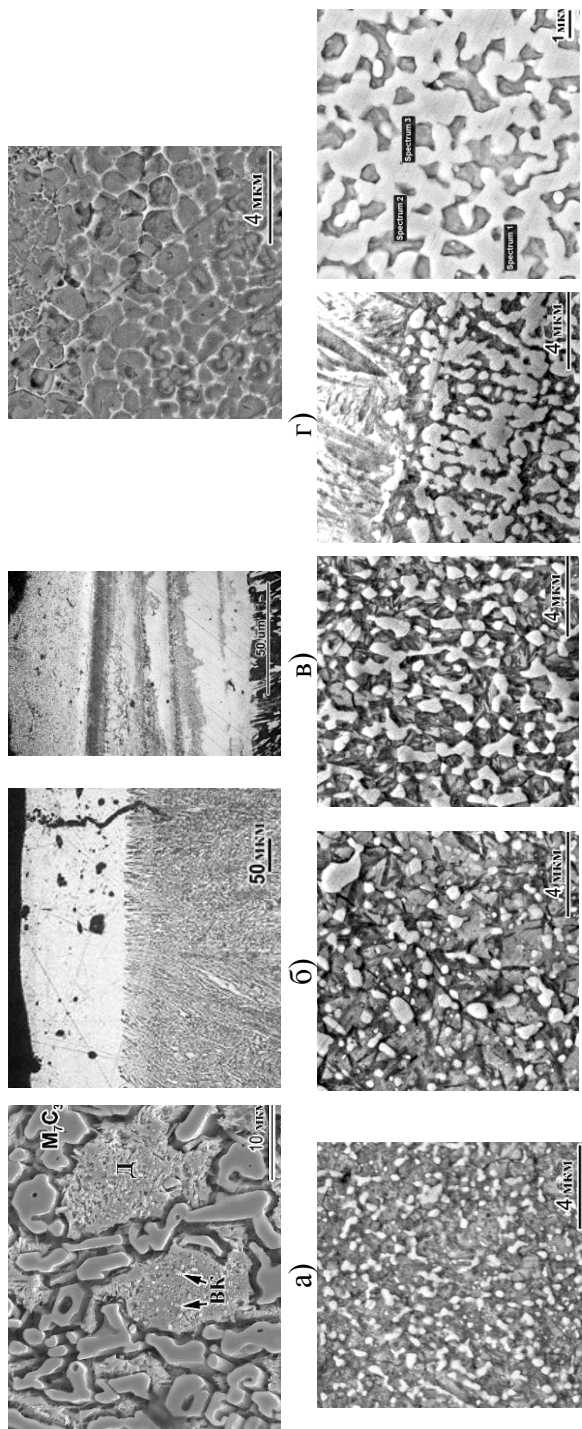


Рисунок 5.7 – Мікроструктура катоду (чавун 230X28ГЗ) та покриття після термічної обробки з витримкою (Д – дендрит, ВК – вторинні карбіди)

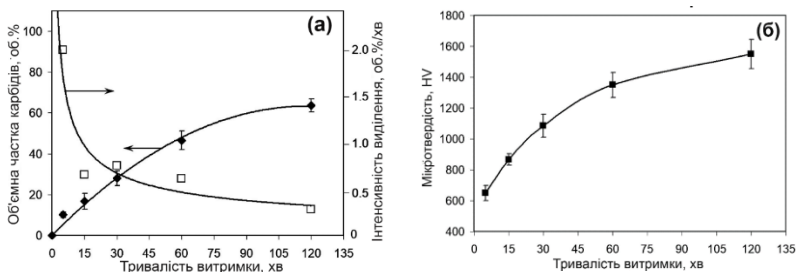
З укрупненням карбідів проявилась структура матриці у вигляді дрібногочастого мартенситу (з довжиною голок ≤ 2 мкм). Витримка впродовж 30 хв сформувала великі блочні карбіди у вигляді розірваної сітки по межах зерен мартенситної матриці (рис. 5.7, ж). Збільшення тривалості витримки до 60 хв викликало прогресуюче збільшення об'ємної частки карбідів, що проявилось у потовщенні карбідної сітки та злитті її окремих фрагментів (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 (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:

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

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

Зі збільшенням тривалості витримки мікротвердість покриття поступово зростала, сягнувши максимального значення (1553 ± 92 HV) після витримки впродовж 120 хв (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.



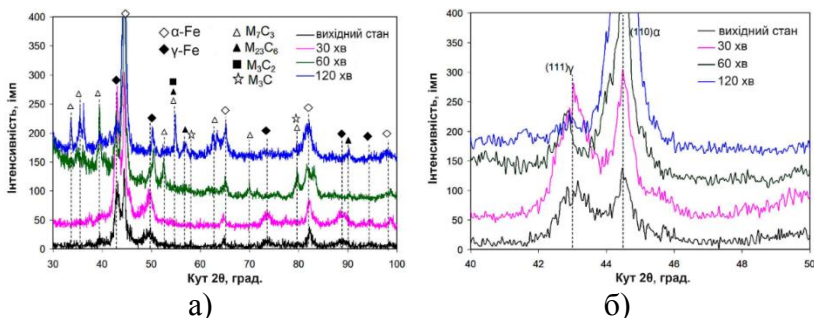
(а) об'ємна частка карбідів і інтенсивність їх виділення; (б) мікротвердість покриття

Рисунок 5.8 – Вплив тривалості витримки при 950 °С процес виділення карбідів

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 карбіду M_7C_3 . Після 120 хв витримки до піків M_7C_3 додалися слабкі лінії карбіду $M_{23}C_6$. З урахуванням інтенсивності відповідних піків можна зробити висновок, що карбідна фаза термообробленому впродовж 120 хв покритті складається більшою частиною з гексагонального карбіду M_7C_3 з невеликою кількістю кубічного карбіду $M_{23}C_6$.

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 %.



(а) діапазон кутів $2\theta=30-100^\circ$; (б) діапазон кутів $2\theta=40-50^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$)

Рисунок 5.9 – Дифрактограми покриття до і після термообробки

Отримані результати були зіставлені із результатами термодинамічного моделювання кристалізації матеріалу катоду (чавуну 230Х28Г3), 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 $1220^\circ\text{C} - 1280^\circ\text{C}$. При подальшому охолодженні до 870°C 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°C 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 .

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 дифузією атомів хрому.

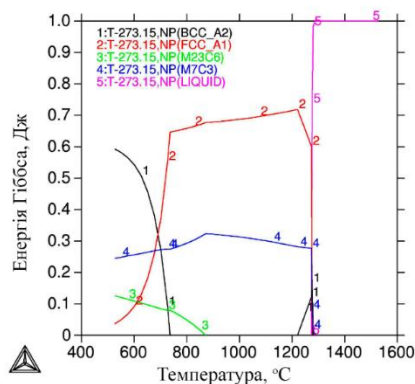


Рисунок 5.10 – Зміна фазового стану чавуну 230X28ГЗ при кристалізації

Зародження карбіду M_7C_3 відбувається на цементитній сітці, що виникла по межах зерен відразу після кристалізації покриття (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 [139], [140], 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 карбіду M_7C_3 і далі – карбіду $M_{23}C_6$. 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 (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

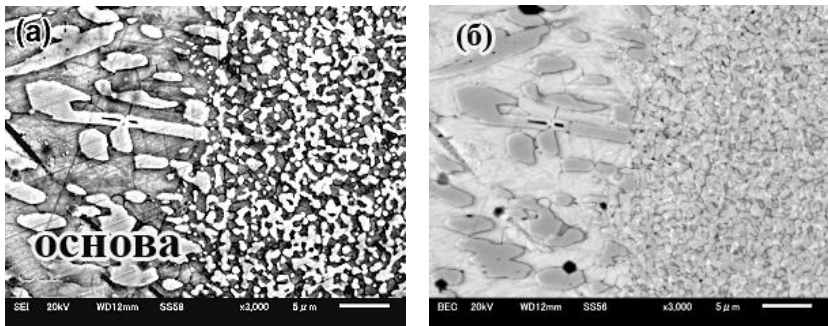
термодинамічних розрахунків: α -фаза (ОЦК-решітка), M_7C_3 , $M_{23}C_6$. Це означає, що після пост-плазмової термічної обробки мікроструктура покриття максимально наблизилася до термодинамічно стабільного стану. У той же час реальний вміст хрому в карбіді M_7C_3 істотно відрізняється від рівноважної концентрації. Згідно з «Thermo-Calc» розрахунками, карбід M_7C_3 містить 62,1 % Cr, тоді як при EDS-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 230Х28ГЗ, 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	C	O	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

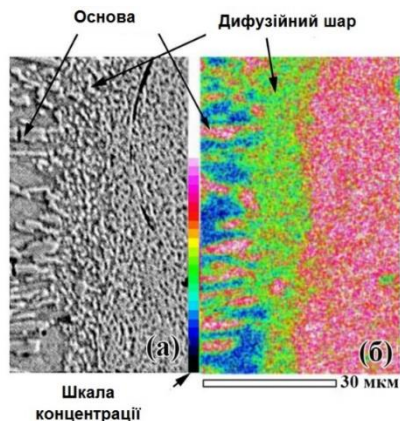
Рисунок 5.11 ілюструє мікроструктуру в перехідній зоні між покриттям і підложкою. Як видно із зображення у вторинних електронах (рис. 5.11, а), чітка границя між ними відсутня, що вказує на добре металургійне з'єднання покриття з

основною. 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 ($Z_{Fe} = 26$).



(а) зображення у вторинних електронах; (б) BSE-зображення
Рисунок 5.11 – Перехідна зона між покриттям і підложкою після пост-обробки

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 мкм – 11 мкм) між покриттям і основою із проміжним вмістом Cr. Цей шар являє собою дифузійну перехідну зону, яка утворилась внаслідок плазмового оплавлення підложки з подальшим перемішуванням матеріалу основи (270X15Г2НМФТ) з мікрокраплями катодного матеріалу (230X28Г3). Це утворило зростаючий градієнт концентрації хрому в напрямку від підложки (15 % Cr) до покриття (28 % Cr), що сприяє збільшенню міцності зчеплення покриття з основою.



(а) зображення у вторинних електронах; (б) відповідний розподіл хрому

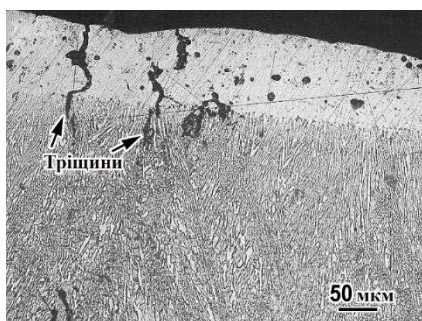
Рисунок 5.12 – Розподіл хрому в перехідній зоні

5.2.2 Покриття, отримане з використанням сталі ледебу-ритного класу P18

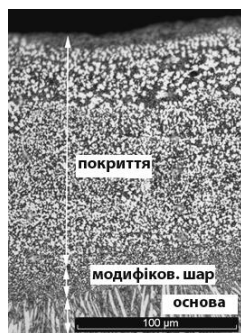
Аналогічні дослідження були проведені із використанням катоду, виготовленого із сталі P18 [141]. Ця сталь відноситься до ледебуритного класу, і її кристалізація йде через утворення евтектики «аустеніт + M_6C » при $1342\text{ }^{\circ}\text{C}$ [142]. Наявність легкоплавкої складової в структурі цієї сталі має полегшувати утворення крапельної фракції та її масоперенос при імпульсно-плазмовій обробці. ППО проводили при $U_0 = 4,0\text{ кВ}$, кількість імпульсів – 10. Як і в попередньому випадку, підложкою служив чавун 270X15Г2НМФТ.

В результаті застосованої обробки на поверхні чавуну сформувалося однорідне покриття завтовшки 160 мкм – 170 мкм , в межах якого було зафіксовано тріщини та окремі пори (рис. 5.13, а). Після пост-термічної обробки ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 год, охолодження в маслі) в структурі покриття виявилось багато карбідних включень (рис. 5.13, б), кількість та дисперсність яких змінювалися по глибині шару немонотонним

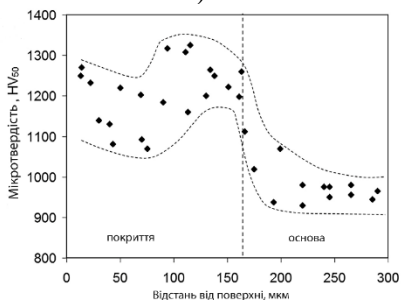
чином, вказуючи на певну шаруватість покриття (рис. 5.13, в). Об'ємна частка включень покриття варіювалася від 31 % до 61 %. Мінімальній кількості включень відповідав їх максимальний розмір (середній діаметр 3,0 мкм – 3,6 мкм), який фіксувався в зовнішньому шарі на глибині 25 мкм – 40 мкм від поверхні. Найбільш дисперсні включення були присутні на межі покриття з основним металом у шарі завтовшки 15 мкм – 20 мкм; середній розмір включень тут становив 1,0 мкм, їх об'ємна частка складала 32 %.



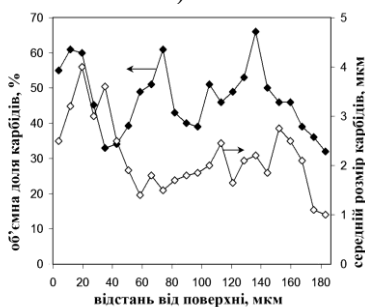
а)



б)



в)



г)

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

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

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 ($(W_3Fe_3)C$).

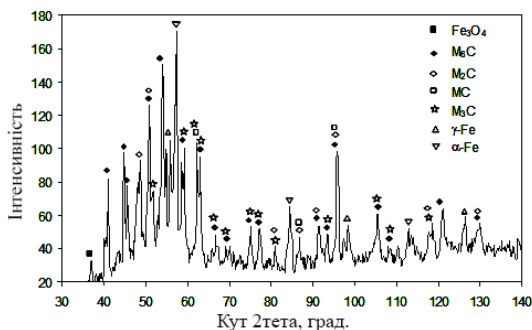


Рисунок 5.14 – Дифрактограма покриття, отриманого застосуванням катоду зі сталі P18 (FeK_{α})

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 мкм – 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. Ділянки матриці, прилеглі до карбідів, також мали підвищену

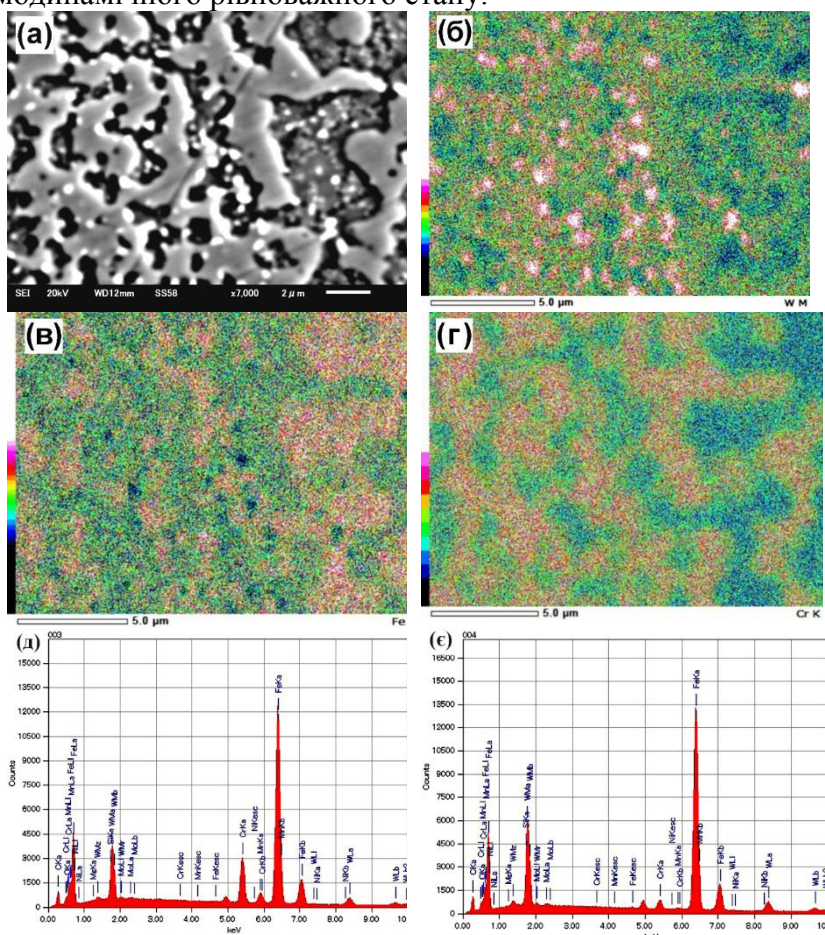
концентрацію вольфраму та хрому, а більш віддалені від карбідів ділянки були збагачені залізом. Локальний EDS показав, що карбіди M_6C містять в середньому 7,0 % C; 6,2 % Cr; 70,6 % Fe; 14,9 % W (рис. 5.15, а). Крім карбідів M_6C , в структурі були присутні дрібні (до 0,5 мкм) карбіди зернистої форми, 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 (рис. 5.15, д, є).

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.

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 [143]. Це пояснюється малим розміром карбідів, внаслідок чого на результати EDS значною мірою впливали навколишні ділянки матриці, в яких вміст вольфраму був набагато нижчим за самі карбіди.

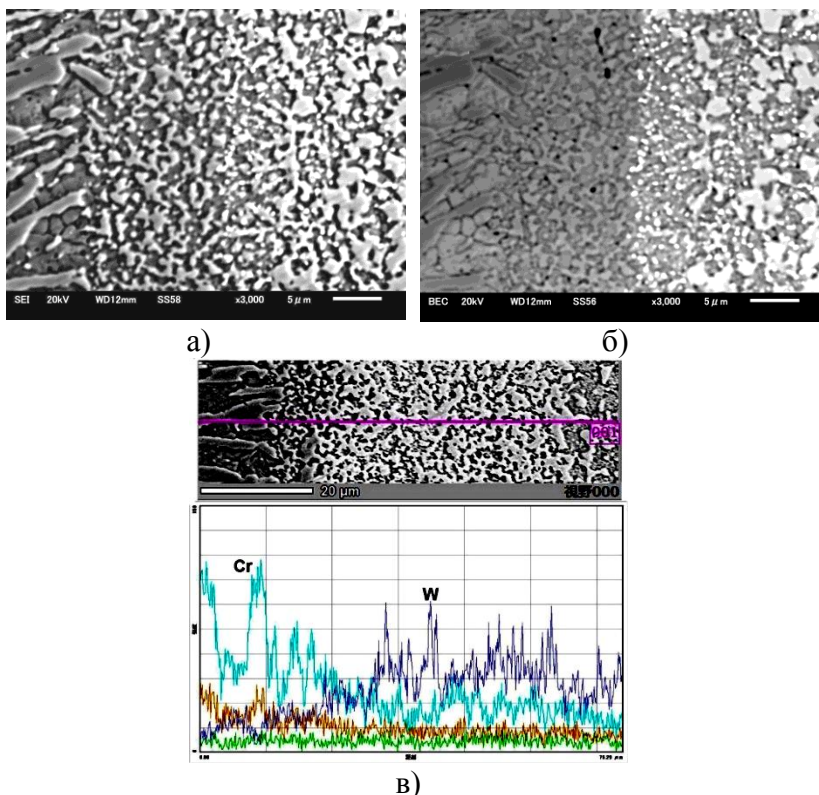
Відсутність вольфраму в перехідному шарі та знижений вміст хрому в карбідах цього шару підтверджується розподілом елементів уздовж лінії сканування (рис. 5.16, в). Отримані результати показують, що в імпульсно-плазмовому

покритті, нанесеному з використанням катоду Р18, при термічній пост-обробці протікають ті ж самі структурні перетворення, як і у високохромистому покритті, тобто відбувається розпад пересиченого аустеніту з виділенням карбідів, внаслідок чого покриття набуває структури, близької до термодинамічного рівноважного стану.



(а) мікроструктура; (б) розподіл W, (в) розподіл Fe; (г) розподіл Cr; (д) EDS -спектри карбідів M_6C і (е) M_2C

Рисунок 5.15 – Мікроструктура ділянки покриття і розподіл хімічних елементів в її межах



(а) зображення у вторинних електронах; (б) BSE-зображення; (в) розподіл елементів вздовж лінії сканування

Рисунок 5.16 – Структура перехідної зони «покриття/основа»

Відмінністю структури покриття від структури катода P18 є значно вища об'ємна частка карбідної фази: якщо в P18 вона не перевищує 20 % [144], то в отриманому покритті її частка сягає 61 %. Можна припустити, що в цьому випадку також відбувалось насичення мікрокрапель катоду атомарним вуглецем із плазмового газу, як це відмічалось вище для катоду із високохромистого чавуну.

5.2.3 Нанесення шаруватих покриттів використанням монолітних катодів

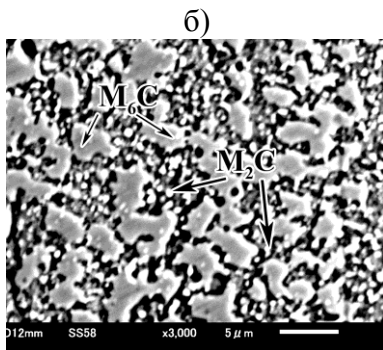
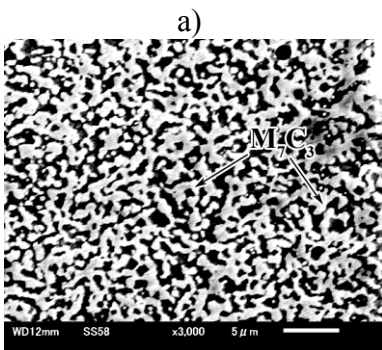
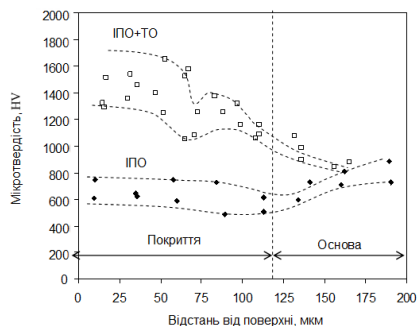
5.2.3.1 Двошарове покриття

Оскільки формування монопокриттів із застосуванням катодів із 230Х28ГЗ та сталі Р18 мало однаковий механізм, було досліджено можливість отримання шаруватих імпульсно-плазмових покриттів з перемінним хімічним складом по їх перетину [145]. Це передбачало зміну катоду при нанесенні покриття. Отримання двошарового покриття проводили за наступною схемою ІПО: п'ять імпульсів з катодом Р18 + п'ять імпульсів з катодом 230Х28ГЗ. В результаті утворилось покриття товщиною 110 мкм – 130 мкм (рис. 5.17, а); його мікротвердість коливалась в межах 490 НV – 730 НV 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 мкм – 70 мкм, і більш темного нижнього шару (45 мкм – 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 мкм – 5 мкм, яка облямовувала границі зерен (рис. 5.17, в); об'ємна частка цих карбідів становила 60 % - 70 %.

