

Міністерство освіти і науки України



**ЛУЦЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ
ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ**

**Д.А. Гусачук, І.О. Парфентьєва,
М.В. Дмитріюк, Ю.П. Фещук**

СТРУКТУРУВАННЯ ГЕТЕРОФАЗНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЧАВУНІВ, ЛЕГОВАНИХ МІДДЮ

Монографія

**ЛУЦЬК
ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
2022**

УДК 621.74:669
Г 96

Рекомендовано Вченою радою
Луцького національного технічного університету
(протокол № 3 від 27 жовтня 2022 року)

Рецензенти:

З.А. Дурягіна, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів Національного університету «Львівська політехніка»;

А.В. Уль, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри геодезії, землевпорядкування та кадастру Волинського національного університету імені Лесі Українки;

В.І. Шваб'юк, доктор технічних наук, професор кафедри прикладної математики та механіки Луцького національного технічного університету

Г96 Структурування гетерофазних сплавів на основі чавунів, легованих міддю: колективна монографія / Д.А. Гусачук, І.О. Парфентьева, М.В. Дмитріюк, Ю.П. Фещук. – Луцьк : ЛНТУ, 2022. – 177 с.

ISBN 978-617-8018-36-8

У монографії подані результати комплексних досліджень закономірностей формування гетерогенної структури зносостійких литих композитних матеріалів на основі чавунів з компактим графітом, легованих міддю у кількостях, що перевищують межі її розчинності як у твердих, так і в рідких розчинах заліза. Основну увагу зосереджено на дослідженні морфології та структури включень високомідиної ϵ -фази ЛКМ, з встановленням та диференціацією всіх можливих типів її виділення.

Матеріал монографії буде корисним для здобувачів вищої освіти магістерського рівня, слухачів PhD-програм галузі "механічна інженерія", науковців та науково-педагогічних працівників, а також фахівців металургії та машинобудування.

УДК 621.74:669

© Д.А. Гусачук, І.О. Парфентьева, М.В. Дмитріюк, Ю.П. Фещук 2022
© ЛНТУ, 2022

Зміст

Вступ.....	5
1 Мідь у високовуглецевих сплавах заліза	8
1.1 Чавун у сучасній промисловості та машинобудуванні.....	8
1.2 Аналіз фазового стану з використанням діаграм систем Fe-Cu, Fe-Cu-C	16
1.3 Загальна характеристика рідкого стану розплавів Fe-X-C	21
1.4 Оцінка впливу міді на формування структури і властивостей виливків з сірих чавунів.....	26
2 Синтез гетерогенних структур високомідистих чавунів та методи дослідження сплавів.....	34
2.1 Матеріали та методи синтезу сплавів способами литва	34
2.2 Способи та режими термічної обробки сплавів	36
2.3 Методика структурно-механічних досліджень	38
2.4 Дослідження теплопровідності зразків	41
2.5 Випробування чавунів на стійкість в умовах тертя	43
2.6 Статистична обробка експериментальних даних та математичне планування експерименту	44
3 Структура мідистих високоміцних чавунів у виливках.....	47
3.1 Дослідження структури розплавів мідистих чавунів	47
3.2 Оцінка гетерофазної структури виливків чавунів	52
3.3 Природа та морфологія мідистих включень	58
3.4 Особливості евтектичного перетворення у процесі кристалізації високомідистих чавунів	72
3.5 Узагальнені особливості мультифазного стану ЛКМ	79
4 Вплив параметрів термічної обробки на морфологічні типи мідистої фази та структуру литих композитів.....	83
4.1 Вплив різних режимів відпалу на включення ε-фази.....	83
4.2 Кінетика процесу проміжного перетворення литих сплавів	99
4.3 Вплив ізотермічного гартування на мікроструктуру сплавів	102
4.4 Аналіз бейнітних мідистих структур	109
4.5 Висновки заключення	113
5 Обґрунтування процесів формування гетерофазної структури мідистих чавунів	115
6 Кореляційні взаємозв'язки мікроструктура - функціональні властивості бейнітних мідистих високоміцних чавунів	125
6.1 Твердість та інтенсивність зношування мідистих високоміцних чавунів	125
6.2 Кореляція між вмістом міді та теплопровідністю мідистого високоміцного чавуну	132
6.3 Принципи формування зносостійких структур синтезованих чавунів	136
7 Еволюція мікроструктури та функціональних властивостей мідистих високоміцних чавунів в умовах, наближених до	

умов експлуатації	140
7.1. Модель дисипації енергії за умов тертя мідистих чавунів	140
7.2. Еволюція мікроструктури мідистих високоміцних чавунів в умовах, наближених до умов експлуатації	142
7.3. Функціональні властивості мідистих високоміцних чавунів, наближених до умов експлуатації	146
7.4. Рекомендації щодо використання мідистих високоміцних чавунів	161
8 Основні наукові результати та узагальнення щодо їх значення для практики матеріалознавства	165
Список використаних джерел.....	168

Вступ

Застосування чавуну в сучасній промисловості досить часто дозволяє вирішити одну з давніх проблем машинобудування, пов'язану з підвищенням зносостійкості деталей машин. При цьому у випадку тертя ковзання досить вигідним є застосування простих та легуваних чавунів, чим пояснюється зацікавленість широкого кола спеціалістів даним конструкційним матеріалом.

Як відомо значним досягненням матеріалознавства чавунів слід вважати отримання компактної чи кулястої форми графіту у виливках. Це значно розширило спектр застосування чавуну як конструкційного матеріалу, а отже дало поштовх щодо наукового обґрунтування різноманітних процесів обробки як на стадії отримання матеріалу, так і на стадіях його обробки. Зокрема, розроблені на сьогодні різноманітні процеси електроплавлення, модифікування, легування та термочасової обробки розплавів дозволяють отримувати матеріали як спеціального, так і загального призначення з високими експлуатаційними показниками, що підвищує надійність конструкцій та машин.

Чисельні дослідження останніх років показують, що в більшості технологічних процесів отримання чавунного литва важливого значення необхідно надавати прийомам регулювання форми та характеру розподілення графітної фази в структурі виливків. На основі цього створені декілька принципів керування гетерогенною структурою сірих чавунів для отримання сплавів з функціональними властивостями. При цьому спеціальним легуванням та модифікуванням чавунного литва було отримано декілька груп литих композитних матеріалів (ЛКМ), основою яких є білі та сірі чавуни. З цих позицій багатьма вченими, в цій галузі, чавуни розглянуті як складні металеві системи з безліччю структурних об'єктів, схильних до утворення динамічних дисипативних структур. Така особлива природа системи, що властива чавунам як поліінформативним об'єктам на всіх структурних рівнях, дозволяє з успіхом застосувати до них відомі положення нерівноважної термодинаміки та синергетики. Інтеграція цих положень відкриває нові можливості щодо синтезу ЛКМ з високим комплексом функціональних властивостей та чітким науковим тлумаченням складних процесів і явищ, що мають місце на всіх етапах структуроутворення.

Аналіз технічної літератури свідчить про підвищену увагу серед спеціалістів до розширення меж промислового використання зносостійких матеріалів, створених на базі білих і сірих чавунів з підвищеною концентрацією міді. Окрему групу серед відомих литих композитних матеріалів займають сплави, синтезовані на базі високоміцних сірих чавунів з особливою природою мікрогетерогенної структури. Накопичений в теорії та практиці досвід з використання ЛКМ показує, що експлуатаційні властивості виливків багато в чому залежать як від ступеня гетерогенності структури, так і від природи їх структурних складових.

Незважаючи на очевидний успіх, досягнутий в галузях використання мідистих сірих чавунів, для отримання зносостійких виливків, функціональні особливості, закладені в цю категорію сплавів, залишаються до кінця невикористаними. Так, залишається нез'ясованим вплив високих концентрацій міді на формування в литій структурі виливок сірих чавунів графіту кулястої форми. Великий резерв для подальшого удосконалення цієї категорії сплавів міститься в металевій матриці, кількість якої в гетерогенній структурі складає не менше 70 мас.%. Існують відомості, що спеціальні види термічної обробки сприяють підвищенню ефективності легуванням міддю. А саме, така можливість закладена в ізотермічному гартуванні чавунів і дозволяє отримати структуру нижнього бейніту із високою кількістю в їх об'ємі мідистої фази, здатної розчинити мідь у відносно високих концентраціях (високомідиста фаза, або ϵ -фаза за Гудремоном). Відомі зносостійкі мідисті чавуни мають переважно перлітну структуру, до складу якої входить ϵ -фаза. Розчинність міді в такій структурі не більше 0,5...0,8 мас.%. Отже, актуальним є вивчення особливостей процесів формування бейнітних структур високомідистих чавунів і встановлення взаємозв'язку їх мікроструктури з фізико-механічними властивостями виливків, в першу чергу, характеристиками зносостійкості.