Нижній шар відрізнявся присутністю крупних карбідів блочного типу перетином 5 мкм – 20 мкм, які залягали окремо, не поєднані в суцільну сітку (рис. 5.17, г). Поміж крупними карбідами, а також всередині них залягали дисперсні включення зернистої форми діаметром 1 мкм - 3 мкм. Об'ємна частка включень у другому шарі варіювалась в межах 45 % - 51 %. Шари були розділені темною зоною, практично вільною від карбідних включень. Пост-плазмова

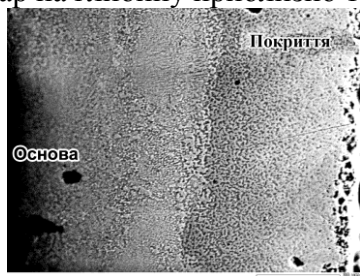
термічна обробка викликала різке (в $\sim 2,5$ рази) підвищення мікротвердості покриття відносно вихідного (ІПО) стану. При цьому верхній шар мав більшу твердість (1200 HV – 1650 HV), аніж нижній шар (1050 HV – 1350 HV). Твердість проміжної (між шарами) зони становила 1000 HV – 1230 HV.



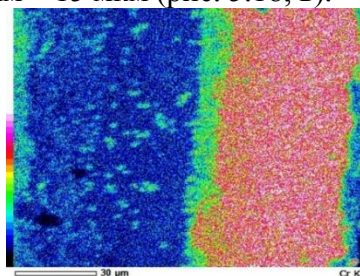
а) мікроструктура покриття; б) зміна мікротвердості по перетину покриття; в) верхній шар; г) нижній шар
Рисунок 5.17 – Мікроструктура двошарового («28 % Cr» + «18 % W») покриття після пост-плазмової термічної обробки та зміна мікротвердості по перетину покриття

На рис. 5.18 представлено розподіл легуючих елементів по перетину покриття. З рис. 5.18, б випливає, що хром зосередився, в основному, в зовнішній частині покриття, тоді як в

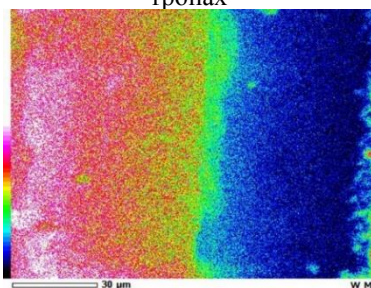
нижньому шарі він був присутній лише в окремих точках, які за розмірами відповідають крупним карбідним включенням. Між верхнім (багатим на хром) і нижнім шарами залягає дифузійна зона (зеленого кольору) із середнім вмістом хрому. Вольфрам практично повністю був сконцентрований в нижньому шарі (рис. 5.15, 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 мкм – 15 мкм (рис. 5.18, в).



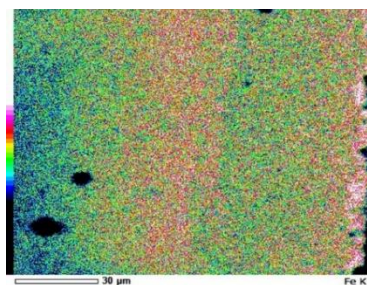
а) зображення у вторинних електронах



б) розподіл Cr



в) розподіл W



г) розподіл Fe

Рисунок 5.18 – Розподіл елементів по перетину двошарового («28%Cr»+«18%W») покриття

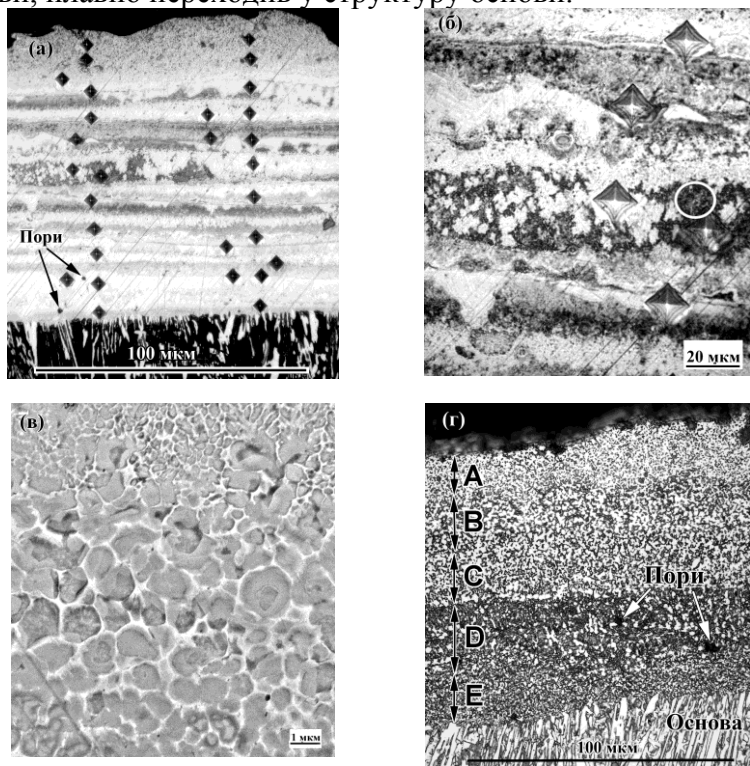
Залізо було зосереджено, в основному, у верхньому шарі (рис. 5.18, г), при цьому по мірі наближення до нижнього шару концентрація заліза зменшується, а вольфраму – зростає. Аналіз представлених результатів показує, що внутрішній шар, прилеглий до основи, є збагаченим на вольфрам

внаслідок використання катода зі сталі Р18. У свою чергу, зовнішній шар є насичений хромом як результат плазмового перенесення речовини чавунного катода (230Х28Г3). Морфологія виявлених в покритті карбідів та їх об'ємна частка були аналогічні тому, що спостерігалось в монопокриттях, сформованих 230Х28Г3 та Р18. 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 напруг 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 Р18; третій-четвертий та сьомий-восьмий імпульси – чавуном 230Х28Г3 (основою слугував чавун 270Х15Г2НМФТ) [146]. В результаті ППО було отримано покриття перемінної товщини 80 мкм – 120 мкм (рис. 5.19). Покриття мало смугасту будову (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 (рис. 5.19, б, в). Чіткої границі між покриттям

і основою не спостерігалось: шар, що лежить ближче до основи, плавно переходив у структуру основи.



(а-в) після ІПО; (г) після пост-плазмової термообробки

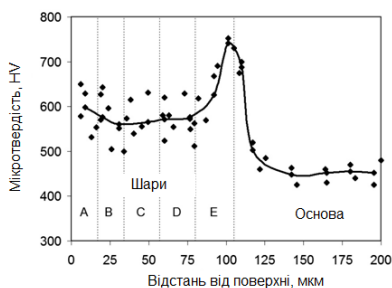
Рисунок (в) показує мікроструктуру в межах кола на рисунку (б)

Рисунок 5.19 – Мікроструктура багат шарового покриття.

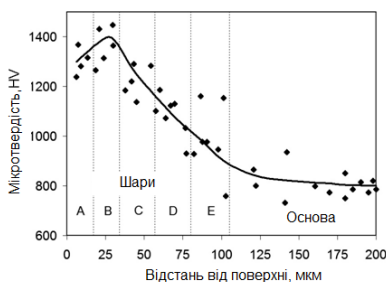
Після ІПО проводили об'ємну термічну обробку (гартування в маслі від 950 °С, витримка 2 год). Як видно з рис. 5.19, г, в межах термообробленого покриття було виявлено п'ять різних структурних шарів. Верхній (світлий) шар (А) мав товщину 15 мкм – 25 мкм; аналогічну будову мав шар С, який залягав на відстані 30 мкм – 50 мкм від поверхні. Ці два шари розділені шаром В товщиною 15 мкм – 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 E товщиною 11 мкм – 18 мкм, який мав однорідну дисперсну будову. Між усіма шарами покриття спостерігався плавний перехід без наявності чітко вираженої границі.

До пост-обробки мікротвердість покриття варіювалася в діапазоні 500 HV – 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 HV – 750 HV, після чого вона знижувалася до 420 HV – 480 HV, тобто до рівня мікротвердості основи. Після термічної пост-обробки мікротвердість шару А зросла до 1240 мкм – 1360 HV із середнім значенням ~ 1300 HV. Найвищі показники мікротвердості були зафіксовані в шарі В (1265 HV – 1445 HV із середнім значенням ~ 1400 HV). Мікротвердість шарів С, D і E монотонно зменшувалася з глибиною, сягаючи 950 HV – 1050 HV в шарі E. Термооброблена основа мала мікротвердість 730 HV – 930 HV із середнім значенням ~ 800 HV.



а) після IPO



б) після пост-плазмової термічної обробки

Рисунок 5.20 – Розподіл мікротвердості по перетину покриття

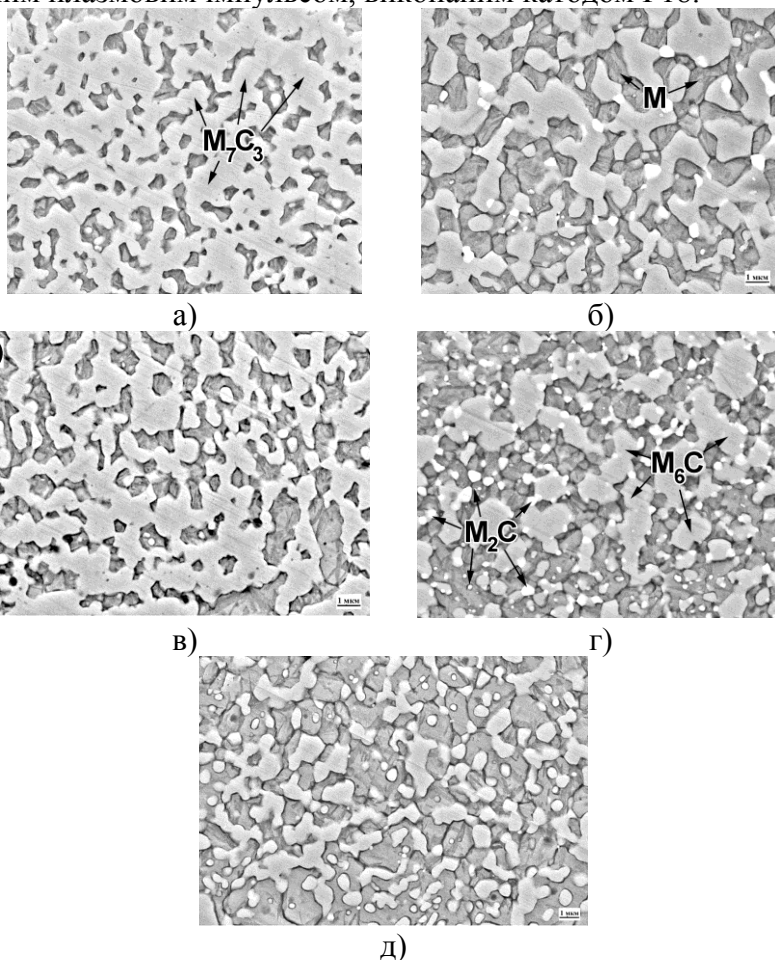
В структурі шарів А та С спостерігались у великій кількості карбідні включення у вигляді грубої сітки (рис. 5.21, а, в). Шари В та D містили крупні блокоподібні карбіди (1-4 мкм у поперечному перерізі), об'єднані у розірвану карбідну сітку (рис. 5.21, б, г), а також численні дисперсні (0,03 мкм – 0,5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

Таблиця 5.3 – Середні значення об'ємної долі карбідів у шарах термообробленого покриття

Шари	А	В	С	Д	Е
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 230Х28ГЗ та Р18. Підвищена кількість карбідів у шарах А й С, порівняно з шарами В та D (табл. 5.1), була зумовлена більш високим вмістом вуглецю та карбідоутворюючих елементів в катоді 230Х28ГЗ в порівнянні з катодом Р18. 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.



(а) шар А; (б) шар В; (в) шар С; (г) шар D; (д) шар Е
Рисунок 5.21 – Мікроструктура в різних шарах покриття
(М – мартенсит)

Оплавлення поверхні призвело до часткового розчинення евтектичних карбідів, що узгоджується з низькою

мікротвердістю шару Е у порівнянні з іншими. 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.

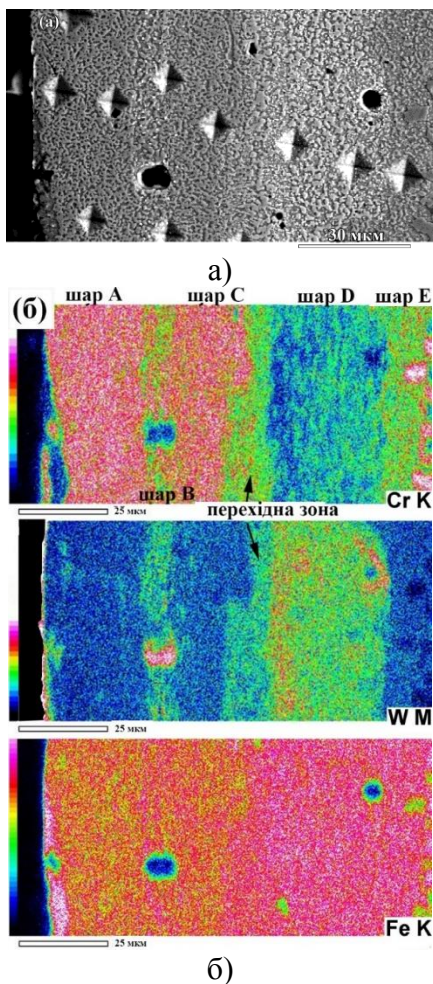
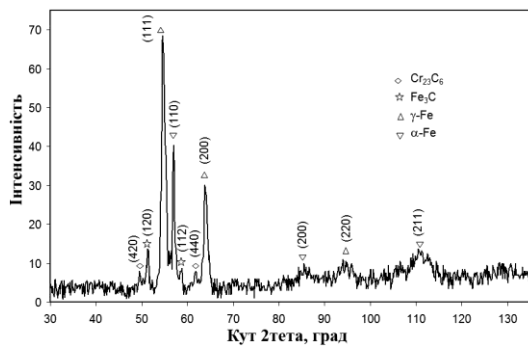


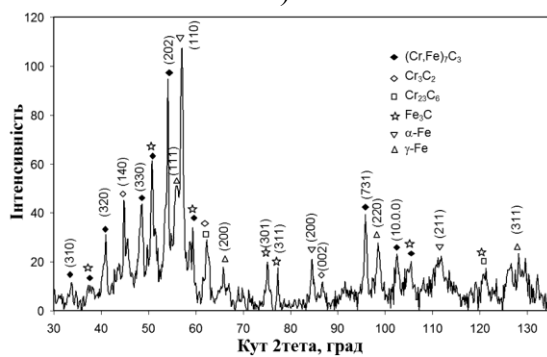
Рисунок 5.22 – Мікроструктура покриття (а) і розподіл Cr, W і Fe (б) по перетину цієї ділянки покриття

За даними рентгеноструктурного аналізу, структура багатошарового 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 $M_{23}C_6$ (рис. 5.23, б). Фазовими складовими шару D, нанесеного катодом P18, є мартенсит, $A_{зал}$ та карбіди M_6C (Fe_3W_3C), M_2C (W_2C) та M_3C (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 .

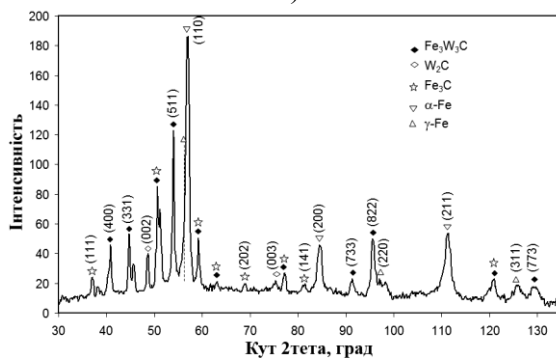
В таблиці 5.4 наведено хімічний склад карбідів в різних шарах покриття. Карбіди шарів А і С, нанесені катодом 230X28ГЗ, вміщують 30 % - 32 % Cr, крім того в них зафіксовано 1 % - 3 % вольфраму. Карбіди в шарі В є легованими на вольфрам і хром: крупні карбіди містять 26,9 % Cr і 15,4 % W, тоді як дрібні 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). Відомо, що розпад первородного аустеніту в високохромистих чавунах при 900 °C – 1000 °C відбувається за механізмом утворення ізольованих вторинних карбідів [9]. Вони виникають у вигляді нанорозмірних зародків [94], 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 230X28ГЗ, розпад аустеніту відбувався переважно вздовж границь зерен з формуванням та злиттям карбідів в суцільну сітку.



а)



б)



(а) шар А пост-обробки; (б) шар А після пост-обробки; (в) шар D після пост-обробки

Рисунок 5.23 – Дифрактограми покриття (FeK α)

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	K (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	K (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	K (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	K (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

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 P18. Переважання граничної дифузії над об'ємною в імпульсно-плазмових 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-х – 3-х кратну перевагу у кількості карбідів відносно матеріалу катоду, що пояснюється збагаченням покриття атомами вуглецю в процесі ПЮ. З метою оцінки ступеню збагачення

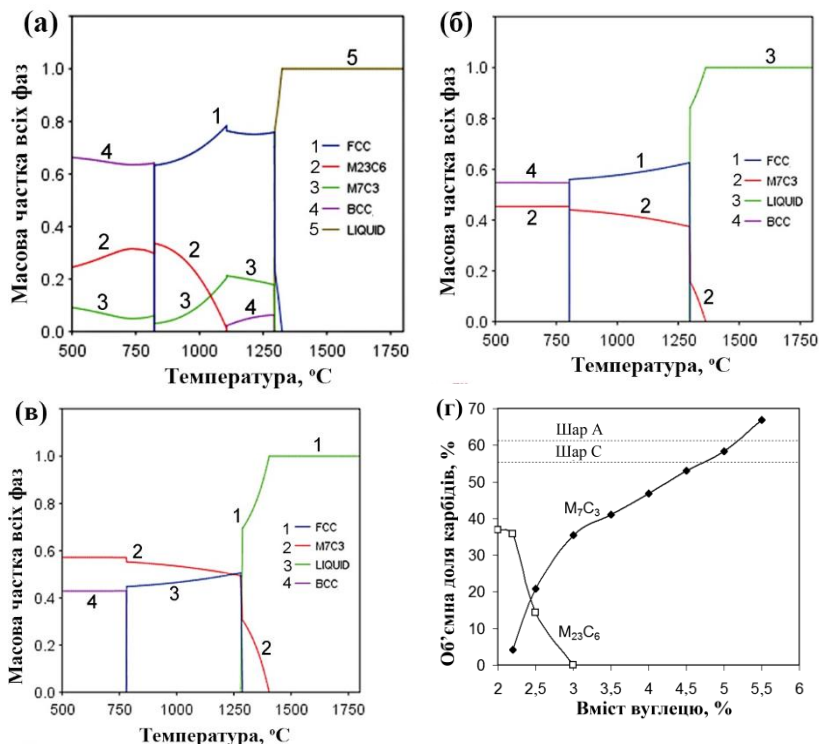
вуглецем шарів покриття за допомогою програми «Thermo-Calc» були проведені термодинамічні розрахунки для сплавів системи «М-Fe-C», де М описує вміст легуючих елементів у чавуні 230Х28Г3. Результати розрахунків показані на рис. 5.24 у вигляді кривих зміни фазового складу при кристалізації чавунів із різним 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 230Х28Г3) 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 (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 г·см³), карбідів M_7C_3 (6,97 г·см³) та $M_{23}C_6$ (7,20 г·см³ [147]), відповідно.

В якості MF_{γ} , $MF_{M_7C_3}$, $MF_{M_{23}C_6}$ 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 % С становить 35,8 %, що є близьким до експериментально знайденої об'ємної частки карбідів в чавуні 230Х28Г3 (2,3 % С).



(а) 2,2 % С; (б) 4 % С; (в) 5,5 % С; (г) залежність об'ємної частки карбідів від вмісту вуглецю

Рисунок 5.24 – Зміна фазового складу при кристалізації сплавів системи «М-Fe-C» (де М – 28 %Cr, 3 % Mn) при різному вмісті вуглецю

Значення об'ємної частки карбідів, зафіксовані в шарах А та С (61,3 % та 55,4 %, відповідно, табл. 5.3), відповідають вмісту вуглецю ~ 5,2 % і ~ 4,7 %, відповідно, що значно перевищує вміст цього елементу в матеріалі катоду (230Х28Г3). Отримані результати вказують на фактичне подвоєння вмісту вуглецю в матеріалі катоду в процесі ПЮ, що відповідно підвищує об'ємну частку карбідів в структурі. В таких умовах карбідоутворення має проходити за дефіцита

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 [148], [149]. 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 % [143]. 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 Fe і Cr.

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 (високохромисті чавуни, швидкоріжучі сталі, мультикомпонентні сплави, тощо) в якості катоду ЕАПП представляється перспективним з огляду на їх понижену 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

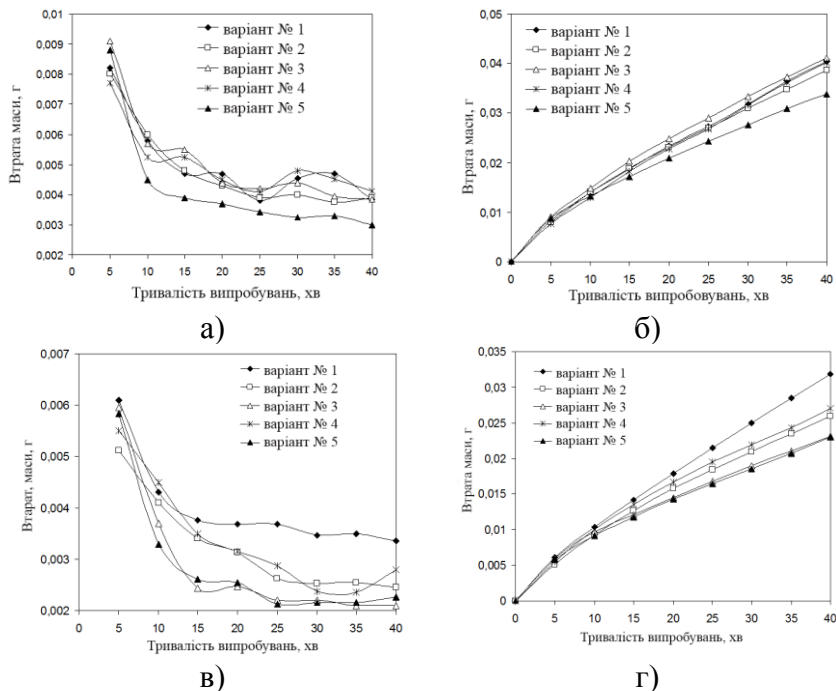
ударних навантажень наявність пластичного шару під зносо- стійким крихким шаром може перешкоджати розтріску- ванню та відшаруванню покриття. В даній роботі підви- щення функціональних можливостей покриття реалізується чередування шарів, багатих на хром і вольфрам: шари А і С (збагачені на хром) можуть захищати від корозії в окислюва- льних середовищах, тоді як шар В (багатий на W) має най- вищу мікротвердість внаслідок присутності карбідів M_6C , більш твердих за M_7C_3 . Шарувата структура має міцне метал- лургійне зчеплення з основою через перехідний дрібнокрис- талічний шар, який формується при оплавленні поверхні пер- шим плазмовим імпульсом.