Присутність мідь в простих та легованих чавунах сприяє покращенню їх антифрикційні властивості та підвищує стійкість проти спрацювання. У більшості, це пов'язують з формуванням в умовах тертя проміжних шарів з вмістом міді, що знижує ймовірність виникнення локальних ділянок схоплення контактних поверхонь та зменшення коефіцієнту тертя, особливо для сірого чавуну. Такі ефекти проявляються вже при невеликих кількостях міді 1...2 мас.%.

Проте, присутність міді в чавунах чинить складний вплив на структуроутворення як під час кристалізації, так і при виконанні термічної обробки.

В ідею створення гетерофазних сплавів, на основі чавуну, було покладено відоме явище розшарування високовуглецевих розплавів при вмісті міді понад 2...3 мас.%. В дослідженнях намагались вплинути на механізм виникнення включень на основі мідистої рідини та їх еволюцію в процесі кристалізації чавунів та подальшої термічної обробки, за необхідності. Кластери графітної фази в розплавах природньо виконують роль "магнітів" для атомів міді та загалом мідистої фази. Однак при значному насиченні розплаву міддю (>5 мас.%) первинні кристаліти графіту швидко захоплюються рідкою міддю з повною їх блокуванням від основного розплаву. Така картина приводить до відомого в літературі відбілювання металевої матриці чавуну, але дозволить досягнути регулярного розподілення включень міді у виливках. Актуальним моментом в цьому напрямку можуть бути, також, процеси формування евтектичного графіту. Увагу приділяли механізму формування трояндової графітної колонії (крабоподібний графіт), контури якої набувають сфероїдної форми. В цій ситуації передбачали сумісне формування розеткових колоній з одночасним наповненням рідкою міддю міжрозеткових просторів. Таким чином в ідеалі маємо розгалужене включення на основі міді, складної будови, але кулястої форми та ймовірно великих розмірів, що дасть можливість говорити про створення литого композитного матеріалу ендегенного походження.

1 Мідь у високовуглецевих сплавах заліза

1.1 Чавун у сучасній промисловості та машинобудуванні

Широке застосування чавунного литва в загальному машинобудуванні завдячує вдалому поєднанню в цих сплавах малої загальної вартості, в циклі створення кінцевого продукту, та задовільних експлуатаційних властивостей [11-11]. Надійність експлуатації виробів завдячує особливій структурі матеріалу, що в більшості випадків пов'язують з присутністю вільного вуглецю у вигляді його поліморфної модифікації – графіту. Присутність окремої фази, природа якої далека від металевої, дає можливість говорити про гетерогенність чи гетерофазність структурного стану чавунів [12-18].

Питаннями теорії та практики чавунного литва, удосконалення технології та властивостей виливків, а також структуруванню гетерогенних систем та встановленню кореляції "технологія - властивості" приділялась та продовжує приділятися значна увага. Виробничників та науковців приваблює дешевизна продукту, та широкі можливості щодо регулювання фазового складу чавуну, і формування спеціальних, функціональних якостей. Великий вклад у технологію та практику ливарного виробництва чавунів внесли багато вчених та інженерів металургів. Окрему увагу спеціалістів привертає клас сірих чавунів, які містять мідь [19-26] у кількостях близьких або перевищуючих межі її розчинності у рідких та твердих розчинах заліза (4...10 мас.%, Cu). Для встановлення кореляції "мікроструктура – властивості" цього класу чавунів доклали суттєвих зусиль такі відомі вчені, як К.П. Бунін, Ю.Г. Бобро, В.І. Тихонович, Г.І. Сільман, А. De Sy, С. Lorig, С. Loper, Е.А. Марковський, А.А.Батаєв та інші.