5.2.4 Зносостійкість моно- та багатошарових покриттів

Було досліджено абразивну зносостійкість шаруватих ім- пульсно-плазмових покриттів, нанесених на чавун 270X15Г2НМФТ за 8 – 10 імпульсів із використанням катодів 230X28ГЗ та Р18 [150]. Нанесення виконували за наступними схемами: варіант № 1 (10 імпульсів Р18); варіант № 2 (10 імпу- льсів 230X28ГЗ); варіант № 3 (5 імпульсів 230X28ГЗ + 5 імпу- льсів Р18), варіант № 4 (5 імпульсів Р18 + 5 імпульсів 230X28ГЗ); варіант № 5 (2 імпульса 230X28ГЗ + 2 імпульса Р18 + 2 імпульса 230X28ГЗ + 2 імпульса Р18). Частину оброблених зразків піддавали пост-плазмовій термообробці за режимом: витримка при 950 °С впродовж 2 год з охолодженням у маслі. Випробування на абразивне зношування проводили за схемою «Three-Body Abrasion», описаною в розділі 2; результати пред- ставлені на рис. 5.25.

З рис. 5.25, а, в випливає, що для всіх режимів ІПО (як до, так і після пост-обробки) максимальний знос був зафіксо- ваний після перших 5 – 10 хвилин випробувань, 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.



(а, в) зміна втрати маси в часі; (б, г) кумулятивні криві зносу; (а, б) зразки після ППО; (в, г) зразки після пост-плазмової термічної обробки

Рисунок 5.25 – Результати випробувань моно- та багат шарових покриттів (різні варіанти нанесення) на абразивне зношування

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 ППО 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). 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 г -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.

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 P18 для нанесення монопокриттів представляється малоефективним, незважаючи на високий вміст вольфраму: зносостійкість таких покриттів виявляється зниженою у зв'язку із недостатню кількістю карбідів, що пов'язано із загальним невисоким вмістом вуглецю в сталі P18 ($\sim 0,85$ %). Почергове використання катодів дозволяє

збагачувати W-вмісні шари хромом і вуглецем за рахунок дифузії цих елементів з шарів, сформованих при нанесенні катодом 230X28ГЗ.

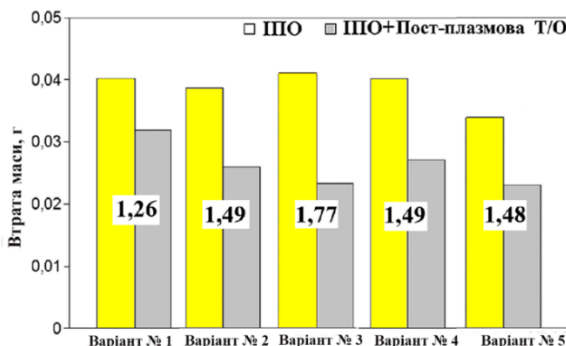
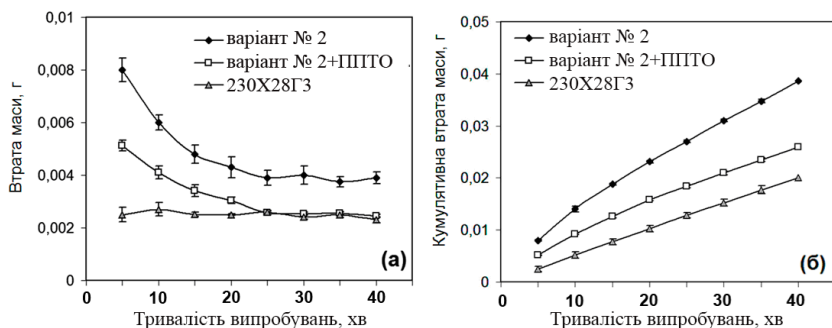


Рисунок 5.26 – Вплив пост-плазмової термообробки (ППО) на абразивну зносостійкість моно- та багатошарових покриттів, отриманих за різними варіантами нанесення (числа – значення коефіцієнта зниження зносу)

Зносостійкість покриття № 2, сформованого катодом 230X28ГЗ порівняли зі зносостійкістю самого матеріалу катоду – чавуну 230X28ГЗ в стані гартування [137]. Як випливає з рис. 5.27, а, після стабілізації процесу зношування (починаючи із 20 хв випробувань) чавунне покриття, піддане пост-обробці, та литий чавун 230X28ГЗ демонструють практично однакову зносостійкість, вказуючи на високий рівень трибологічних властивостей чавуну, синтезованого на металевій поверхні імпульсно-плазмовою обробкою.

Представлені дані показують, що імпульсно-плазмова обробка із застосуванням катодів з високолегованих Cr/W-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, ПЮ-покриття товщиною до 100 мкм також можуть бути використані для відновлення зношених прецизійних деталей з урахуванням припуску на фінішну механічну обробку. Отже, завдяки технології ПЮ, високолеговані зносостійкі чавуни можуть використовуватися для нанесення тонких поверхневих покриттів, де інші технології (литво, електродугове наплавлення, тощо) не можуть бути застосовані.



(а) зміна втрати маси в часі; (б) кумулятивні криві зносу

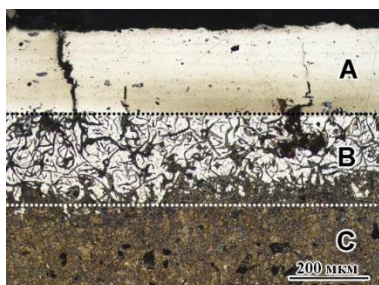
Рисунок 5.27 – Результати випробування на абразивний знос покриття (варіант № 2) у порівнянні із литим чавуном 230Х28ГЗ в стані гарту

Більш детальні дослідження трибологічних властивостей покриття, отриманого за допомогою катоду 230Х28ГЗ, було виконано при імпульсно-плазмовій обробці сірого чавуну СЧ-35 [151]. Після 10 імпульсів (при $U_0 = 4$ кВ) на поверхні сірого чавуну утворилося покриття товщиною 210 мкм – 250 мкм, мікротвердість якого коливалась в межах 620 мкм – 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 (рис. 5.28, е). Після пост-плазмової термічної обробки (950 °С, 2 год, масло) в приповерхневому шарі

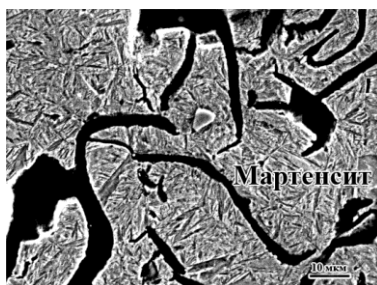
виникла градієнтна структура, яка складалась з трьох шарів – А (покриття), В і С (рис. 5.28, а). Зона С являла собою основу зразка, мікроструктура якого складалась з графітових пластинок і голчастого мартенситу; її мікротвердість становила 553 HV – 710 HV (рис. 5.28, б). Ближче до поверхні мартенсит поступово замінювався феритом, утворюючи феритно-мартенситну зону В змінної товщини (190 мкм – 290 мкм) (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 (рис. 5.28, г). Термообробка підвищила мікротвердість покриття до 980 HV – 1180 HV (рис. 5.28, д). Після пост-плазмової термічної обробки об'ємна частка карбіду M_7C_3 в покритті зросла до 48,2 %, а кількість аустеніту в металевій матриці знизилась до 4 % (рис. 5.28, є).

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 зношування (між другим та десятим циклами) показало, що перевага покриття була ще більшою – втрата маси знизилась у 3,2 рази (рис. 5.29, а). На зношеній поверхні покриття виявляло замкнуту сітку тріщин з «комірками» діаметром 0,5-1,0 мм (рис. 5.29, б). Усередині «комірок» поверхня була вигладженою (рис. 5.29, б) із низькою шорсткістю ($R_a = 0,64$ мкм і $R_z = 2,18$ мкм) (рис. 5.29, г).

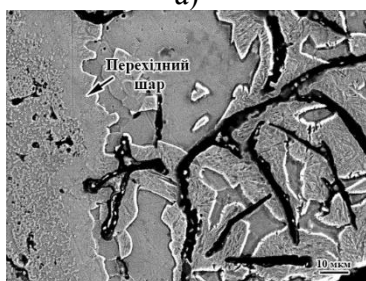
На відміну від цього, зношена поверхня підложки (ферит+графіт) мала глибокі паралельні борозни (рис. 5.29, в), демонструючи більш шорсткий профіль ($R_a = 4,59$ мкм і $R_z = 9,03$ мкм). Зношена поверхня термообробленої підложки (мартенсит+графіт) мала дещо меншу шорсткість ($R_a = 3,44$ мкм, $R_z = 8,57$ мкм), що відповідає її більш високій (на 17 %) зносостійкості відносно вихідної структури основи.



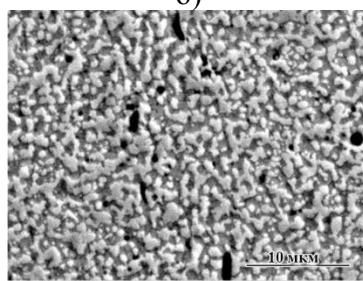
а)



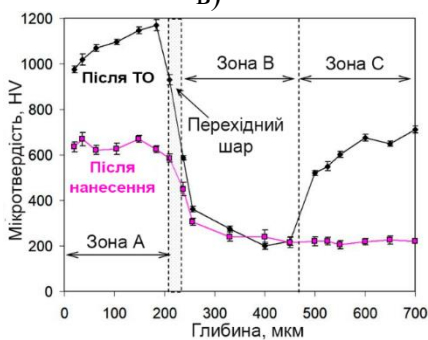
б)



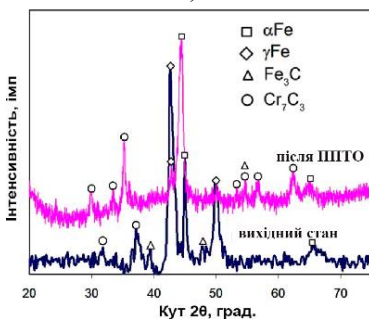
в)



г)



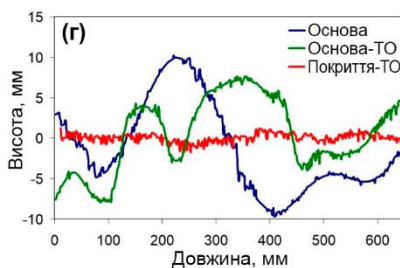
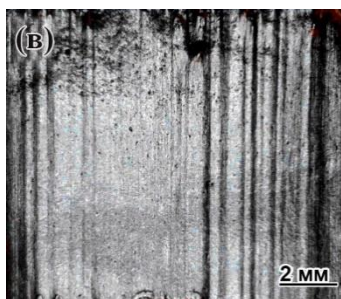
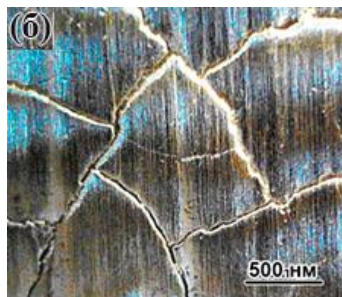
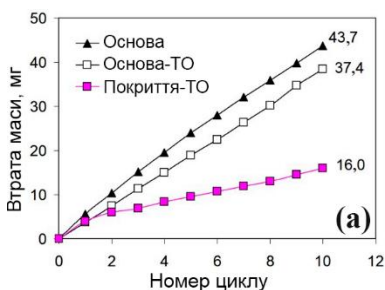
д)



е)

(а) структурні зони після ШПТО; (б) мартенсит та графіт в зоні С; (в) феритно-мартенситна структура в зоні В; (г) карбіди в зоні А; (д) розподіл мікротвердості по перетину покриття; (е) дифрактограми покриття

Рисунок 5.28 – Мікроструктура, мікротвердість та дифрактограми покриття на чавуні СЧ-35

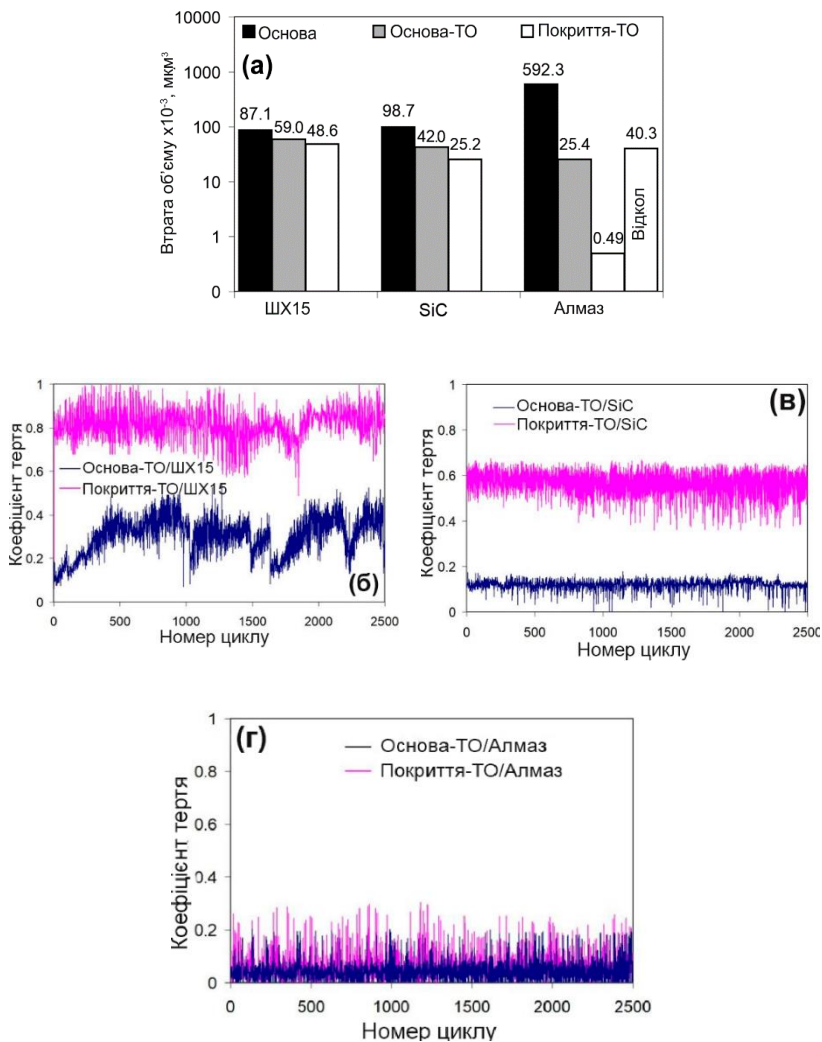


(а) кумулятивні криві абразивного зносу основи і покриття; (б) зношена поверхня покриття; (в) зношена поверхня основи (СЧ-35); (г) профіль зношеної поверхні зразків

Рисунок 5.29 – Результати випробування на абразивний знос основи та покриття (ТО – термічна обробка)

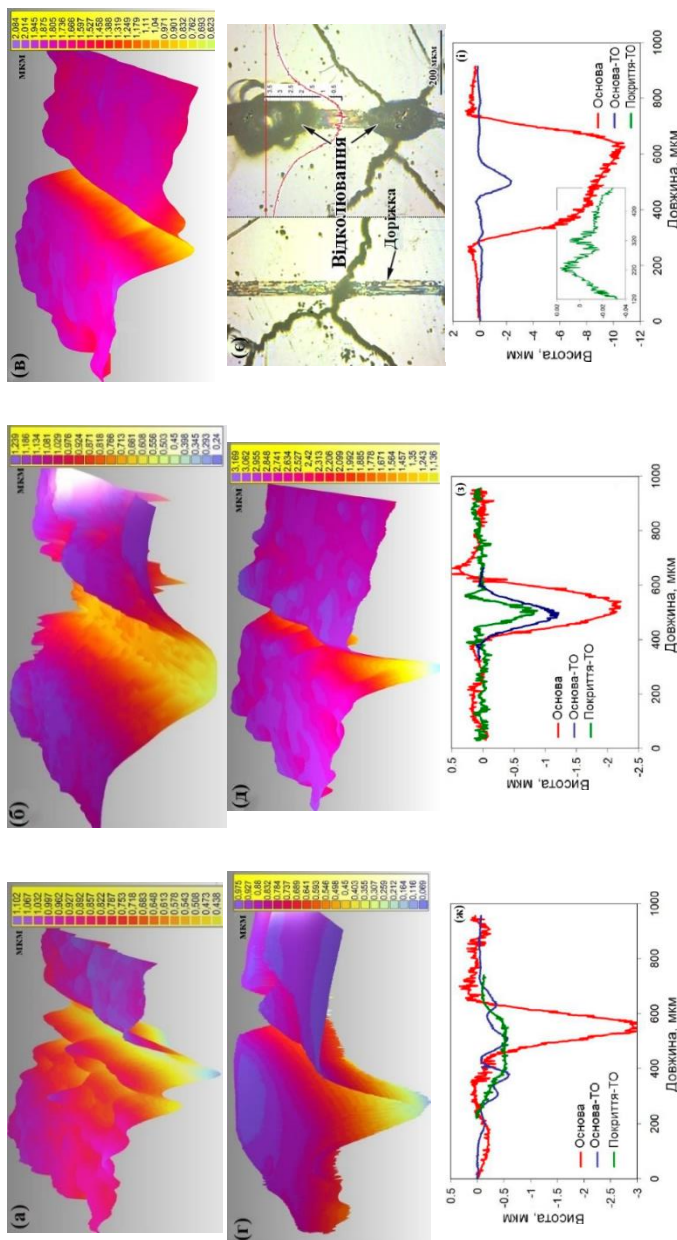
На рис. 5.30 і 5.31 представлені результати випробувань покриття на зношування в умовах сухого ковзання в контакт з контртілом, виготовленого з різних матеріалів.

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 $87,1 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^3$ (контртіло – кулька ШХ15) до $98,7 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^3$ (контртіло – кулька SiC) і до $592,3 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^3$ – при застосуванні в якості контртіла алмазного конуса.



(а) втрата об'єму; (б) зміна коефіцієнту тертя (μ) при терті по ШХ15; (в) по SiC та (г) по алмазному конусу (ТО – термічна обробка)

Рисунок 5.30 – Трибологічні характеристики покриття та основи (СЧ-35) при сухому ковзанні



(а, в, д) 3D-доріжки тертя на підложці; (б, г, е) 3D-доріжки тертя на покритті; (в, б) ШХ15; (в, г) SiC; (д, е) алмазний конус; (ж) профіль доріжок тертя в контактi із ШХ15, (з) профіль доріжок тертя в контактi із SiC та (і) алмазним конусом

Рисунок 5.31 – Результати випробування на знос в контактi з різними контргілками

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 (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 (рис. 5.30, в). Ковзання по алмазному конусу призвело до найнижчого рівня μ як для СЧ-35, так і для покриття (рис. 5.30, г).

Доріжки тертя на зношених поверхнях мали різний профіль залежно від дослідженої поверхні та типу контртіла (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 основі – глибокі (3 мкм) та більш вузькі (300 мкм). Після тертя в контакт з кулькою SiC (рис. 5.31, з) на усіх зразках виникли вузькі канавки різної глибини: ширина/глибина канавки були мінімальними для покриття (покритті були широкими та неглибокими – до 0,5 мкм, а на основі – глибокі (3 мкм) та більш вузькі (300 мкм). Після тертя в контакт з кулькою SiC (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 контакт з алмазним конусом (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 ($\sim 0,015$ мкм) (збільшений профіль поперечного перерізу показаний на вставці до рис. 5.31, і). Його відмінністю є сколи, переважно в місцях перетину доріжки з тріщинами (рис. 5.31, є, справа). Об'ємний знос на ділянках доріжки тертя без сколів (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.

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 основою). 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 контакт 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 мікролусок, 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 (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-Марбурґера [123]:

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

де a_m – коефіцієнт підгонки (0,008 для сплаву Fe-1,86 % C [152]);

TQ – температура гартування (20 °C).

При $f_M = 16$ % температура Ms 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 [115]. Об'ємний ефект перетворення «аустеніт → мартенсит» був отриманий з рівняння: $\Delta V_{A \rightarrow M} = 2,5 - 1,08 \cdot (C_\gamma \%)$ [153] за умови вмісту вуглецю в аустеніті (C_γ %), 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 Ст3сп. Завдяки плазмовому збагаченню вуглецем покриття набуло структури високовуглецевого мартенситу (750 HV) і не мало тріщин, характерних для покриття з чавуну 230X28ГЗ або Р18. Приймаючи $f_M = 90\%$, розраховали приблизну температуру M_S для мартенситного покриття, яка дорівнює 310°C . З урахуванням $M_S = 310^\circ\text{C}$, значення напружень для мартенситного покриття було розраховано за (5.24) - (5.27) як 2524 МПа, що вдвічі нижче, аніж було отримано для покриття 230X28ГЗ (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 стискання). Рівень напружень (2524 МПа) порівняли з опором міцності мартенситу, який розраховували за виразом [154]:

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

Оскільки ця залежність була отримана для діапазону твердості 129 HV – 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 ледбуритного 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 раціонального 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 [155], але їх застосування для формування імпульсно-плазмових покриттів залишається недослідженим.

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 10 x 10 x 25 мм, виготовленими зі сталі 75Г. Мікроструктура отриманого покриття зображена на рис. 5.32, а. Як видно, його товщина становила 95 мкм – 125 мкм. Покриття не містило тріщин та щільно прилягало до модифікованого шару основи, товщиною 33 мкм – 40 мкм (520 HV -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). 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 «легкими» 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 (рис. 5.32, б). Найбільша кількість включень (37 %) відповідала розмірам ≤ 1 мкм. Загальна частка дрібних включень (< 3 мкм) становила 61 %.