За останнє десятиріччя в світовій практиці значно розширилося виробництво та застосування бейнітних чавунів з кулястим графітом, що відрізняються від інших марок чавуну суттєвим зростанням як міцності, так і в'язкості, та зносостійкості. Аустенітно-бейнітний чавун широко використовується для виготовлення зубчатих передач, зубчатих коліс великого навантаження, тримачів пружин для вантажних автомобілів, з'єднувальних рам та інше, успішно замінюючи вуглецеві та низьколеговані сталі. Проте, застосування такого чавуну в парах кочення (підшипниках) має певні застереження. Саме в таких výroбах можна передбачити перспективу застосування

сірих чавунів, які містять мідь у кількостях близьких або переважаючих межі її розчинності у рідких та твердих розчинах сплавів. Для поширення застосувань у промисловості такого класу чавунів необхідно розробити якісно нові підходи до досліджень закономірностей, що визначають природу процесів формування властивостей у виливках чавунів на основі систем Fe–Cu–C.

Різноманітні функціональні можливості, якими відзначаються ці сплави, а також простота і доступність виготовлення з них виливків, дозволяють успішно вирішувати комплекс задач з проблем підвищення надійності і довговічності обладнання, яке використовується в складних умовах експлуатації.

Реалізація інтенсивних технологій отримання мідистих сірих чавунів суттєво змінює природу сплавів і, головним чином, за рахунок утворення в литій структурі нової трибофази на основі міді (ϵ -фази). Гетерогенна структура мідистих сірих чавунів, за своєю суттю, являє собою конгломерат, що складається із трибофаз (Графіт+ ϵ -фаза) і металічної матриці. Формування у виливках такої структури сприяє якісним перетворенням фізико-механічних властивостей виливків і, перш за все, серед них – характеристик зносостійкості. За структурою чавуни відрізняються від сталі лише тим, що в чавунах наявні графітові включення, що являють собою специфічні властивості чавунів.

Графіт у чавунах може бути в трьох основних формах [25]:

- пластинчатий графіт. В звичайному сірому чавуні графіт утворюється у вигляді прожилок, пелюсток; такий графіт називається пластинчатим (рис. 1);

- кулястий графіт. У високоміцних чавунах, виплавлених з присадкою незначної кількості магнію (або церію) [17, 27], графіт набуває форми кулі (рис. 1.1);

- вермикулярний графіт. Якщо при відливці отримати білий чавун, а потім, використовуючи нестійкість цементиту, за допомогою відпалу розкласти його, то утворений графіт набуває компактної, майже рівновісної, але не округлої форми. Такий графіт називається вермикулярним або графітом відпалу [27].

Чавун з пластинчатим графітом називають звичайним сірим чавуном, чавун з кулястим графітом – високоміцним чавуном і чавун з вермикулярним графітом – ковким чавуном.

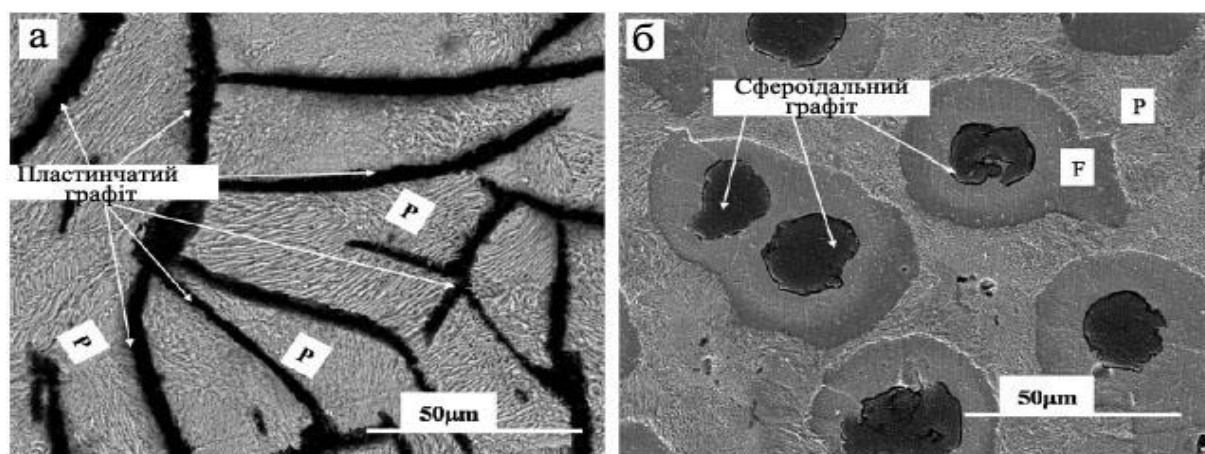


Рис. 1.1 – Мікроструктура сірого чавуну з пластинчатим графітом (а) та чавуну зі сфероїдальним графітом (б) [27]