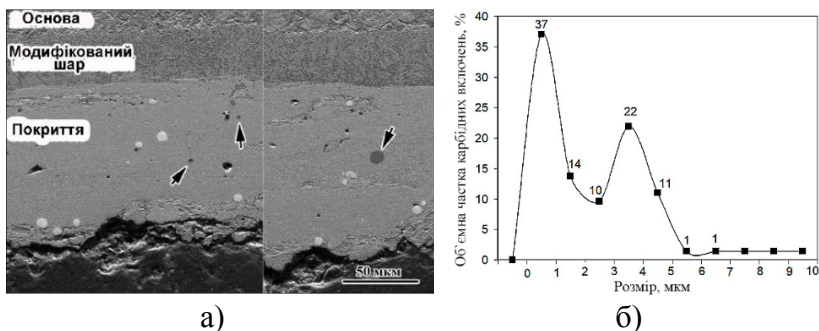
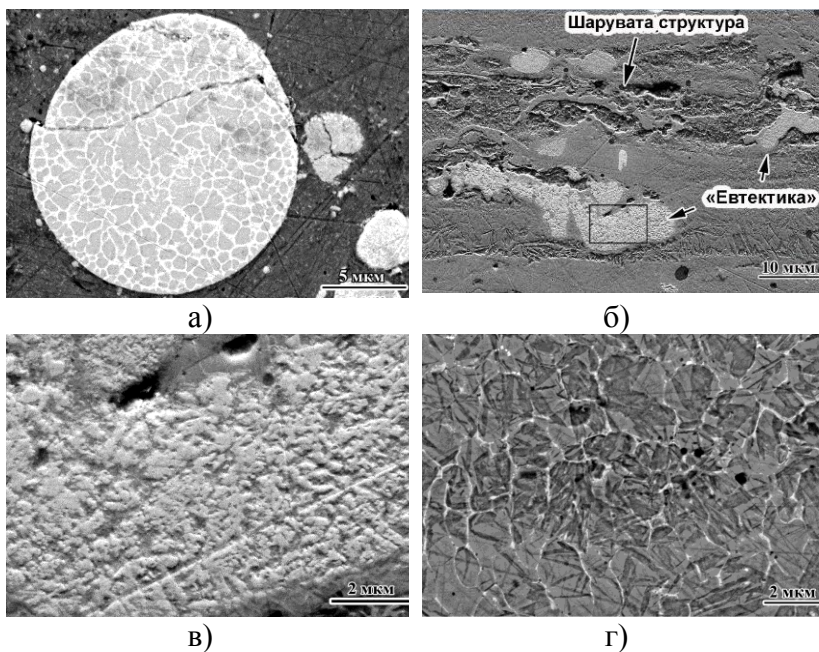


Рисунок 5.32 – BSE-зображення покриття (а) та розподіл за розміром карбідних включень в покритті (б)

Карбіди WC (світлі) більшою частиною мали округлу форму, складаючись із дрібних зерен діаметром 0,1 мкм – 1,8 мкм (рис. 5.33, а). Деякі з карбідів мали тріщини, які повністю розділяли включення на фрагменти. Мікротвердість світлих включень становила 1561 HV – 2310 HV із середнім значенням 1994 ± 240 HV, що відповідає літературним даним для карбіду WC [156]. Крім глобулярних включень, були виявлені карбіди вольфраму у вигляді карбідної сітки, подібної до евтектичних колоній (рис. 5.33, б-в), розташовані здебільшого у зовнішньому шарі покриття. Основний об'єм покриття складався із дрібногочастого мартенситу із зерном діаметром 0,5 мкм – 2,0 мкм, облямованим тонкою карбідною сіткою (рис. 5.33, г). Мікротвердість матриці коливалась в діапазоні 412 HV – 977 HV з середнім значенням $707 \text{ HV} \pm 113 \text{ HV}$ (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.



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

Рисунок 5.33 – Мікроструктура покриття

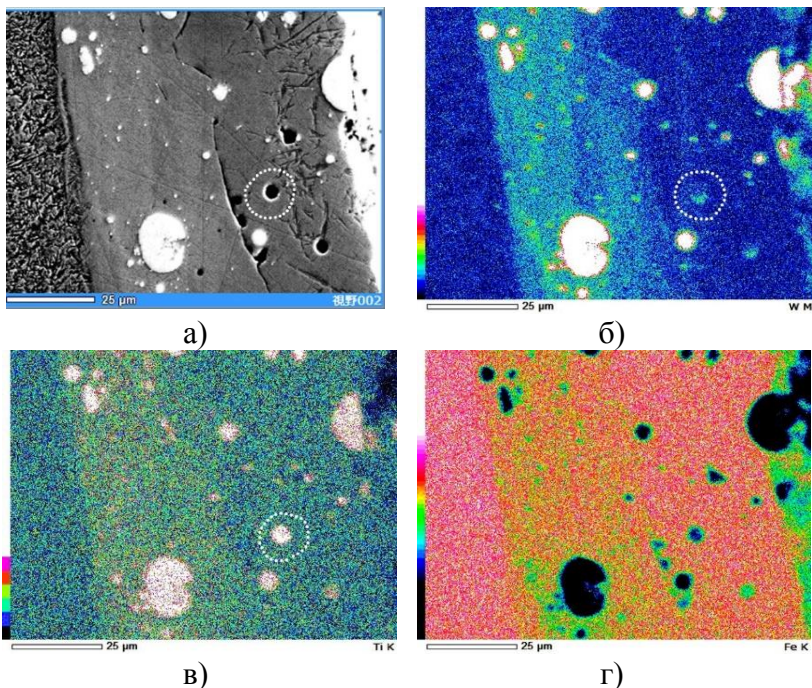
Фазовий хімічний склад покриття представлено в таблиці 5.5. Світлі включення містили 83 % W та 5,5 % C, що є близьким до стехіометричного складу карбиду WC (93,9 % W та 6,1 % C). Дефіцит вольфраму компенсувався титаном (8,9 %) та іншими елементами (Co, Cu, Fe). Евтектичні ділянки мали дещо знижений рівень 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 [127].

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 (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 (рис. 5.34, в), аніж вольфраму (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 впливає з рис. 5.34, г, карбіди WC і TiC майже не містять заліза.

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
«Евтек- тика»	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

Представлені результати показали, що ППО зі використанням титанового 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.



(а) мікроструктура покриття; (б) розподіл W; (в) розподіл Ti; (г) розподіл Fe

Рисунок 5.34 – Мікроструктура покриття та відповідний EDS-мапінг розподілу хімічних елементів

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 сублімувала (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 карбіду. 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 карбіду ($4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) та аустенітної матриці ($16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [157]. 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 $E = 200 \text{ ГПа}$). Ця величина приблизно відповідає міцності WC на стиснення (4 ГПа – 8 ГПа, [158]), тому такі напруження призводили до руйнування окремих карбідів, особливо тих, що мали великі розміри (рис. 5.33, а).

Приймаючи до уваги об'ємні частки та хімічний склад окремих структурних 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 твердосплавного катоду

пов'язана із високою температурою плавлення карбідів WC і TiC (2785 °C і 3160 °C, відповідно [158]), що запобігало інтенсивній ерозії катоду. З іншого боку, кобальтова зв'язка (яка сама мала досить високу температуру плавлення – 1495 °C) була присутня в структурі твердого сплаву у невеликій кількості (6 %), що робило неможливим легке вивільнення карбідних часток при розплавленні зв'язки. Крім того, при високо-температурному спіканні між більшістю карбідних часток утворився дифузійний зв'язок, що ще більшою мірою ускладнив їх вивільнення з поверхні катоду. Тому матеріальний внесок катоду (твердого сплаву) в покриття виявився незначним.

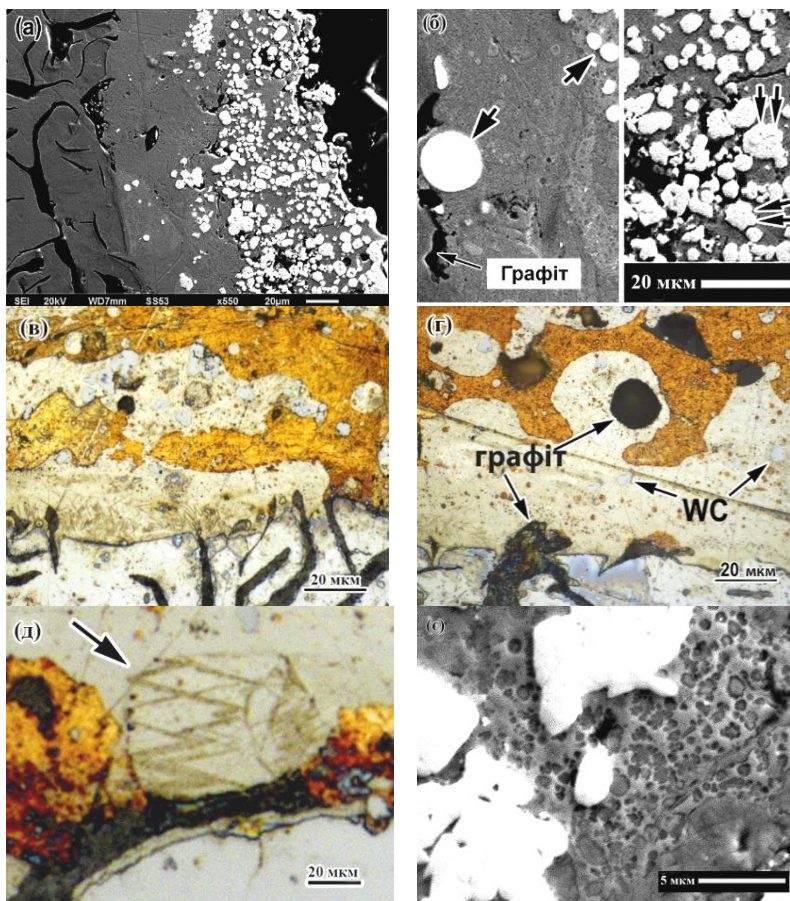
Висока мікротвердість матриці вказує на формування в ній мартенситу, що підтверджується голчастою морфологією структури та високою твердістю, характерною для сталі з підвищеним вмістом вуглецю. У той же час, сталеві елементи електродів ЕАПП були виготовлені з м'якої (низьковуглецевої) сталі. Сталь з 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 HV – 977 HV) може бути як раз пов'язаним з різним співвідношенням 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 карбідних 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 ПЮ.

5.3.2 Механізм утворення, мікроструктура та трибологічні властивості композиту «карбід WC + бронза», синтезованого на чавунній поверхні ІПО

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 [130]. 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 °C – 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 ІПО на поверхні зразку утворилось покриття товщиною 85 мкм – 135 мкм (рис. 5.35), яке мало композитну структуру, що складалась з карбідів вольфраму, розподілених у металевій матриці.



(а) загальний вигляд; (б) карбіди WC різної форми; (в) дуплексна матриця перехідного шару; (г) кулястий графіт у перехідному шарі; (д) голчастий мартенсит поряд із графітовими пластинами; № (е) чарункова структура в світло-жовтій області

Рисунок 5.35 – Мікроструктурна імпульсно-плазмового композитного покриття «карбід WC + бронза»

Середній розмір карбідів WC становив $2,45 \pm 0,19$ мкм, при цьому більша частина карбідів (64 %) мала розмір 1 мкм – 4 мкм (рис. 5.36, а). Карбідні включення були при-сутні по всій товщині покриття, але здебільшого вони були зосереджені у зовнішньому шарі з об'ємною

часткою в межах 28 % - 45 %. 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 HV – 2383 HV із середнім значенням $2025 \text{ HV} \pm 480 \text{ HV}$. Перехідна зона мала дуплексну будову, яка складалася з ділянок світло-жовтого та помаранчевого кольору (рис. 5.35, в, г). Світло-жовті ділянки розташовувалися, в основному, вздовж границі «підложка/покриття»; вони містили карбіди округлої форми та невеликі сферичні вclusions помаранчевого кольору (рис. 5.35, г). Світло-жовті ділянки були переважно вільні від пластинчастого графіту, проте на границі з основою вони були сполучені із графітовими вclusions; в цих місцях спостерігався голчастий мартенсит (рис. 5.35, д). Крім того, в світло-жовтих ділянках був присутній кулястий графіт (рис. 5.35, г). При великому збільшенні було встановлено, що світло-жовті області мають чарункову будову (рис. 5.35, є), утворену карбідною сіткою по границях зерен діаметром ≤ 1 мкм.

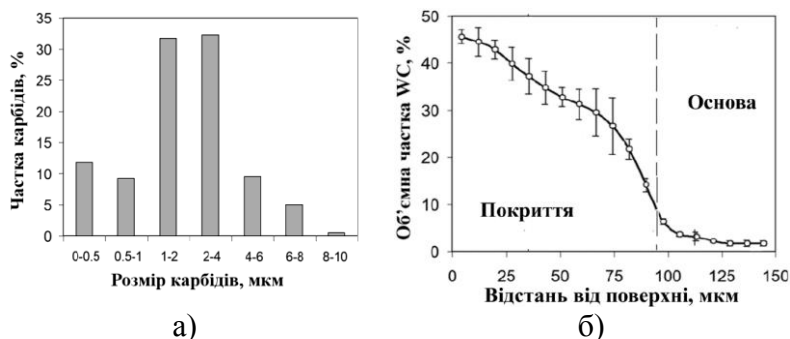


Рисунок 5.36 – Розподіл карбідів вольфраму за розмірами (а) та розподіл об'ємної частки карбиду по глибині покриття (б)

Мікротвердість світло-жовтих ділянок варіювалась в межах 533 HV – 807 HV із середнім значенням 659 ± 22 HV. Ділянки помаранчевої матриці мали досить низьку мікротвердість 144 HV – 172 HV із середнім значенням $150 \text{ HV} \pm 17$ HV, що нижче за твердість фериту в основі (чавуні) (163 HV – 223 HV, середнє значення – $201 \text{ HV} \pm 41$ HV). На дифрактограмі покриття виявлено дифракційні піки карбіду вольфраму WC та матричних фаз – γ -фази (ГЦК) та α -Fe (ОЦК) (рис. 5.37).

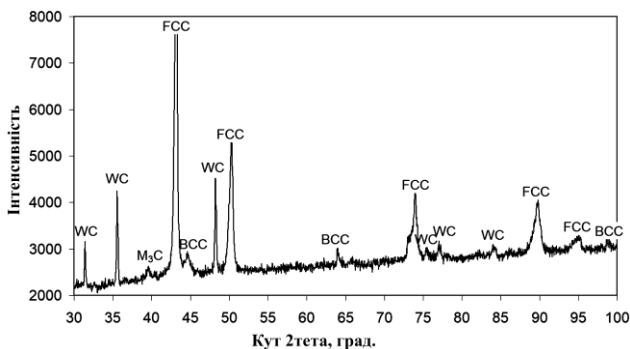


Рисунок 5.37 – Дифрактограма покриття ($\text{CuK}\alpha$)

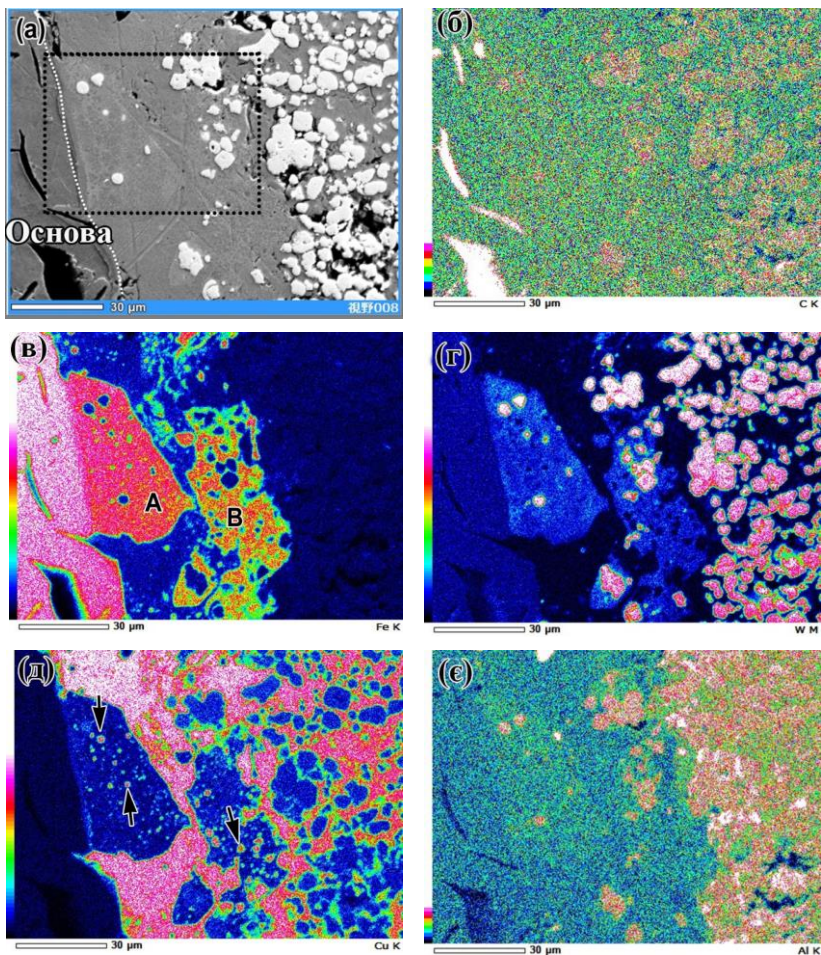
Також був присутній слабкий пік M_3C (200) при $2\theta = 39,9^\circ$. В матриці переважала γ -фаза (80,5 %), внаслідок її збагачення Si.

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 (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

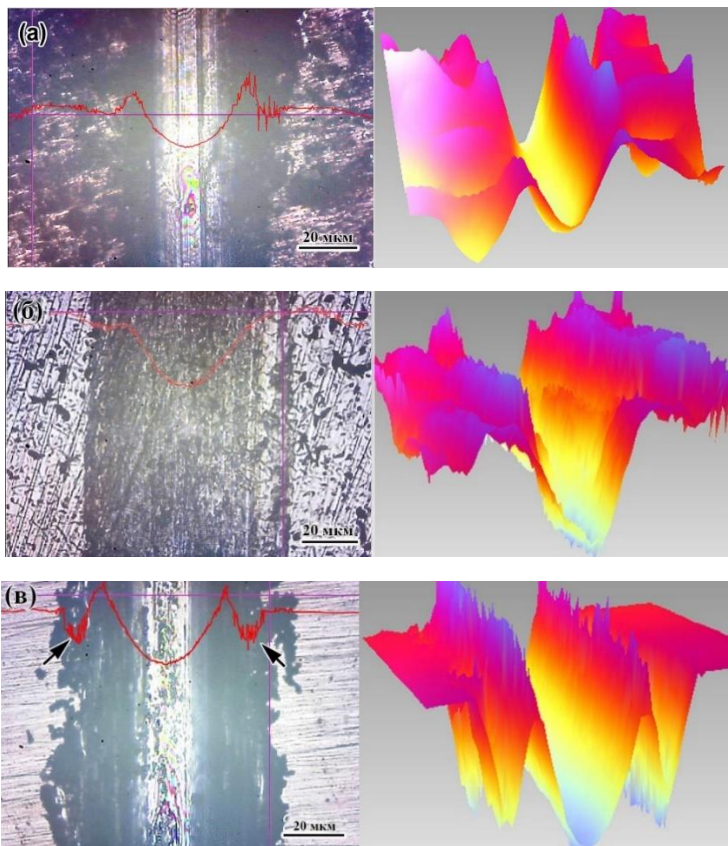
(рис. 5.38, д). Вольфрам був сконцентрований переважно в карбідах і значно меншою мірою – в багатій на залізо перехідній зоні (рис. 5.38, г).

Покриття було випробувано на сухе тертя ковзанням (навантаження – 5 Н; контртіло – 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 рис. 5.39 – 5.41 зображено доріжки зносу та їх профілі.

Як видно з рис. 5.39, а, в, після зношування в контакті із 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 (рис. 5.39, б). Після ковзання в контакті 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 (рис. 5.40, в). Профіль зносу для сірого чавуну був близьким до такого від сталеву кулі за меншої ширини доріжки тертя (рис. 5.40, б). На рис. 5.41 показано профіль доріжок зносу випробуваних матеріалів.

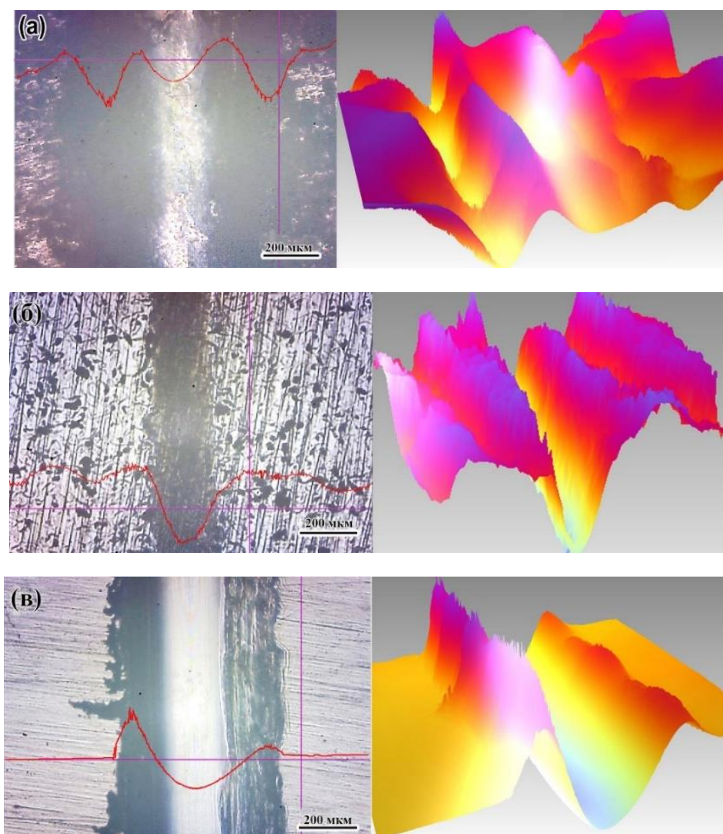


(а) мікроструктура; (б) розподіл вуглецю; (в) заліза; (г) міді; (д) вольфраму; (е) алюмінію
 Рисунок 5.38 – EDS-мапи розподілу елементів в покритті «карбіди WC + бронза»



(а) покриття «карбіди WC + бронза», (б) СЧ-35, (в) Cu

Рисунок 5.39 – Доріжки тертя після випробувань в контактi з ШХ15



(а) покриття «карбіди WC + бронза»; (б) СЧ-35; (в) Cu
Рисунок 5.40 – Доріжки тертя після випробувань
в контактi з SiC

Характер зносу оцінювали за допомогою таких параметрів: а) ширина доріжки зносу (W), б) максимальна висота профілю ($R_{\max}$), в) об'єм заглиблення (V_3), г) об'єм напливів (V_n), д) різниця в об'ємі ($\Delta V = V_3 - V_n$). Значення V_3 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) (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 ($5,2 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}^3$), що в 2 рази та у 7 разів нижче аніж у покриття та міді, відповідно (рис. 5.42, в). Примітно, що покриття мало у 3,5 рази нижчий об'єм напливів порівняно з міддю ($V_{\text{ЗCu}} = 35,1 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}^3$). Значення V_n для покриття та міді були майже однаковими ($10,5 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}^3$ та $10,2 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}^3$, відповідно), та вищими, ніж для сірого чавуну ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}^3$) (рис. 5.42, г).

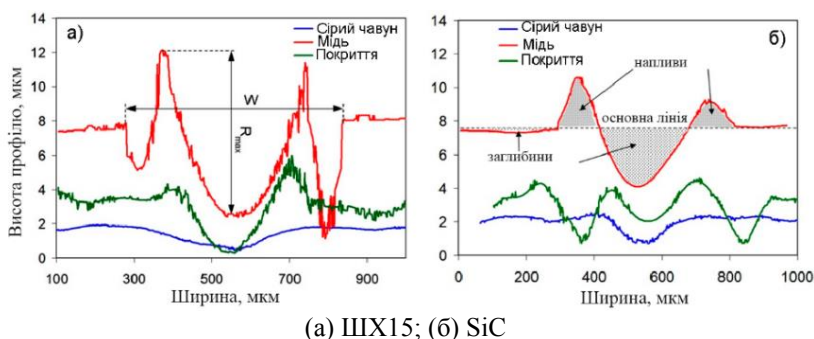
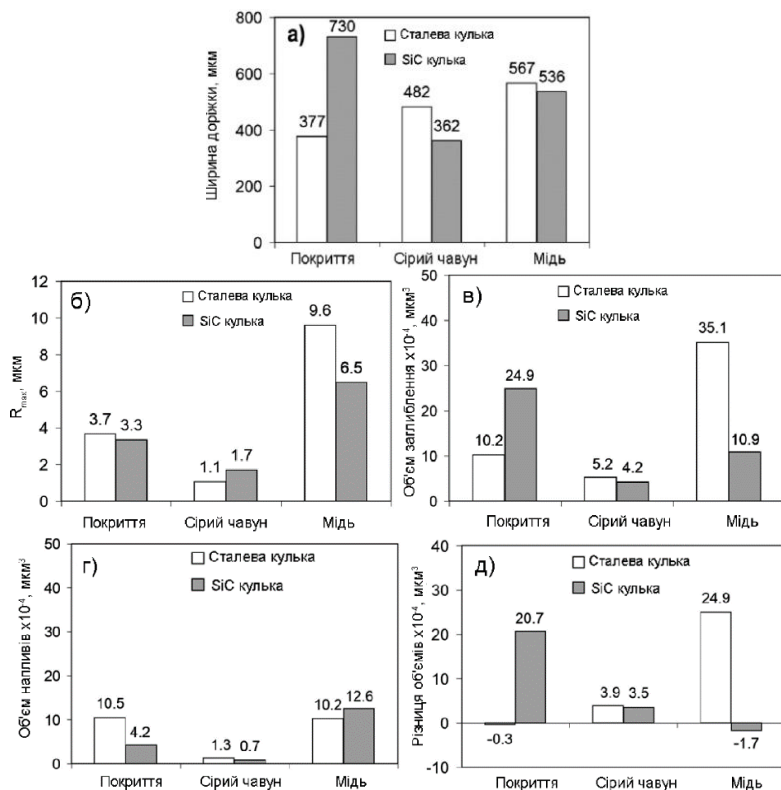


Рисунок 5.41 – Профілі доріжок зносу після ковзання

Значення Δ було близьким до нуля для покриття (рис. 5.42, е); 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 зносі. 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.



(а) ширина доріжки тертя; (б) максимальна різниця висоти рельєфу; (в) об'єм заглиблення; (г) об'єм напливів; (д) різниця в об'ємі

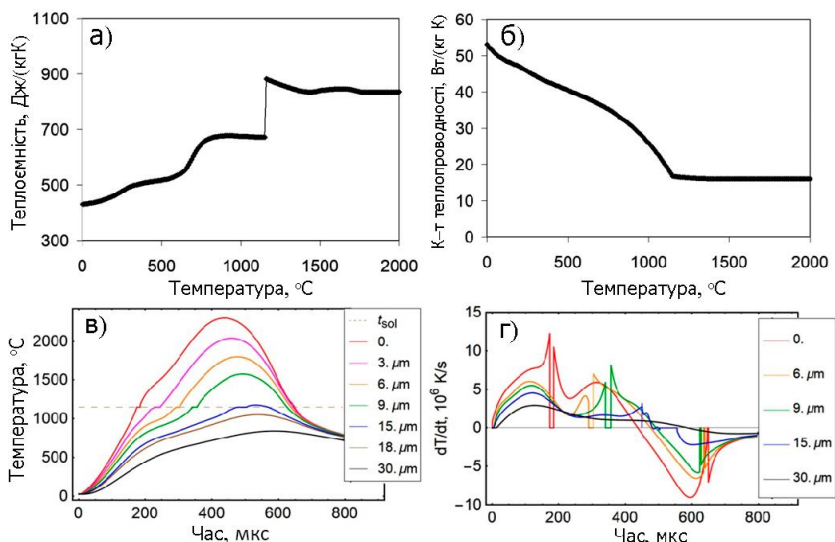
Рисунок 5.42 – Результати випробувань на зношування покриття «карбід WC + бронза», чавуну СЧ-35 та міді

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 сталевій кульки. Це сталося за рахунок утворення двох широких (200 мкм – 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 сталеву кулькою.

Натомість, значення V_3 для міді зменшилося втричі, що призвело до різкої зміни в ранжуванні сплавів за зносостійкістю (ΔV): в контакті 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 контакті зі сталеву кулькою, що показує стабільність зносу сірого чавуну незалежно від матеріалу контртіла. Використовуючи модель масопереносу матеріалу катоду ЕАПП, представлену у підрозділі 5.1, було чисельно досліджено процес формування композитного покриття «карбіди 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 [133], розпад струменя рідини діаметром h на краплі може призвести до утворення крапель діаметром близько $1,89 h$, 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.



(а) питома теплоємність; (б) питома теплопровідність; (в) пошарова зміна температури; (г) пошарова зміна швидкості нагріву/охолодження
Рисунок 5.43 – Температурні залежності для сірого чавуну

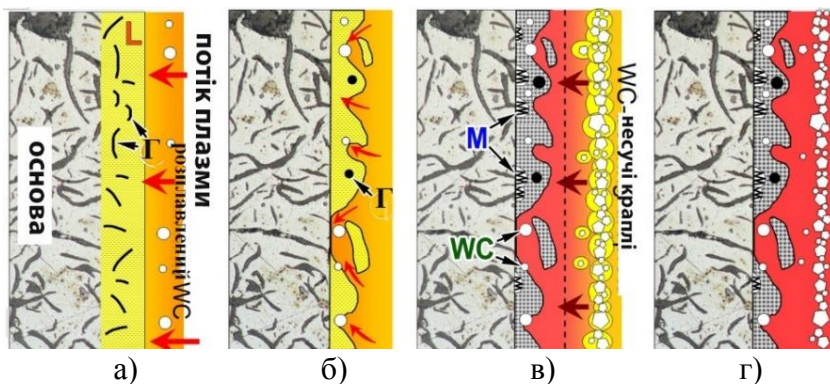
Розподіл температури у зразку при нагріванні плазми розраховували, прийнявши $q_0 = 1,75 \cdot 10^9$ Вт/м², $\rho_s = 7200$ кг/м³ та $\lambda = 140$ кДж/кг (значення c_s та λ_s було взято з температурних залежностей для сірого чавуну [159] (рис. 5.43, а, б)). Результати розрахунків показані на рис. 5.43, 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 °С, перевищуючи температуру ліквідус і солідус для сірого чавуну (1310 °С і 1147 °С 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 (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 мс – 0,67 мс після ініціації дугового розряду, викликаючи розігрів та плавлення чавунного зразку на глибину до 15 мкм (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 (рис. 5.44, б).

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 (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 імплантувались безпосередньо в розплав підложки, утворюючи кулясті включення міді та карбідів WC (рис. 5.35, б, г).

Сферична форма карбідів WC підтверджує, що вони кристалізувалися саме з мікрокрапель, збагачених на вольфрам та вуглець, а не були перенесені у нерозплавленому вигляді.



(а) плавлення підложки при контакті з потоком плазми; (б) гідродинамічне перемішування розплавленого шару; (в) осадження крапель WC; (г) твердіння покриття

Рисунок 5.44 – Етапи формування покриття «карбіди WC+ бронза» (L – рідина, Г – графіт, М – мартенсит, WC – карбід вольфраму)

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 карбіду 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 (рис. 5.35, д). Наявність цементиту та високовуглецевого мартенситу зумовило досить високу мікротвердість світло-сірих (збагачених на залізо) ділянок структури (533 HV – 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 перший етап формування покриття.

Другий етап починається приблизно через 5 мс – 25 мс після першого етапу, коли численні мікрокраплі рідкої бронзи, які містять нерозплавлені включення WC, досягають поверхні підложки (рис. 5.44, в). У цей момент температура поверхні вже є нижчою за 700 °C (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 контакті 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 контакті з поверхнею сталеву кульки.

Зношування в контактi з SiC характеризувалося однаково низьким коефіцієнтом тертя для всіх випробуваних матеріалів. Це пояснюється малою адгезією карбіду кремнію до міді та заліза, викликану суттєвою різницею в типі кристалічної решітки. В контактi із SiC композит «карбід WC + бронза» поступався міді за трибологічними характеристиками. Можливим поясненням цього є високий рівень модуля Юнга (388 ГПа – 417 ГПа [160] і твердості (2200 HV – 3000 HV, [161]) карбіду SiC, що призводить до високої концентрації напружень у контактi тертя. М'яка мідь реагує на це напруження пластичним перерозподілом металу з канавки до наплавів 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 міді, 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

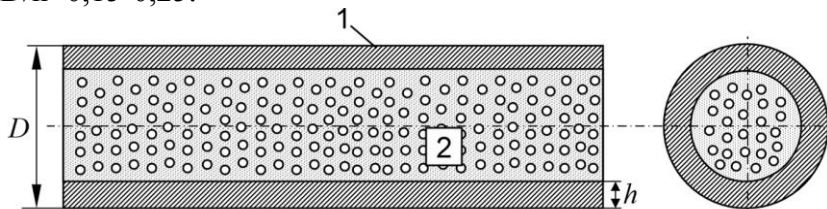
композиційне («карбід+металева матриця») покриття без проведення пост-плазмової термічної обробки, необхідної для виділення карбідів. Випробування на знос показали, що композит «карбід WC + бронза», синтезований методом імпульсно-плазмового нанесення, може успішно конкурувати з мідними сплавами, наприклад, при виготовленні поверхонь електричних контактів, які працюють в умовах тертя ковзанням.

5.3.3 Конструкція катоду, особливості мікроструктури та трибологічні властивості композитного покриття «карбіди 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 структурою 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 [162].

Для рішення поставленої задачі катод ЕАПП було запропоновано виготовляти у вигляді сталевго стрижня, заповненого сумішшю карбідів IV - VI груп, зв'язаних епоксид-

ною смолою (рис. 5.45). Стрижень має виготовлятися із не-
 легованої сталі із вмістом вуглецю не вище 0,20 % за співвід-
 ношення товщини стінки оболонки до діаметру стрижня
 $D/h=0,15-0,25$.



(1) сталева трубка; (2) наповнювач

Рисунок 5.45 – Схема конструкції аксимального електроду
 (катоду) ЕАПП

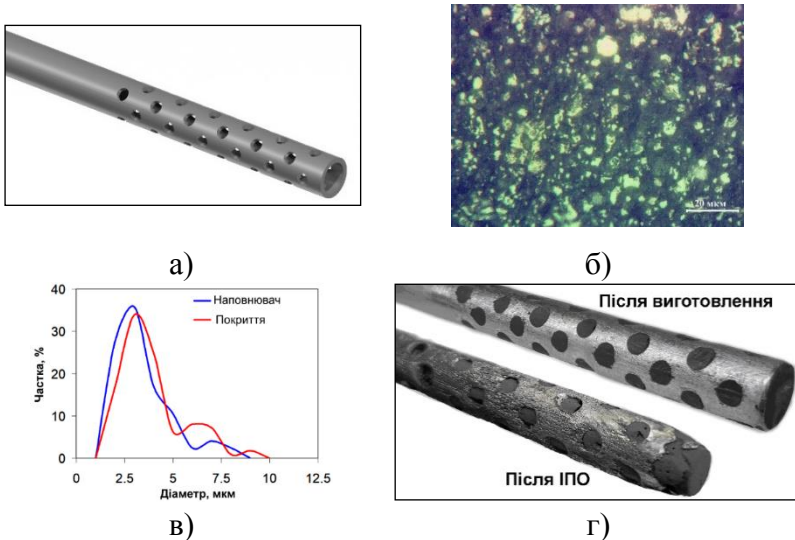
В якості зв'язки запропоновано використовувати епок-
 сидну смолу, яка являє собою продукт поліконденсації епі-
 хлоргидрина ($\text{CH}_2(\text{O})\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$) із фенолом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). Епок-
 сидна смола має високу адгезію до металів, і після отвер-
 діння набуває значної міцності, що робить її популярним
 компонентом композиційних матеріалів. Розкладення епок-
 сидної смоли при нагріві починається за досить низької тем-
 ператури (від $\sim 150^\circ\text{C}$), що дозволяє використовувати епок-
 сидну смолу в якості легкоплавкої зв'язки при виготовленні
 композиційного електроду ЕАПП. При вигоранні/випарову-
 ванні епоксидної смоли карбіді легко випаровуються із су-
 міші, що дозволяє переносити їх плазовим потоком на об-
 роблювану поверхню. При згоранні епоксидної смоли виві-
 льняються атоми вуглецю, які потрапляють у плазовий поті-
 к та насичують металеву матрицю покриття, підвищуючи її
 твердість. Для руйнації міжатомних зв'язків у смолі та виві-
 льнення карбідів ініціювання розряду в камері ЕАПП можна
 проводити за значно меншої напруги, ніж при використанні
 монолітного катоду (чавун, сталь). Це дозволить: (а) знизити
 енерговитрати на проведення обробки; (б) зменшити розпла-
 влення/випаровування карбідів, зберігаючи їх у нероз-

плавленому стані. Застосування епоксидної смоли в якості зв'язки значно полегшує процес виготовлення композитного катоду в порівнянні із технологією порошкової металургії (виготовлення електроду може проводитися вручну при мінімальних витрат часу й зусиль без необхідності застосування спеціального обладнання).

Сталева оболонка катоду 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) сталева 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 мінімальному 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 % С; 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 контакті з дугою (в катодній плямі), так і в контакті з плазмою, що рухається всередині каналу ЕАПП й обтікає поверхню катоду. Для збільшення поверхні контакту плазмового потоку з карбідно-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. Мікроструктура затверділого наповнювача (карбіди (білі частки) + епоксидна смола (темна основа)) показана на рис. 5.46, б. Об'ємна частка карбідів у наповнювачі становила $24,9 \pm 2,0$ об. %; розмір карбідів варіювався в діапазоні 0,3 мкм – 8,5 мкм, при цьому більша частка карбідів мала розмір 1 мкм – 4 мкм (рис. 5.46, в). Загальний вигляд готової витратної частини катоду зображено на рис. 5.46, г.

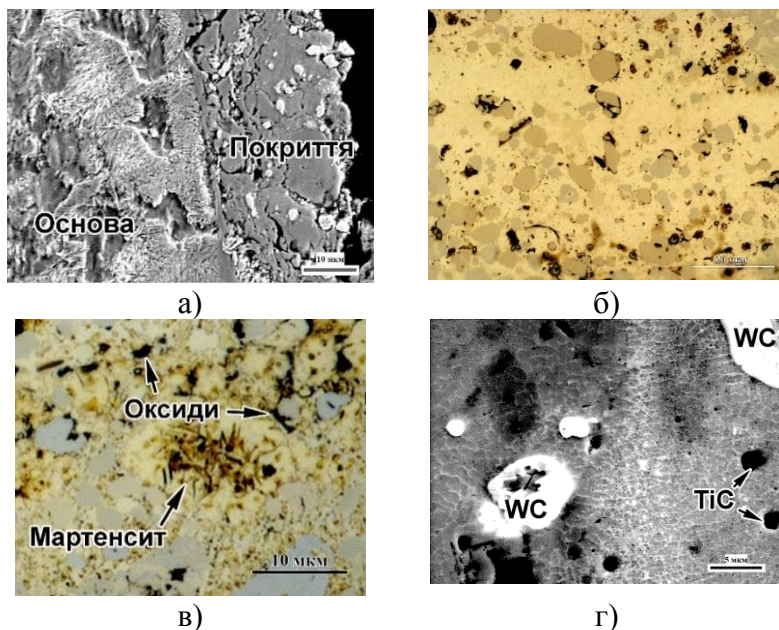


(а) твердотільна модель корпусу катоду ЕАПП; (б) мікроструктура наповнювача; (в) розподіл карбідів за розмірами в наповнювачі та в покритті; (г) загальний вигляд виготовленого катоду та еродованого катоду (50 імпульсів)

Рисунок 5.46 – Модель катоду композитного типу

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 % P). Еродована поверхня катода після 50 імпульсів зображена на рис. 5.46, г. 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 округлу та кутасту форму, 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 (рис. 5.46, б). По контуру деяких карбідних часток були виявлені оксидні включення; об'ємна частка $2,25 \pm 0,5 \%$. Матриця мала однорідну будову, але в деяких ділянках, де були відсутні карбіди, структура мала рисунок, характерний для голчастого мартенситу (рис. 5.47, в). При більшому збільшенні у деяких ділянках матриці була виявлена тонка карбідна сітка по границях дрібних зерен матриці (рис. 5.47, г).



(а, г) поперечний переріз; (б, в) вид зверху
Рисунок 5.47 – Мікроструктура покриття

Мікротвердість матриці коливалась від 500 HV до 1044 HV, при цьому майже половина вимірювань (41 %) відносилась до інтервалу 700 HV – 800 HV; 67 % значень перевищили 700 HV, що відповідає твердості голчастого

мартенситу (рис. 5.48, а). Значення вище 1000 HV відносяться до ділянок матриці, де були присутні карбідна сітка або дрібні карбідні включення. Мікротвердість крупних карбідів склала 1516 HV – 2029 HV (середнє значення 1857 ± 151 HV), при цьому більша частина вимірювань попала у діапазон ≥ 1700 HV, що відповідає твердості карбіду WC.

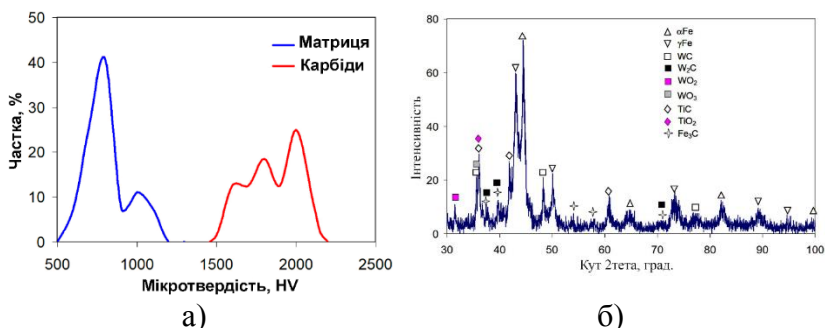


Рисунок 5.48 – Мікротвердість матриці та карбідів в покритті (а), дифрактограма покриття (б)

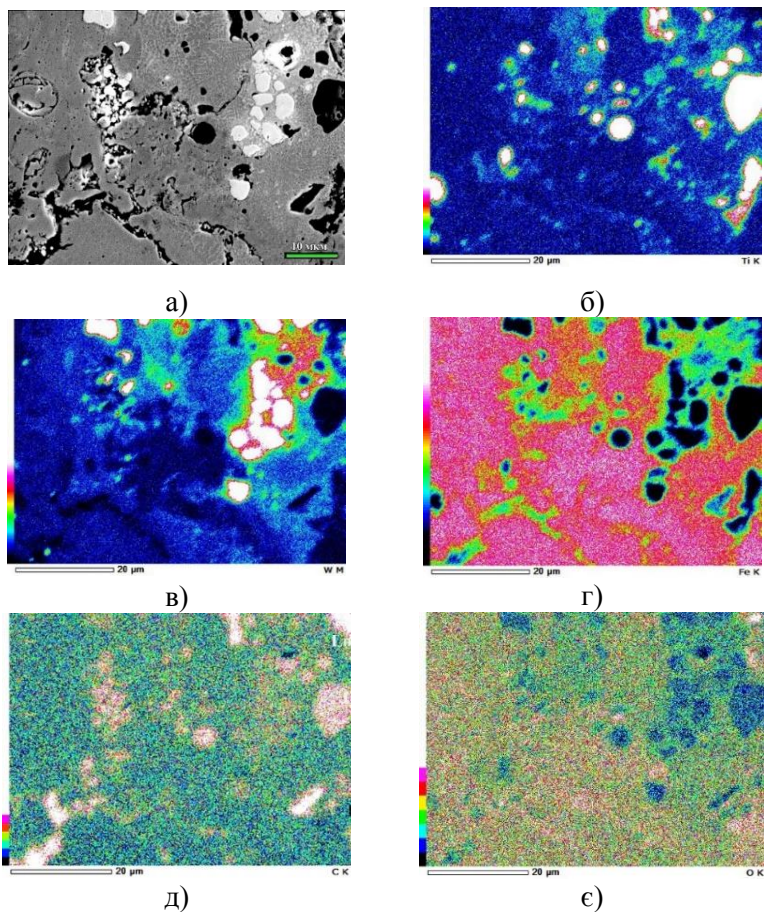
На рентгенограмі покриття (рис. 5.48, б) були ідентифіковані дифракційні максимуми матричних фаз (α Fe + γ Fe), а також карбідів (WC і TiC); крім того, були виявлено слабкі піки, які можуть бути віднесені як до M_3C , так і до W_2C . Відповідно до співвідношення інтенсивностей піків γ -Fe та α -Fe, аустеніт 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 рис. 5.49. Крупні карбіди WC і TiC чітко вирізняються на рис. 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 твердосплавного катоду – табл. 5.5). Залізо було сконцентровано в матриці за відсутності в крупних карбідах (рис. 5.49, г). Розподіл кисню відповідає розташуванню скупчень оксидів в структурі (рис. 5.49, є).

Отримані результати були підтверджені елементним EDS-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).

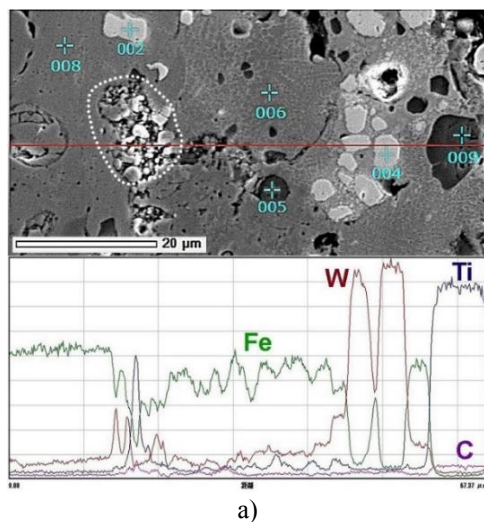
На BSE-зображенні карбідна сітка має світлий колір, що вказує на її збагачення елементом з більш високим атомним номером (W), що підтверджується зростанням профілю вольфраму на ділянці з карбідною сіткою. Аналогічний характер має розподіл титану. Особливу увагу привертає карбідна частка, обведена пунктиром, 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.

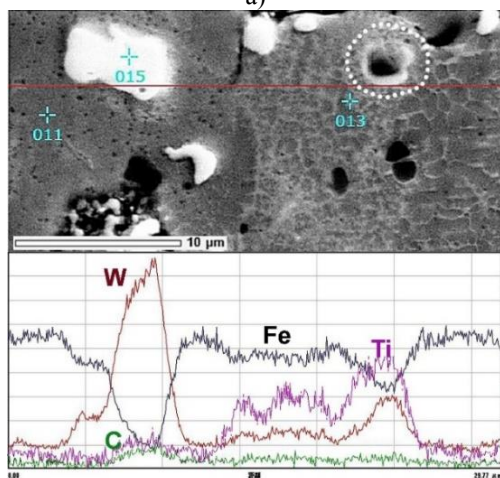


(а) BSE-зображення, (б) розподіл W, (в) Ti, (г) Fe, (д) C, (е) O

Рисунок 5.49 – «Маппінг» розподілу хімічних елементів в покритті



a)



б)

Рисунок 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 EDS в точках, позначених на рис. 5.50 (результати наведено в табл. 5.6).

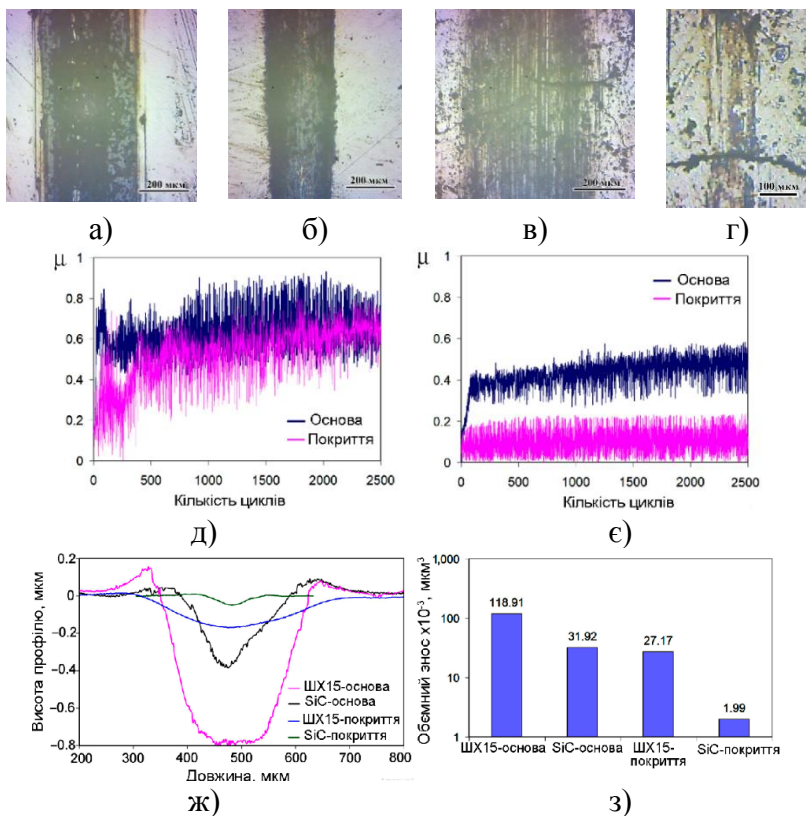
Таблиця 5.6 – Хімічний склад фазових компонентів в покритті (мас. %)

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 карбіду вольфраму містили в середньому 89,5 % W, 7,8 % C і 2,7 % Fe, що є близьким до стехіометричного складу монокарбіду 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 карбіду – 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 M_3C . Безкарбідна матриця мала нижчу концентрацію C, W (в 1,5 рази) і Ti (в 10 разів) і дещо вищий вміст Cu.

Результати трибологічних випробувань покриття представлені на рис. 5.51. Випробовування на сухе тертя проводили в контакті із сталевією (ШХ15) кулькою та кулькою з карбіду кремнію (доріжки тертя - на рис. 5.51, а-г). Випробування основи (сталь 45) в контакті із кулькою ШХ15 супроводжувалось досить високим коефіцієнтом тертя, який після періоду припрацювання стабілізувався в діапазоні 0,45-0,92 із середнім значенням 0,62 (рис. 5.51, д). Покриття мало нижчий коефіцієнт μ (0,34 - 0,79) з середнім рівнем $\mu = 0,57$. Випробування в контакті із кулькою SiC характеризувалися меншою силою тертя як для основи, так і для покриття

(рис. 5.51, є): 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 $\mu = 0,10$.



(а) доріжки тертя різних пар: «ШХ15 – основа»; (б) «SiC – основа», (в) «ШХ15 – покриття»; (г) «SiC – покриття»; (д) зміна коефіцієнту μ при терті в контакті з кулькою ШХ15; (е) зміна μ при терті в контакті з кулькою SiC; (ж) профілі доріжок тертя для різних пар тертя; (з) об'ємний знос

Рисунок 5.51 – Результати випробувань композитного покриття в умовах сухого тертя ковзанням

Порівняння профілів доріжок зношування (рис. 5.51, ж) показує, що тертя зразків в контакті із ШХ15 призвело до формування ширших і більш глибоких слідів зносу, ніж при терті в контакті 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 контакті із карбідом кремнію доріжки тертя мали глибину $0,17$ мкм та $0,05$ мкм, відповідно. Максимальний об'ємний знос відноситься до основи в контакті із ШХ15 $\sim 119 \cdot 10^{-3}$ мкм³ (рис. 5.51, з); при застосуванні кульки SiC об'ємний знос основи знизився у 3 рази (до $\sim 32 \cdot 10^{-3}$ мкм³).

Покриття показало набагато вищу зносостійкість: об'ємний знос склав $27 \cdot 10^{-3}$ мкм³ при терті в контакті зі сталлю ШХ15 і $2 \cdot 10^{-3}$ мкм³ – при терті в контакті з SiC. Ці показники є нижчими порівняно з основою в 4,4 рази – при терті сталеві кульки і 16 разів – при терті кулькою з карбіду кремнію. Проведені дослідження показали, що, використовуючи запропоновану конструкцію катода та параметри імпульсно-плазмового осадження, можливо формувати композитне покриття шляхом прямого осадження карбідів 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 карбідних 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 карбідних часток запобігли значній деформації покриття при кристалізації та охолодженні, що попередило утворення тріщин в покритті.

Порівняння кількості та розмірів карбідів у наповнювачі катода та в покритті показує близькість їх об'ємної частки та розподілу за розмірами. Це свідчить про те, що карбіди були

перенесені на поверхню, в основному, у вихідному, тобто в нерозплавленому, стані. Втім, присутність в матриці титану та вольфраму (табл. 5.6) свідчить про часткове оплавлення карбідних часток із відповідним збагаченням розплаву цими елементами. Іншим джерелом атомів Ti та W могли бути карбіди TiC/WC, які сублімували (разом із залізом) у катодній плямі при безпосередньому контакті з електричною дугою. Вивільнені атоми титану, вольфраму та заліза при плазмовому перенесенні частково адсорбувались карбідними включеннями, про що свідчить наявність вольфраму і заліза в карбідах TiC, а також заліза – в карбідах WC (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 катоду. Крім того, відбулося також часткове окислення поверхні карбідів, про що свідчать включення оксидів на границі «карбід/матриця». Явище окислення та зневуглицювання карбідів WC в ході газо-термічного напилення було раніш описано в роботі [163].

Висока твердість і голчастий характер матриці вказують на присутність в ній високовуглецевого пластинчастого мартенситу. Більшість вимірювань мікротвердості відносяться до діапазону 700 HV – 800 HV (60 HRC – 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 [164] наступним чином:

$$M_s = 499 - 308 \cdot C - 32,4 \cdot Mn - 27 \cdot Cr - 16,2 \cdot Ni - 0,8 \cdot (Si + Mo + W) - 16,3 \cdot Cu + 10,8 \cdot Ti \quad (5.30)$$

де C, Mn, Cr, Ni, Si, Mo, W, Cu, Ti – вміст елементів (мас. %) в матриці (останні два члени адаптовані з рівняння Barbier [165]).

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 $M_S = -82,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 (вираз (5.28)). Приймаючи кількість мартенситу як $f_M = 0,43$, середню температуру M_S для матриці покриття розраховували як $90,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 концентрація 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 [166], [167] 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 [168].

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 сталеві кульки та основи, що сприяло утворенню міжатомних зв'язків в місці контакту із проявами адгезії та схоплювання [169], [170]. 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 [171]. 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 контакті із SiC: коефіцієнт тертя при цьому знизився 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 × 12 × 25 (мм) попередньо шліфували до $R_z = 0,2 - 0,4$ мкм, після чого проводили імпульсно-плазмове нанесення покриття із застосуванням спеченого катоду «50 % WC + 50 % алюмінієвої бронзи». Покриття наносили при напрузі розряду 4,0 кВ, відстань між ЕАПП і поверхнею становила 50 мм, кількість імпульсів – 10 [172].

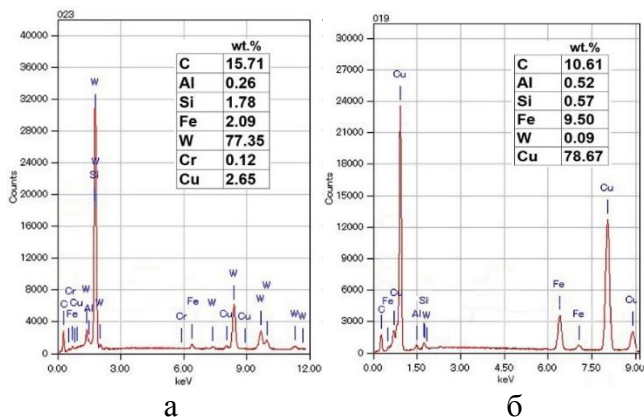
Після нанесення покриття поверхню піддавали лазерній обробці, для чого використали волоконний лазер «TruFiber 400» (TRUMPF) з довжиною хвилі 1064 нм і фокусною відстанню 20,5 мм. Поверхню зразка з покриттям сканували лазерним променем в атмосфері повітря в безперервному режимі (потужність - 400 Вт, діаметр плями лазерного променя - 0,5 мм, швидкість сканування - 5 мм/с). Лінії сканування розташовувалися поряд одна до одної без проміжків та перекриття. 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 мкм - 135 мкм. Структура покриття була утворена округлими або кутастими карбідними частками розміром 0,1 мкм – 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 впливає з EDS-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 пояснюються збагаченням карбідних часток цими елементами при плазмовому перенесенні. Матриця покриття мала мідну основу (79 % Cu) з додаванням Fe, W, Al та Si (рис. 5.53, б) внаслідок переносу бронзового компоненту катода ЕАПІ. 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.



Рисунок 5.52 – Мікроструктура покриття «50 % WC + 50% Al-бронзи»



(а) карбід WC; (б) матриця в перехідному шарі

Рисунок 5.53 – EDS-спектри

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.

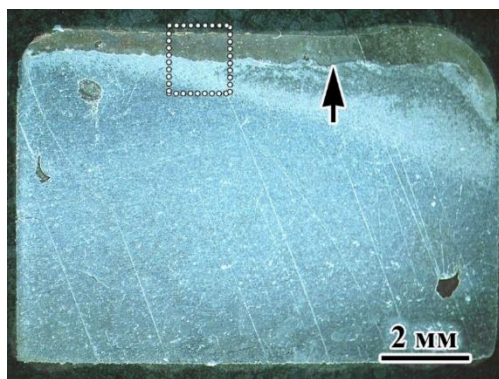
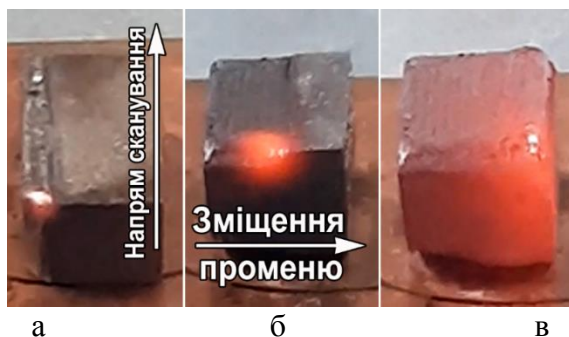


Рисунок 5.54 – Поперечний переріз лазерно-оплавленого зразку



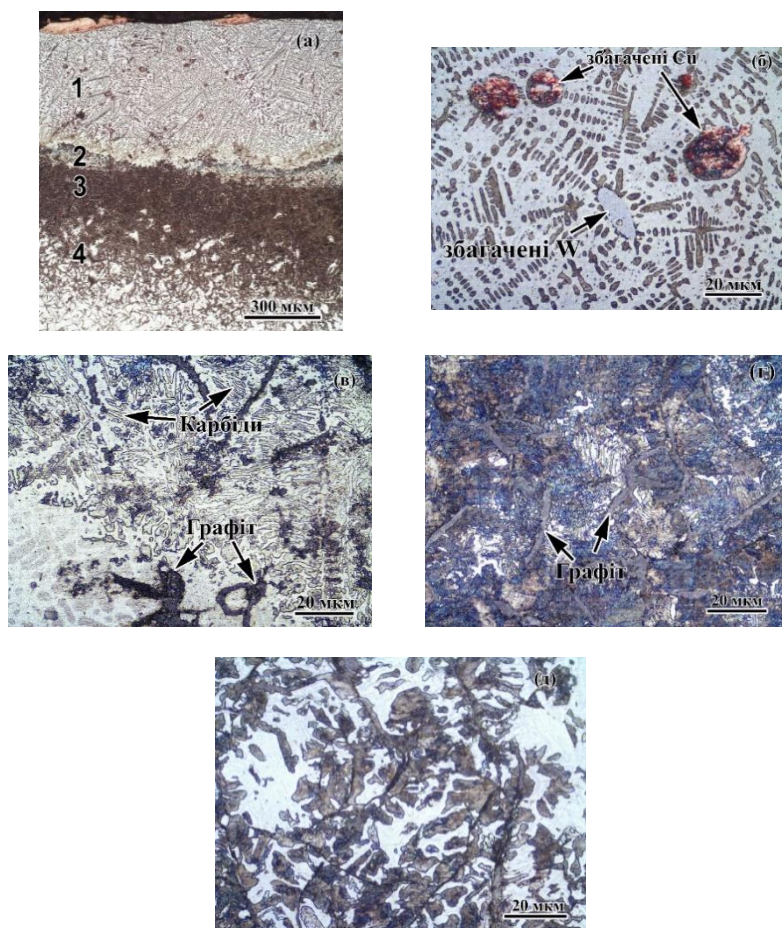
(а, б) початок обробки; (в) кінець обробки

Рисунок 5.55 – Нагрівання зразку під час сканування лазерним променем

Комплексна обробка поверхні обумовила різку зміну структури сірого чавуну. Поперечний переріз обробленого зразка представлено на рис. 5.56, а (відповідає площі, зображений 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 мкм - 595 мкм. Вона складалась із дендритів перлітної будови довжиною до 200 мкм та шириною 0,5 мкм – 2,0 мкм оточених ледебуритною евтектикою (рис. 5.56, б). В зоні оплавлення, в межах ледебуриту, також було виявлено глобули міді діаметром 3 мкм – 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 (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 мкм – 150 мкм) складалась із

карбідів та графітових пластин (рис. 5.56, в). У цій зоні ледебуритоподібна евтектика мала морфологію виродженої евтектики [173] з тонкими карбідними волокнами. Поза зонами № 1 та № 2 в структурі був пристуній графіт за повної відсутності ділянок ледебуриту.



(а) загальний вигляд, (б) оплавлена зона, (в) перехідна зона, (г) ЗТВ1, (д) ЗТВ2

Рисунок 5.56 – Мікроструктура модифікованого шару

Шари № 3 та № 4 являли собою зони термічного впливу, в яких під час лазерного нагріву відбувалося твердофазне перетворення. Зона ЗТВ1 (шириною 200 мкм – 230 мкм) мала повністю перлітну структуру матриці (рис. 5.56, г), а зона ЗТВ2 (шириною 300 мкм – 400 мкм) мала ферито-перлітну матрицю (рис. 5.56 д). Загальна глибина залягання зміненої структури (з урахуванням ширини усіх зон) становила 1050 мкм – 1250 мкм.

На рис. 5.57 показано профіль розподілу мікротвердості по глибині модифікованого шару. Зона переплаву мала високу мікротвердість (900 HV – 1000 HV) з її подальшим поступовим зниженням до центру зразка. У перехідній зоні мікротвердість коливалась у великих межах (в діапазоні 500 HV – 850 HV), що було викликано різним співвідношенням карбід/графіт всередині зони. У ЗТВ1 мікротвердість становила 320 HV – 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.

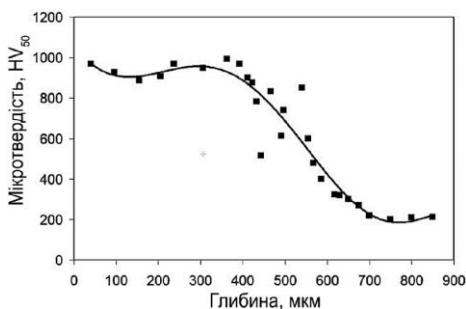
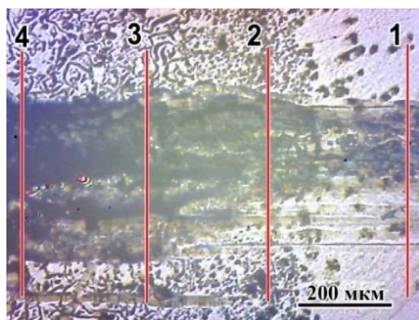


Рисунок 5.57 – Розподіл мікротвердості по глибині модифікованого шару

Трибологічну оцінку властивостей модифікованого шару проводили тертям алмазної пірамідки під

навантаженням 450 г (всього було зроблено 200 зворотно-по-ступових 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.



(1) оплавлена зона; (2) перехідний шар; (3) ЗТВ1; (4) основа сірого чавуну

Рисунок 5.58 – Вигляд доріжки тертя при ковзанні через різні ділянки модифікованого шару

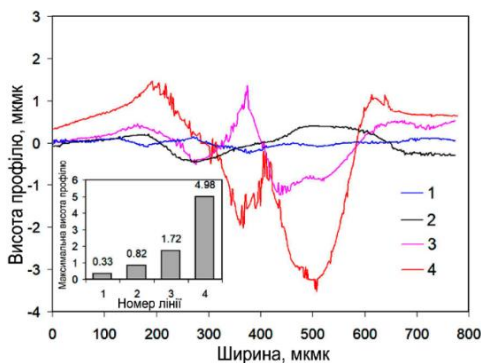


Рисунок 5.59 – Профіль доріжки тертя вздовж ліній, позначених на рис. 5.58

Доріжка зносу в оплавленій зоні характеризувалась малою глибиною з максимальною висотою профілю 0,33 мкм (вставка 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, прискоренно закристалізувався 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, розраховали 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 [174] - [176]. Кулясті включення, збагачені на мідь (рис. 5.56, б), імовірно, являли собою ϵ -міддь, яка виділилася із рідини при високій температурі в результаті спінодального

розшарування рідкої фази [127]. Як випливає з [174], 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) [175], 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 [176], частинки ϵ -міді взаємодіють з дислокаціями за механізмом Орована, без реалізації механізму перерізання. Крім того, частки ϵ -міді при терті проявляють властивості твердого мастила, збільшуючи зносостійкість в умовах сухого тертя ковзанням [177].

Вольфрам є карбідоутворюючим елементом, тобто сприяє відбілу чавуну. Вольфрам зменшує вміст вуглецю в евтектиці, збільшуючи об'ємну частку карбідної фази [178]. При вмісті вольфраму в чавуні до 10 % він не утворює карбідів (M_6C , M_2C , MC) [179], 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.

5.5 Технологічні схеми та параметри процесів поверхневої та об'ємно-поверхневої зміцнювальної обробки

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 сплаву 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 час-то 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 °С – 950 °С, 2 год. - 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 °С – 250 °С, 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 розчинятися 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 °С – 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 забезпечують 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 лише для сталей, структура яких вміщує вторинні кар-біди. 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).

Поведені дослідження дозволили розробити та запатентувати [180] - [184] 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. Поверхневе гартування плазмовим струменем постійної дії без оплавлення поверхні (захищено патентом України № 114978) (рис. 5.60). 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 год. - 3 год.) при температурі вище точки A_{c1} (t_{d1}) з охолодженням в маслі (високотемпературна дестабілізація) (рис. 5.60, а, б); субкритична обробка – евтектоїдне перетворення з подальшою коагуляцією та сфероїдизацією евтектоїдних карбідів (рис. 5.60, в). Температура дестабілізації t_d' 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. 5.60, б), причому температура першої стадії (t_d'') 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_d' для виділення вторинних карбідів і дестабілізації аустеніту. Після дестабілізації виконується відпуск (низький/високий). Перед плазмовою обробкою структура сплаву повинна складатися із зернистих карбідів та феритної/мартенситної матриці;

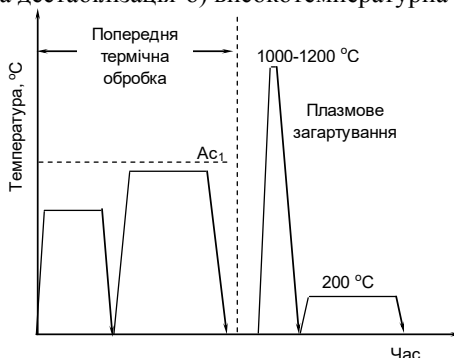
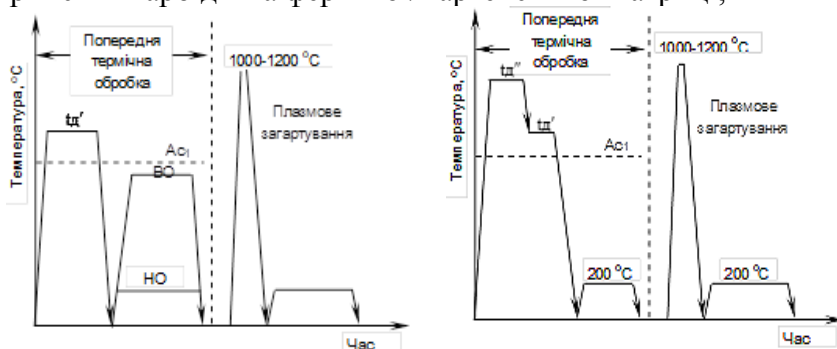


Рисунок 5.60 – Схеми об'ємно-поверхневої термічної обробки із нагрівом поверхні плазмовим струменем постійної дії (t_d – температура дестабілізації)

б) плазмове гартування. Виконується сталим плазмовим струменем за режимом, що забезпечує нагрів поверхні без оплавлення до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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. 5.61).

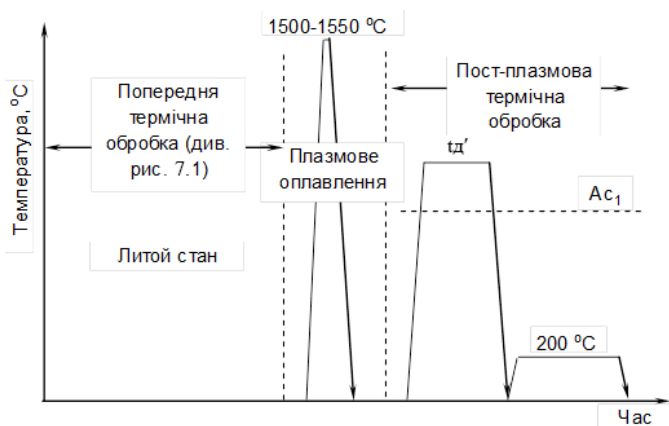


Рисунок 5.61 – Схема поверхнево-об'ємної термічної обробки із оплавленням поверхні сталі плазмовим струменем та пост-плазмовою термообробкою

Плазмова обробка чавуну виконується за режимом, що забезпечує нагрів поверхні до $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ та її оплавлення. Після ПО проводиться пост-плазмова обробка за схемою, наведеною на рис. 5.61. 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 ПО можливо застосування підігріву виробу не вище $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Розроблено проекти відповідних технологічних інструкцій, які наведено у додатках А та Б.

В табл. 5.7 представлені розроблені технологічні схеми ПО металевих поверхонь з використанням ЕАПП, захищені патентами України на винахід (114678, 119082, 121045, 119011).

Для практичного використання у виробництві пропонується використовувати наступні технологічні процеси і відповідні технологічні параметри:

1. Поверхнєве модифікування (гартування) 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, епоксікомпозиція). 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 ПО (табл. 5.7).

Таблиця 5.7 – Технологічні схеми ПГО з використанням електротермічного плазмового прискорювача

Призначення операції	Матеріал (конструкція) катоду	Параметри розряду в ПГО		Пост-плазмова термообробка	Структура, наявність тріщин	Твердість матриці, HV
		U, кВ	Тривалість, мс			
1	2	3	4	5	6	7
Модифікування структури	Вольфрам	3,0 – 4,5	0,5 – 0,6	відсутня	Дрібногочастий високовуглецевий мартенсит (сталь), ледобурит (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 ледобуритного класу)	4,0	0,5-0,6	Витримка при 950 °С, охолодження - в маслі	Карбіди/карбобориди (M ₆ C, MС, M ₇ C ₃ , M ₂₃ C ₆ , MВ ₂ , M(С,В), M ₅ (В,С) ₂ , тощо), мартенситна матриця. Мікротріщини	1000 – 1200

Продовження табл. 5.7

1	2	3	4	5	6	7
	Спечені композиції: матриця (Cu, Al, бронза, тощо) + включення (WC, TiC, Cr ₃ C ₂ , W ₂ B, Ti ₂ B, B ₄ C, тощо)	4,0	1,0	відсутня	Карбіди/карбобориди (M ₆ C, MC, M ₇ C 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 ₃ C ₂ , W ₂ B, Ti ₂ B, B ₄ C, тощо) та епоксидної смоли	4,0	1,0	відсутня	Карбіди/карбобориди (M ₆ C, MC, M ₇ C ₃ , M ₂₃ C ₆ , MB ₂ , M(C,B), M ₅ (B,C) ₂ , тощо), мартенситно-аустенітна матриця	500-1044

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Laird G. Abrasion-Resistant Cast Iron Handbook / G. Laird, R. Gundlach, K. Rohrig. – American Foundry Society, 2000. – 222 p.
2. Gundlach R. B. Alloy cast irons, in Metals Handbook, 10st ed., vol. 1, Properties and selection: Iron, steel, and high-performance alloys / R. B. Gundlach, D. V. Doane // ASM International. – 1990. – P. 85-104.
3. Чейлях А. П. Экономнолегированные метастабильные сплавы и упрочняющие технологии / А. П. Чейлях. – Мариуполь: ПГТУ, 2009. – 483 с.
4. Efremenko V. Effect of destabilizing heat treatment on solid-state phase transformation in high-chromium cast irons / V. Efremenko, K. Shimizu, Y. Chabak // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – Vol. 44, no. 12. – P. 5434-5446.
5. Zhi X. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of a ti-bearing hypereutectic high chromium white cast iron / X. Zhi, J. Xing, Y. Gao [etc.] // Materials Science and Engineering A. – 2008. – Vol. 487. – P. 171-179.
6. Wang J. Influence of secondary carbides precipitation and transformation on hardening behavior of a 15 Cr-1 Mo-1.5 V white iron / J. Wang, R. L. Zuo, Z. P. Sun [etc.] // Materials Characterization. – 2005. – Vol. 55. – P. 234-240.
7. Gasan H. Effects of a destabilization heat treatment on the microstructure and abrasive wear behavior of high-chromium white cast iron investigated using different characterization techniques / H. Gasan, F. Erturk // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – Vol. 44. – P. 4993-5005.
8. Guitar M. A. High Chromium Cast Irons: Destabilized-subcritical secondary carbide precipitation and its effect on hardness and wear properties / M. A. Guitar, S. Suárez, P. Orlando [etc.] // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2018. – Vol. 27. – P. 3877-3885.

9. Karantzalis A. E. Effect of destabilization heat treatments on the microstructure of high-chromium cast iron: A microscopy examination approach / A. E. Karantzalis, A. Lekatou, E. Diavati // *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 / В. Л. Пілюшенко, Ю. С. Шаповалов // *Металознавство та обробка металів*. – 2004. – № 2. – С. 41-44.

11. Huq M. Three-body abrasive wear performance of high chromium white cast iron with different Ti and C content / M. Huq, K. Shimizu, K. Kusumoto [etc.] // *Lubricants*. – 2022. – Vol. 10. – P. 348. 10.3390/lubricants10120348.

12. Miranda R. *Surface Modification by Solid State Processing*. – Woodhead Publishing, 2014. – 183 p.

13. Скрипников В. А. Исследование микротвердости высокопрочного чугуна с шаровидным графитом после закалки с нагревом ТВЧ / В. А. Скрипников // *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*. – 2009. – Вып. 46. – С. 35-38.

14. Сафонов Е. Н. Закалка поверхностного слоя деталей машин плазменной дугой прямого действия / Е. Н. Сафонов, И. С. Дружинин, Н. В. Орлова // *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 / Скрипников В. А. // *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*. – 2009. – Вып. 46. – С. 35-38.

16. Асташкевич Б. М. Влияние структуры на изнашивание закаленного марганцовистого чугуна для гильз цилиндров дизелей / Б. М. Асташкевич, О. М. Епархин, Г. А. Мазнова // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1990. – Вып. 12. – С. 28-31.

17. Райнке Ф. Х. Структура и свойства чугуна после отбеливания поверхностным переплавом / Ф. Х. Райнке // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1989. – Вып. 5. – С. 43-50.

18. Чернышев А. Н. Поверхностная закалка переплавом рабочих поверхностей распределительных валов из чугуна / А. Н. Чернышев, И. Н. Каплина, М. И. Сарапин // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1996. – Вып. 10. – С. 26-28.

19. Марусин В. В. Упрочнение чугунных деталей методом высокоэнергетического индукционного нагрева / В. В. Марусин, П. П. Степус // Новые материалы и технологии в машиностроении : материалы 15-й Международной н.-т. конференции. 2012. – С.15-17.

20. Сафонов Е. Н. Закалка поверхностного слоя деталей машин плазменной дугой прямого действия / Е. Н. Сафонов, И. С. Дружинин, Н. В. Орлова // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – Вып. 9. – С. 23-29.

21. Choo S. H. Surface hardening of a gray cast iron used for a diesel engine cylinder block using high-energy electron beam irradiation / S. H. Choo, S. Lee, S. J. Kwon // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1999. – Vol. 30. – P. 1211-1221.

22. Александрова Н. М. Структура хромоникелевого чугуна после обработки электронами высокой энергии / Н. М. Александрова, Г. В. Щербинский, И. В. Старостенко [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1990. – Вып. 7. – С. 26-28.

23. Гиржон В. В. Влияние импульсной лазерной обработки на структуру легированного чугуна / В. В. Гиржон, Д. И. Анпилогов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1997. – Вып. 4. – С. 36-39.

24. Yilbas B. S. Laser treatment of dual matrix structured cast iron surface: Corrosion resistance of surface / B. S. Yilbas, I.

Toor, C. Karatas [etc.] // Optics and Lasers in Engineering. – 2015. – Vol. 64. – P. 17-22.

25. Májlinger K. Investigation of the surface of a laser-treated cast iron cylinder bore / K. Májlinger, P. J. Szabó // International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde). – 2012. – Vol. 103, no. 10. – P. 1223-1227.

26. Дубняков В. Н. Соотношение между количественными характеристиками микроструктуры и износостойкостью серого чугуна, упрочненного лазерным излучением / В. Н. Дубняков, О. Л. Кашук // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1986. – Вып. 9. – С. 18-25.

27. Гуреев Д. М. Влияние лазерной и термической обработки на структуру и свойства высокохромистого чугуна / Д. М. Гуреев, А. Е. Зайкин, С. В. Ямщиков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1985. – Вып. 11. – С. 6-9.

28. Soriano C. 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. Lawrence J. Laser surface engineering: Processes and applications / J. Lawrence, D.G. Waugh. – Woodhead Publishing, 2015. – 694 p.

31. Catalán N. Surface laser treatment of cast irons: A review / N. Catalán, E. Ramos-Moore, A. D. Boccardo [etc.] // Metals. – 2022. – Vol. 12. – 562.

32. Самотугин С. С. Плазменное упрочнение инструментальных материалов / С. С. Самотугин, Л. К. Лещинский. – Донецк : Новый мир, 2002. – 338 с.

33. Лещинский Л. К. Плазменное поверхностное упрочнение / Л. К. Лещинский, С.С. Самотугин, И.И. Пирч, [и др.]. – К. : Техника, 1990. – 109 с.

34. Самотугин С. С. Оптимизация режимов плазменной обработки инструмента / С. С. Самотугин, О. Ю. Нестеров, А. Г. Ярмицкий [и др.] / Сварочное производство. – 1998. – Вып. 7. – С. 12-15.

35. Самотугин С. С. Моделирование тепловых процессов при плазменном поверхностном упрочнении тонколезвийного почвообрабатывающего инструмента / С. С. Самотугин, В. А. Мазур Д. С. Литвиненко // Вісник СевНТУ. Серія: Машиноприладобудування та транспорт. – 2012. – Вып. 129. – С. 194-198.

36. Samotugin S. S. Structure and fracture toughness of high-strength pearlite-cementite cast iron after plasma treatment / S. S. Samotugin, A. V. Koval'chuk, N. Kh. Solyanik [etc.] // Metal Science and Heat Treatment. – 1996. – Vol. 38, no. 3-4. – P. 143-144.

37. Самотугин С. С. Оптимизация конструкции плазмотрона для поверхностного упрочнения материалов / С. С. Самотугин, И. И. Пирч, В. А. Мазур // Сварочное производство. – 2002. – Вып. 12. – С. 32-35.

38. Пат. 52442 Україна МПК Н 05 В 7/00. Плазмотрон для поверхневого зміцнення деталей та інструменту / Самотугін С. С., Гагарін В. О., Мазур В. О., Литвиненко Д. С.; заявник та патентовласник ДВНЗ «ПДТУ». – заявл. 09.03.2010; опубл. 25.08.2010, Бюл. №16. – 4 с.

39. Домбровский Ю. М. Плазменное поверхностное упрочнение графитизированных чугунов / Ю. М. Домбровский, Е. В. Анищенко // 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

/ В. С. Крапошин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1994. – № 2. – С. 2-5.

41. Benyounis K. Y. Surface melting of nodular cast iron by Nd-YAG laser and TIG / K.Y. Benyounis, O. M. Fakron, J. H. Abboud [etc.] // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2005. – Vol. 170. – P. 127-132.

42. Pan W. X. Feasibility of Laminar Plasma-Jet Hardening of Cast Iron Surface / W. X. Pan, X. Meng, G. Li [etc.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 197. – P. 345-350.

43. Ayday A. Surface hardening of ductile cast iron by electrolytic plasma technology / A. Ayday, M. Durman // *Acta Physica Polonica A*. – 2013. – Vol. 123, no. 2. – P. 291-293.

44. Pogrebnjak A. D. Mass transfer and doping during electrolyte-plasma treatment of cast iron / A. D. Pogrebnjak, O. P. Kul'ment'eva, A. P. Kobzev [etc.] // *Technical Physics Letters*. – 2003. – Vol. 29, Issue 4. – P. 312-315.

45. Юрьев А. Б. Влияние плазменной обработки поверхности на структуру и твердость чугуна с шаровидным графитом / А. Б. Юрьев, В. Я. Чинокалов, О. Ю. Ефимов [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2006. – Вып. 6. – С. 34-37.

46. Ефимов О. Ю. Формирование наноразмерной субструктуры и фазового состава при плазменном упрочнении чугуновых валков / О. Ю. Ефимов, Ю. Ф. Иванов, В. Е. Громов [и др.] // *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. – 2008. – Вып. 8. – С. 16-21.

47. Галиуллин Т. Р. Плазменное упрочнение чугуновых валков стана 450 для прокатки арматурных профилей / Т. Р. Галиуллин, О. Ю. Ефимов, В. Я. Чинокалов [и др.] // *Сталь*. – 2007. – Вып. 10. – С. 86-90.

48. Сафонов Е. Н. Структура и твердость чугуна после поверхностной закалки / Е. Н. Сафонов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2005. – Вып. 9. – С. 38-43.

49. Самотугина Ю. С. Технологические особенности локального упрочнения высокопрочного чугуна / Ю. С. Самотугина // Автоматическая сварка. – 2005. – Вып. 5. – С. 47-50.

50. Самотугина Ю. С. Выбор оптимальных режимов плазменного поверхностного упрочнения деталей металлургического оборудования из высокопрочного чугуна / Ю. С. Самотугина, Е. И. Иванов, Б. А. Ляшенко // Металл и литье Украины. – 2005. – Вып. 7-8. – С. 79-83.

51. Ляшенко Б. А. Влияние режимов плазменной обработки на структуру и фазовый состав высокопрочного чугуна / Б. А. Ляшенко, Ю. С. Самотугина // Металлургические процессы и оборудование. – 2006. – Вып. 6. – С. 13-19.

52. Ляшенко Б. А. Влияние состава и исходной структуры чугуна на эффективность плазменного поверхностного упрочнения / Б. А. Ляшенко, Ю. С. Самотугина // Металлургические процессы и оборудование. – 2007. – Вып. 7. – С. 18-22.

53. Тюрин Ю. Н. Износостойкость валковых чугунов после импульсно-плазменной обработки / Ю. Н. Тюрин, О. В. Колисниченко, И. М. Дуда [и др.] // Черные металлы. – 2010. – С. 14-17.

54. Garkusha I. E. Properties of modified surface layers of industrial steel samples processed by pulsed plasma streams / I. E. Garkusha, O. V. Byrka, V. V. Chebotarev [etc.] // Vacuum. – 2000. – Vol. 58, no. 2-3. – P. 195–201.

55. Cherenda N. N. 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, V. V. Uglov, M. G. Poluyanov [etc.] // Plasma Processes and Polymers. – 2009. – Vol. 6, S1. – P. S178–S182.

56. Astashynski V. M. Studies and characterization of quasi-stationary compression plasma flows generated by gas-discharge and erosive plasma accelerators / V. M. Astashynski, S. I.

Ananin, V. V. Askerko [etc.] // Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade. – 2007. – Vol. 82. – P. 23-33.

57. Tereshin V. Coating deposition and surface modification under combined plasma processing / V. Tereshin, A. Bandura, O. Byrka [etc.] // Vacuum. – 2004. – Vol. 73, no. 3-4. – P. 555-560.

58. Espallargas N. Dry wear and tribocorrosion mechanisms of pulsed plasma nitrided Ni–Cr alloy / N. Espallargas, S. Mischler // Wear. – 2011. – Vol. 270, no. 7-8. – P. 464-471.

59. Ozbek Y. Y. The effect of plasma detonation parameters on residual stresses developed in the plasma modified layer / Y. Y. Ozbek, C. Sarioglu, M. Durman // Vacuum. – 2014. – Vol. 106. – P. 11-15.

60. Özbek Y. Y. Surface properties of M2 steel treated by pulse plasma technique / Y. Y. Özbek, H. Akbulut, M. Durman // Vacuum. – 2015. – Vol. 122. – P. 90-95.

61. Özbek Y. Y. Surface behavior of AISI 4140 modified with the pulsed-plasma technique / Y. Y. Özbek, M. Durman // Materiali in Tehnologije. – 2015. – Vol. 49, no. 3. – P. 441-445.

62. Бандура А. Н. Модификация конструкционных материалов импульсно-плазменными потоками / А. Н. Бандура, И. Е. Гаркуша, О. В. Бырка [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 9-й Международной конференции, г. Минск, 20-22 сентября 2011 г., Беларусь. – С. 186-188.

63. Uglov V. V. The formation of a tungsten containing surface layer in a carbon steel by compression plasma flow / V. V. Uglov, V. M. Anishchik, N. N. Cherenda [etc.] // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202, no. 11. – P. 2439-2442.

64. Sartowska B. Phase changes in steels irradiated with intense pulsed plasma beams / B. Sartowska, J. Piekoszewski, L. Waliś [etc.] // Vacuum. – 2003. – Vol. 70, no. 2-3. – P. 285-291.

65. Тюрин Ю. Н. Импульсно-плазменное модифицирование поверхности изделия из сплава WC + 20%Co / Ю. Н. Тюрин, С. Н. Кульков, О. В. Колисниченко [и др.] // Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 3. – С.262-267.

66. Тюрин Ю. Н. Импульсно-плазменное модифицирование / Ю. Н. Тюрин, О. В. Колисниченко // 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. Импульсно-плазменная модификация свойств поверхности и нанесение покрытий / А. Д. Погребняк, Ю. Н. Тюрин // Успехи физики металлов. – 2003. – Т. 4. – С. 1-66.

68. Kovaleva M. Deposition and characterization of Al₂O₃ coatings by multi-chamber gas-dynamic accelerator / M. Kovaleva, Yu. Tyurin, N. Vasilik [etc.] // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 232. – P. 719-725.

69. Bratushka S. N. Structure and tribological characteristics of steel under melting by plasma flow and simultaneous Mo and W alloying / S. N. Bratushka, Yu. N. Tyurin, O. V. Kolisnichenko [etc.] // Journal of Friction and Wear. – 2012. – Vol. 33, no. 1. – P. 22-33.

70. Тюрин Ю. Н. Плазменные упрочняющие технологии / Ю. Н. Тюрин, М. Л. Жадкевич. – Киев : Наукова думка, 2008. – 215 с.

71. Батраченко А. В. Влияние импульсно-плазменной обработки на микроструктуру и свойства стали 65Г / А. В. Батраченко // Проблемы трибології. – 2014. – Вып. 3. – С. 86-92.

72. Pogrebnjak A. D. Structure and properties of coatings on Ni base deposited using a plasma jet before and after electron a beam irradiation / A. D. Pogrebnjak, Sh. M. Ruzimov, D. L. Alontseva [etc.] // Vacuum. – 2007. – Vol. 81, no. 10. – P. 1243-1251.

73. Погребняк А. Д. Структура и свойства поверхностей материалов и композитных покрытий до и после воздействия концентрированными потоками энергии / А. Д. Погребняк, М. К. Кылышканов, Д. Л. Алонцева. – Усть-Каменогорск, 2008. – 296 с.

74. Cherenda N. N. Formation of Al-Cr intermetallic inclusions in surface layer of eutectic silumin by plasma action / N. N. Cherenda, N. V. Bibik, V. V. Uglov [etc.] // *Physics and Chemistry of Materials Processing*. – 2013. – №1. – С. 37-43.

75. Cherenda N. N. Formation of zirconium-titanium solid solutions under the action of compression plasma flows and high-current electron beams / N. N. Cherenda, V. I. Shymanski, V. V. Uglov [etc.] // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2012. – Vol. 3, no. 5. – P. 365-370.

76. Погребняк А. Д. Структура и свойства покрытия из твердого сплава, нанесенного высокоскоростной импульсной струей на медную подложку / А. Д. Погребняк, М. В. Ильяшенко, В. С. Кшнякин [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 2001. – Т. 27, Вып. 17. – С. 82-87.

77. Погребняк А. Д. Модификация поверхностного слоя титановых сплавов импульсно-плазменной обработкой / А. Д. Погребняк, С. В. Соколов, В. С. Кшнякин [и др.] // *Физика и химия обработки материалов*. – 2001. – Вып. 4. – С. 49-55.

78. Кузнечик О. О. Импульсная обработка воздушной плазмой поверхности среднеуглеродистой стали / О. О. Кузнечик, Д. В. Минько, К. Е. Белявин // *Литье и металлургия*. – 2010. – № 4 (58). – С. 133-136.

79. Бандура А. Н. Модификация конструкционных материалов импульсно-плазменными потоками / А. Н. Бандура, И. Е. Гаркуша, О. В. Бырка [и др.] // *Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 9-й Международной конференции, 20-22 сентября 2011 г. Минск, Беларусь*. – С. 186-188.

80. Fujii K. Fabrication of diamond-like-carbon thin films by pulsed plasma deposition technique / K. Fujii, E. Fujiwara, T. Namazu [etc.] // Proceedings of JSPE Semestrial Meeting. – 2010. – Vol. 2010S F66.

81. Tyurin Yu. N. Properties and peculiarities of WCCoCr coatings formed by multi-chamber detonation sprayer / Yu. N. Tyurin, M. Kovaleva, N. Vasilik [etc.] // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 752-753. – P. 17-21.

82. Kovaleva M. G. Dense $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composite coating fabricated by a new multi-chamber detonation accelerator on Carbon/Carbon composites / M. G. Kovaleva, I. Yu. Goncharov, V. Yu. Novikov [etc.] // Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 987. – P. 53-58.

83. Rosinski M. S. W/Cu composites produced by low temperature pulse plasma sintering (PPS) / M.S. Rosinski, E. D. Fortuna, A. J. Michalski [etc.] // 24th Symposium on Fusion Technology. – 2013. – P. 4-I-405.

84. Kolyada Yu. E. Excitation of elastic pulses by powerful plasmoids in the acoustic waveguide / Yu. E. Kolyada, V. I. Fedun // Problems of Atomic Science and Technology, Ser.: Plasma Physics. – 2008. – Vol. 4. – P. 260-263.

85. Kolyada Yu. E. Pulse electrothermal plasma accelerators and its application in scientific researches / Yu. E. Kolyada, V.I. Fedun // Problems of Atomic Science and Technology, Ser.: Plasma Physics. – 2015. – Vol. 4. – P. 325-330.

86. Sun J. Microstructure development and mechanical properties of quenching and partitioning (Q&P) steel and an incorporation of hot-dipping galvanization during Q&P process / J. Sun, H. Yu // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – Vol. 586. – P. 100-107.

87. Taşgin Y. Investigation of effects of boron additives and heat treatment on carbides and phase transition of highly alloyed duplex cast iron / Y. Taşgin, M. Kaplan, M. Yaz // Materials & Design. – 2009. – Vol. 30, no. 8. – P. 3174-3179.

88. Dijk N. H. Thermal stability of retained austenite in TRIP steels studied by synchrotron X-ray diffraction during cooling / N. H. Vandijk, A. M. Butt, L. Zhao [etc.] // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, no. 20. – P. 5439-5447.

89. Efremenko V. G. Abrasive wear resistance of spheroidal vanadium carbide cast irons / V. G. Efremenko, K. Shimizu, A. P. Cheiliakh [etc.] // *Journal of Friction and Wear*. – 2013. – Vol. 34, no. 6. – P. 466-474.

90. Jiju A. Design of experiments for engineers and scientists / A. Jiju. – Amsterdam : Elsevier Ltd., 2014. – 208 p.

91. Kusumoto K. Abrasive wear characteristics of Fe-2C-5Cr-5Mo-5W-5Nb multi-component white cast iron / K. Kusumoto, K. Shimizu, X. Yaer [etc.] // *Wear*. – 2017. – Vol. 376-377. – P. 22-29.

92. Faghri A. Advanced heat and mass transfer / A. Faghri, Y. Zhang, J. Howell // Global Digital Press, 2010. – 925 p.

93. Efremenko V. G. Alternative heat treatments for complex-alloyed high-cr cast iron before machining / V. G. Efremenko, K. M. Wu, Yu. G. Chabak [etc.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2018. – Vol. 49, no. 8. – P. 3430-3440.

94. Efremenko V. G. Kinetic parameters of secondary carbide precipitation in high-Cr white iron alloyed by Mn-Ni-Mo-V complex / V. G. Efremenko, Y. G. Chabak, M. N. Brykov // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2012. – Vol. 22, no. 5. – P. 1378-1385.

95. Efremenko V. G. Plasma case hardening of wear-resistant high-chromium cast iron / V. G. Efremenko, Yu. G. Chabak, A. E. Karantzalis [etc.] // *Strength of Materials*. – 2017. – Vol. 49, no. 3. – P. 446-452.

96. Efremenko V. G. Structure refinement of high-Cr cast iron by plasma surface melting and post-heat treatment / V. G. Efremenko, Yu. G. Chabak, K. Shimizu [etc.] // *Materials & Design*. – 2017. – Vol. 126. – P. 278-290.

97. Carvill J. Mechanical Engineers Data Handbook / J. Carvill. – Butterworth-Heinemann : Elsevier Ltd., 1993 – 342 p.

98. Smallman R. E. Modern physical metallurgy and materials engineering: science, process, application / R. E. Smallman, R. J. Bishop. – Butterworth-Heinemann : Elsevier Ltd., 1999. – 438 p.

99. Silman G. I. Effect of the structure of chromium-vanadium white irons on their wear resistance / G. I. Silman, E. A. Pamfilov, S. S. Gryadunov [etc.] // Metal Science and Heat Treatment. – 2007. – Vol. 49. no. 7–8. – P. 405–410.

100. Kawano Y. Corrosion and wear resistance of high v-cr-ni cast iron with spheroidal carbides / Y. Kawano, S. Nishiuchi, S. Yamamoto [etc.] // Journal of Japan Foundry Engineering Society. – 1999. – Vol. 71. – P. 727.

101. Shimizu K. High temperature erosion behaviors of high V-Cr-Ni Spheroidal carbides cast iron / K. Shimizu, T. Naruse, Y. Xinba [etc.] // Key Engineering Materials. – 2010. – Vol. 457. – P. 255–260.

102. Yaer X. Erosive wear characteristics of spheroidal carbides cast iron / X. Yaer, K. Shimizu, H. Matsumoto [etc.] // Wear. – 2008. – Vol. 264, no. 11–12. – P. 947–957.

103. Shimizu K. Erosive wear properties of high V–Cr–Ni stainless spheroidal carbides cast iron at high temperature / K. Shimizu, T. Naruse, Y. Xinba [etc.] // Wear. – 2009. – Vol. 267, no. 1–4. – P. 104–109.

104. Chao Chang W. Formation of spheroidal carbide in vanadium white cast iron by rare earth modification / W. Chao Chang, H. Heng Tsun, M. Qian // Materials Science and Technology. – 1990. – Vol. 6, no. 9. – P. 905–910.

105. Kawalec M. Alloyed white cast iron with precipitates of spheroidal vanadium carbides VC / M. Kawalec, M. Górny // Archives of Foundry Engineering. – 2012. – Vol. 12, no. 4. – P. 95–100.

106. Shigenori N. Influence of melting conditions on morphology of vanadium-carbide in stainless spheroidal carbide cast iron / N. Shigenori, K. Tadashi, M. Hideto // Journal of Japan Foundry Engineering Society. – 2007. – Vol. 79. – P. 133-138.

107. Koval A. D. Principles for developing grinding media with increased wear resistance. Part 1. Abrasive wear resistance of iron-based alloys / A. D. Koval, V. G. Efremenko, M. N. Brykov [etc.] // Journal of Friction and Wear. – 2012. – Vol. 33, no. 1. – P. 39-46.

108. Shigenori N. Composition and structure of vanadium carbides in high V-Cr-Ni cast iron / N. Shigenori, Y. Satoru, T. Teruo // Journal of Japan Foundry Engineering Society. – 2002. – Vol. 74, no 5. – P. 279-284.

109. Efremenko V. G. 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, K. Shimizu, T. V. Pastukhova [etc.] // Journal of Friction and Wear. – 2017. – Vol. 38, no. 1. – P. 58-64.

110. Пастухова Т. В. Влияние легирования на температуру превращения «перлит → аустенит» в комплексно-легированных белых чугунах / Т. В. Пастухова, В. Г. Ефременко, А. П. Чейлях [и др.] // Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту. – 2015. – Вып. 1 (55). – С.113-121.

111. Efremenko V. Three-body abrasive wear behaviour of metastable spheroidal carbide cast irons with different chromium contents / V. Efremenko, K. Shimizu, T. Pastukhova [etc.] // International Journal of Materials Research. – 2018. – Vol. 109, no. 2. – P. 147-156.

112. Li D. Phase diagram calculation of high chromium cast irons and influence of its chemical composition / D. Li, L. Liu, Y. Zhang [etc.] // Materials and Design. – 2009. – Vol. 30. – P. 340-345.

113. Смотугин С. С. Упрочнение инструмента из быстрорежущих сталей обработкой плазменной струей / С. С. Смотугин, В. А. Мазур // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1994. – Вып. 2. – С. 5-8.

114. Смотугин С. С. Плазменное упрочнение сталей Р6М5 после объемной закалки / С. С. Смотугин // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1998. – Вып. 3. – С.35-42.

115. Смотугин С. С. Свойства инструментальных сталей при плазменном упрочнении с оплавлением поверхности / С. С. Смотугин, Н. Х. Соляник, А. В. Пуйко // Сварочное производство. – 1994. – Вып. 11. – С. 20-24.

116. Chabak Yu. G. Modification of steel surface by pulsed plasma heating / Yu. G. Chabak, V. I. Fedun, T. V. Pastukhova [etc.] // Problems of Atomic Science and Technology. – 2017. – Vol. 110, no 4. – P. 97-102.

117. Андерсон Д. Вычислительная гидромеханика и теплообмен. В 2-х томах. Т1 / Д. Андерсон, Дж. Таннехил, Р. Плетчер. – Пер. с англ. М., 1990. – 384 с.

118. Бабичев А. П. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский [и др.]. – М., 1991. – 1232 с.

119. Дьяченко С. С. Образование аустенита в железо-углеродистых сплавах. – М., 1982. – 128 с.

120. Баландина Г. Ю. О причине смещения температуры инструментального начала аустенитного превращения в сталях при скоростном и лазерном нагреве / Г. Ю. Баландина, Б. И. Бертяев, И. Н. Завестовская [и др.] // Квантовая электроника. – 1986. – Т. 13, № 11. – С. 2315-2319.

121. Ткаченко Ф. К. Кинетика превращения аустенита в рельсовых сталях марок М74 и 75ХГСМ при непрерывном охлаждении / Ф. К. Ткаченко, С. О. Кузьмин, 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.

122. Chabak Y. G. Microstructural features and tribological behaviour of low-alloyed steel modified by high-energy plasma pulse / Y. G. Chabak // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2019. – Vol. 11, no. 4. – P. 04010–1–04010–5.

123. Gorni A. *Steel Forming and Heat Treating Handbook* / A. Gorni. – 2015. – 207 p.

124. Pagano N. Laser Remelting for Enhancing Tribological Performances of a Ductile Iron / N. Pagano, V. Angelini, L. Ceschini [etc.] // *Procedia CIRP*. – 2016. – Vol. 41. – P. 987-991.

125. Benyounis K. Y. Surface melting of nodular cast iron by Nd-YAG laser and TIG / K. Y. Benyounis, O. M. Fakron, J. H. Abboud [etc.] // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2005. – Vol. 170, no. 1-2. – P. 127-132.

126. Cheng X. A comparative study on gray and nodular cast irons surface melted by plasma beam / X. Cheng, S. Hu, W. Song [etc.] // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 101. – P. 177-183.

127. von Goldbeck O. K. *Iron-Copper*. In: *Iron-Binary Phase Diagrams* / O. K. von Goldbeck. – Berlin : Springer, 1982.

128. Chabak Yu. G. Pulsed plasma surface modification of grey cast iron / Yu. G. Chabak, T. V. Pastukhova, V. G. Efremenko [etc.] // *Journal of Physical Studies*. – 2020. – Vol. 24, no. 2. – P. 2501 (8).

129. Chabak Yu. G. Plasma coating formation by the deposition of cathode material eroded through high-current pulsed discharge / Y. G. Chabak, V. I. Fedun, V. G. Efremenko [etc.] // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2019. – P. 167-174.

130. Efremenko V. G. Formation mechanism, microstructural features and dry-sliding behaviour of “Bronze/WC carbide” composite synthesised by atmospheric pulsed-plasma deposition / V. G. Efremenko, Yu. G. Chabak, V. I. Fedun [etc.] // *Vacuum*. – 2020. – P. 110031.

131. Глебов И. А. Мощные генераторы плазмы / И. А. Глебов, Ф. Г. Рутберг // М. : Энергоатомиздат, 1985. – 153 с.

132. Юсупалиев П. У. Импульсное осесимметричное истечение плотной плазмы в газовую среду. Условия образования и устойчивость плазменного тороидального вихря / П. У. Юсупалиев, С. А. Шутеев // Журнал технической физики. – 2007. – Том. 77, Вып. 1. – С. 50-62.

133. Асланов С. К. К теории распада жидкой струи на капли / С. К. Асланов // Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69, Вып. 11. – С. 132-133.

134. Yang X. Phase field modeling of solute trapping in a Al-Sn Alloy during rapid solidification / X. Yang, L. J. Zhang, Y. Du // Materials Science Forum. – 2014. – Vol. 794-796. – P. 740-745.

135. Chabak Yu. G. Effect of cathode material on microstructure status of the coating fabricated using an electro-thermal axial plasma accelerator / Yu. G. Chabak, V. I. Fedun, V. G. Efremenko [etc.] // Romanian Journal of Physics. – 2021. – Vol. 66, no. 501. – P. 1-11.

136. Lanin S. N. The adsorption properties of titanium dioxide / S. N. Lanin, E. V. Vlasenko, N. V. Kovaleva [etc.] // Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry. – 2008. – Vol. 82, no. 12. – P. 2152-2155.

137. Chabak Yu. G. Comparative analysis of the microstructural features of 28 wt.% Cr cast iron fabricated by pulsed plasma deposition and conventional casting / Yu. G. Chabak, V. G. Efremenko, K. Shimizu [etc.] // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2018. – Vol. 27, no. 2. – P. 379-388.

138. Efremenko B. V. Kinetics of structure transformation in pulsed plasma high-Cr coating under post-heat treatment / B. V. Efremenko, Yu. G. Chabak, V. G. Efremenko [etc.] // Functional Materials. – 2020. – Vol. 27, no. 1. – P. 117-124.

139. Wiengmoon A. A Microstructural study of destabilised 30wt%Cr-2.3wt%C high chromium cast iron / A. Wiengmoon, T. Chairuangstri, J. T. H. Pearce // *ISI International*. – 2004. – Vol. 44, no. 2. – P. 396-403.

140. Tang X. H. 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, L. Li, B. Hinckley [etc.] // *Tribology Letters*. – 2015. – Vol. 58, no.3.

141. Chabak Y. G. Phase-structural composition of coating obtained by pulsed plasma treatment using eroded cathode of T1 high speed steel / Yu. G. Chabak, V. I. Fedun, K. Shimizu [etc.] // *Problems of Atomic Science and Technology. Series «Plasma Electronics and New Acceleration Methods»*. – 2016. – Vol. 104, no. 4. – P. 100-106.

142. Halfa H. Thermodynamic calculation for silicon modified AISI M2 high speed tool steel / H. Halfa // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. – 2013. – Vol. 01, no. 05. – P. 257-270.

143. Chaus A. S. Microstructural and properties evaluation of M2 high speed steel after inoculating addition of powder W and WC / A. S. Chaus // *Materials Science and Technology*. – 2014. – Vol. 30, no. 9. – P. 1105-1115.

144. Nogueira R. A. Effect of heat treatment on microstructure of commercial and vacuum sintered high speed steels AISI M2 and T15 / R. A. Nogueira, O. C. S. Ribeiro, M. Neves [etc.] // *Materials Science Forum*. – 2005. – Vol. 498-499. – P. 186-191.

145. Чабак Ю. Г. Композиционное импульсно-плазменное покрытие «Сталь Р18/Чугун 230Х28ГЗ» / Ю. Г. Чабак, Пастухова Т. В., Ефременко В. Г. [и др.] // *Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету транспорту*. – 2017. – Т. 3, Вып. 69. – С.102-111.

146. Efremenko V. G. 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, Yu. G. Chabak, A. Lekatou [etc.] // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 304. – P. 293-305.

147. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, characteristics, processing, and applications / H. O. Pierson. – Park Ridge, N.J : Noyes Publications, 1996. – 340 p.

148. Laird II G. Microstructures of Ni-hard I, Ni-hard IV and high-Cr white cast irons / G. Laird II // Transactions of AFS. – 1991. – Vol. 99. – P. 339-357.

149. Filipovic M. Chemical composition and morphology of M_7C_3 eutectic carbide in high chromium white cast iron alloyed with vanadium / M. Filipovic, E. Romhanji, Z. Kamberovic // ISIJ International. – 2012. – Vol. 52, no. 12. – P. 2200-2204.

150. Чабак Ю. Г. Износостойкость импульсно-плазменных покрытий, легированных вольфрамом и хромом / Ю.Г. Чабак, В. И. Зурнаджи, Н. П. Зайчук [и др.] // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». – 2017. – Вип. 58. – С. 308-314.

151. Chabak Yu. Evaluation of the microstructure, tribological characteristics, and crack behavior of a chromium carbide coating fabricated on gray cast iron by pulsed-plasma deposition / Yu. Chabak, V. Efremenko, M. Džupon [etc.] // Materials. – 2021. – Vol. 14, no. 12. – P. 3400.

152. Mendiratta M. G. The development of martensitic microstructure and microcracking in an Fe-1.86C alloy / M. G. Mendiratta, G. Krauss // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1972. – Vol. 3, no. 7. – P. 1755-1760.

153. Shmykov A. A. Thermist's Handbook / A. A. Shmykov. – M., 1961.

154. Pavlina E. J. Correlation of yield strength and tensile strength with hardness for steels / E. J. Pavlina, C. J. Van Tyne // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2008. – Vol. 17, no. 6. – P. 888-893.

155. Berger L.-M. Application of hardmetals as thermal spray coatings / L.-M. Berger // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Vol. 49. – P. 350-364.

156. Kurlov A. S. Tungsten carbides: structure, properties and application in hardmetals / A. S. Kurlov, A. I. Gusev. – Springer : London, 2013.

157. Chen I.-W. Ceramics Science and Technology, Volume 4: Applications / I.-W. Chen, R. Riedel. – Wiley & Sons Incorporated : John, 2013. – 544 p.

158. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, characteristics, processing, and applications / H. O. Pierson. – Park Ridge, N.J : Noyes Publications, 1996. – 340 p.

159. Kazantsev E. I. Industrial Furnaces, Metallurgia / E. I. Kazantsev. – M., 1975.

160. Pabst O. Measurement of Young's modulus and residual stress of thin SiC layers for MEMS high temperature applications / O. Pabst, M. Schiffer, E. Obermeier [etc.] // Microsystem Technologies. – 2012. – Vol. 18, no. 7-8. – P. 945-953.

161. Rendtel A. Hardness and hardness determination in silicon carbide materials. advances in ceramic armor / A. Rendtel, B. Moessner, K. Schwetz // A Collection of papers presented: 29th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, January 23-28, 2005: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Cocoa Beach, Florida, 2005. – Vol. 26, no. 7. – P. 161-168.

162. Chabak Y. Structural and Tribological Studies of “(TiC + WC)/Hardened Steel” PMMC Coating Deposited by Air Pulsed Plasma / Y. Chabak, V. Efremenko, V. Zurnadzhly [etc.] // Metals. – 2022. – Vol. 12, no. 2. – P. 218.

163. Yuan J. Decarburization mechanisms of WC-Co during thermal spraying: Insights from controlled carbon loss and

microstructure characterization / J. Yuan, Q. Zhan, J. Huang [etc.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – Vol. 142, no. 1. – P. 165-171.

164. Payson P. Martensite reactions in alloy steels / P. Payson, C. H. Savage // *Trans. ASM*. – 1944. – Vol. 33. – P. 261-280.

165. Barbier D. Extension of the martensite transformation temperature relation to larger alloying elements and contents / D. Barbier // *Advanced Engineering Materials*. – 2013. – Vol. 16, no. 1. – P. 122-127.

166. Malinov L. S. Effect of particular combinations of quenching, tempering and carburization on abrasive wear of low-carbon manganese steels with metastable austenite / L. S. Malinov, I. E. Malysheva, E. S. Klimov [etc.] // *Materials Science Forum*. – 2019. – Vol. 945. – P. 574-578.

167. Golyshev A. A. The formation of heterogeneous wear-resistant coatings by the additive technology method / A. A. Golyshev, A. G. Malikov, A. M. Orishich // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1404. – P. 012019.

168. Efremenko V. G. Abrasive resistance of metastable V–Cr–Mn–Ni spheroidal carbide cast irons using the factorial design method / V. G. Efremenko, K. Shimizu, A. P. Cheiliakh [etc.] // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. – 2016. – Vol. 23, no. 6. – P. 645-657.

169. Hutchings I. Tribology: friction and wear of engineering materials, 2nd ed. / I. Hutchings, P. Shipway // Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2017. – P. 107-132.

170. Dohda K. Gallings phenomena in metal forming / K. Dohda, M. Yamamoto, C. Hu [etc.] // *Friction*. – 2021. – Vol. 9. – P. 665–685.

171. Ilie F. Tribological properties of the lubricant containing titanium dioxide nanoparticles as an additive / F. Ilie, C. Covaliu // *Lubricants*. – 2016. – Vol. 4, no. 2. – P. 12.

172. Chabak Yu. G. Surface modification of grey cast iron by pulsed-plasma deposition and subsequent laser beam melting / Yu. G. Chabak, V. G. Efremenko, V. I. Fedun [etc.] // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2021. – Vol. 13, no. 2. – P. 02030–1–02030–7.

173. Zhu M. Modeling of microstructural evolution during divorced eutectic solidification of spheroidal graphite irons / M. Zhu, L. Zhang, H. Zhao [etc.] // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 84. – P.413–425.

174. Stepanova N. V. Structure and mechanical properties of Cu–alloyed cast iron / N. V. Stepanova, A. A. Razumakov, E. A. Lozhkina // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 682. – P. 178–182.

175. Silman G. I. On the mechanisms of copper effect on structure formation in cast iron / G. I. Silman, V. V. Kamynin, V. V. Goncharov // Metal Science and Heat Treatment. – 2007. – Vol. 49, no. 7–8. – P. 387–393.

176. Bataev I. A. Peculiarities of the precipitation of nanosized ϵ -phase copper particles in ferrite plates of lamellar pearlite / I. A. Bataev, N. V. Stepanova, A. A. Bataev [etc.] // The Physics of Metals and Metallography. – 2016. – Vol. 117, no. 9. – C. 901–905.

177. Agunsoye J. O. The effect of copper addition on the mechanical and wear properties of grey cast iron / J. O. Agunsoye, S. A. Bello, S. B. Hassan [etc.] // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2014. – Vol. 02, no. 05. – P. 470–483.

178. Libin N. Effects of heat treatment on mechanical properties and microstructure of tungsten fiber reinforced grey cast iron matrix composites / N. Libin, X. Yunhua, P. Jianhong [etc.] // China Foundry. – 2009. – Vol. 6. – P. 333–338.

179. Uhrenius B. Calculation of phase equilibria in the Fe–W–C system / B. Uhrenius // Calphad-computer Coupling of

Phase Diagrams and Thermochemistry. – 1980. – Vol. 4, Iss. 3. – P. 173-191.

180. Пат. 114678 Україна МПК C23C 14/22, C23C 14/34, C23C 14/56, C23C 4/06, H01J 37/317. Спосіб імпульсно-плазмової обробки металеві поверхні Єфременко В. Г., Чабак Ю. Г., Федун В. І., Єфременко Б. В., Волосенко І. О.; заявник та патентовласник ДВНЗ «ПДТУ». – заявл. 16.03.2016; опубл. 10.07.2017, Бюл. № 13. – 3 с.

181. Пат. 114978 Україна МПК C21D 1/06, C21D 1/09, C21D 1/78, C21D 9/28. Спосіб поверхневої плазмової модифікації високолегованих чавунів / Єфременко В. Г., Чабак Ю. Г., Федун В. І., Зурнаджи В. І., Білозерцева Н. М.; заявник та патентовласник ДВНЗ «ПДТУ». – заявл. 04.04.2016; опубл. 28.08.2017, Бюл. № 16. – 4 с.

182. Пат. 119082 Україна МПК C23C 14/48, C23C 4/10, C23C 4/134, C23C 14/56. Спосіб комбінованої обробки металеві поверхні / Чабак Ю. Г., Єфременко В. Г., Пастухова Т. В., Федун В. І., Зурнаджи В. І.; заявл. 07.06.2017; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8. – 4 с.

183. Пат. 119011 Україна МПК H05H 1/34, H05H 1/54, C23C 16/513, C23C 16/515. Аксіальний електрод для імпульсно-плазмового нанесення покриття / Чабак Ю. Г., Єфременко В. Г., Зурнаджи В. І., Федун В. І., Пастухова Т. В.; заявл. 06.11.2017; опубл. 10.04.2019, Бюл. № 7. – 4 с.

184. Пат. 121045 Україна МПК C23C 16/513, C23C 16/515, H05H 1/34, C23C 16/32, B22F 9/14. Спосіб імпульсно-плазмової обробки металеві поверхні / Єфременко В. Г., Чабак Ю. Г., Пастухова Т. В., Федун В. І., Зурнаджи В. І., Єфременко Б.В.; заявл. 06.11.2017; опубл. 25.03.2020, Бюл. № 6. – 4 с.

Наукове видання

Колектив авторів:
Чабак Юлія Геннадіївна
Єфременко Василь Георгійович
Зурнаджи Вадим Іванович
Єфременко Богдан Васильович

**МОДИФІКАЦІЯ СТРУКТУРИ
ВИСОКОЛЕГОВАНИХ ЧАВУНІВ ТА
НАНЕСЕННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ
ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИМИ
ДЖЕРЕЛАМИ ЕНЕРГІЇ**

Монографія

Друкується в авторській редакції

Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Обсяг 16,51 ум. друк. арк., 16,01 обл.-вид. арк.
Наклад 300 пр. Зам. 75. Видавець і виготовлювач – Вежа-Друк
(м. Луцьк, вул. Шопена, 12, тел. 0669362549).
Свідоцтво Держ. комітету телебачення та радіомовлення України
ДК № 4607 від 30.08.2013 р.