Протягом останніх кількох декад значно зросло використання високоміцного чавуну (ВЧ), завдяки його високій міцності, зносостійкості і низьким витратам на його виробництво [28-31]. Механічні властивості чавуну визначаються морфологією графітових включень, фазовим складом та мікроструктурою металічної матриці, на які, в свою чергу, впливають термічна обробка та тип легування [32, 33].

До 1948 року не проводилося навіть спроб покращення механічних властивостей високоміцних чавунів [34-36]. До 1960 року не вдавалося досягти вагомих результатів у цьому. З цього часу для покращення механічних властивостей високоміцного чавуну застосовувалися різноманітні методи [37]. Всі ці методи відносилися до технології термічної обробки: відпалу, нормалізації, гарту. Пізніше ці методи були доповнені підбором співвідношення легуючих елементів. Підбір легування підвищує надійність отримання потрібної мікроструктури і фазового складу хороших механічних властивостей високоміцних чавунів. Крім того, цей метод досягнення результату є економічно вигіднішим.

Швидкість охолодження використовується як фактор, який контролює виникнення фериту або перліту в матриці мікроструктури: було показано, що повільне охолодження сприяє утворенню фериту, а висока швидкість охолодження призводить до появи перліту. При виробництві високоміцних чавунів шляхом підбору оптимального співвідношення вихідних елементів, строгий контроль швидкості охолодження майже не потрібен, як це було показано в роботі [35, 37].

Хімічний склад зливку відіграє важливу роль у визначенні співвідношення фериту і перліту у матриці ВЧ [38]. Припускається, що високий вміст кремнію «долає» ефекти перлітизації, спричинені марганцем і фосфором. Крім того, варто зауважити, що вплив кремнію на властивості пов'язаний з вмістом марганцю, тому що при малому вмісті останнього кремній підвищує деякі механічні властивості феритного високоміцного чавуну, такі як межа плинності і міцність на розтяг [39].

Отримання феритно-перлітних або повністю феритних матриць залежить від вмісту марганцю і фосфору. Ці легуючі елементи сприяють формуванню перліту в матриці. Таким чином, вміст цих елементів повинен зберігатися якомога меншим, щоб уникнути формування фериту, коли його присутність не потрібна.

У більшій мірі вивчені можливості регулювання властивостями чавуну при цілеспрямованому управлінні формою, розподілом і кількістю графітної фази [15, 17, 23]. Графітні включення в складі чавуну розглядаються як неметалева фаза наділена визначеним рівнем механічних властивостей. Головною особливістю кристалічної структури графіту є її кулястість, яка визначає значну анізотропію властивостей. Найбільшою щільністю характеризуються його базові площини (0001) із щільними атомними шарами (молекулами) в паралельних дещо зсунутих одна відносно одної площинах на відстань $3,4 \text{ \AA}$ і з міжатомною відстанню в шарі $1,42 \text{ \AA}$. Між атомами-іонами вуглецю в площинах діють великі ковалентні гомеополярні зв'язки. Тому графіт володіє високими антифрикційними властивостями, що обумовлюються слабкими зв'язками між шарами, які легко розщеплюються під дією навантаження перпендикулярно напрямленню дії. Утворена на поверхні тонка плівка достатньо добре зв'язана з поверхнею металу завдяки насиченим зв'язкам які виникають при розщепленні [40, 41]. Найбільш типовим при розгляді гетерогенності структурного стану є співіснування різних за своєю природою фаз. Відсутність металічного зв'язку між графітом і металевою матрицею в структурі сірих чавунів при збільшенні його кількості до 20...25 % (за об'ємом) призводить до різкого зниження фізико-механічних характеристик і ливарних властивостей сплаву, і, практично, повністю виключить можливість отримання якісних відливок.

Відмінною особливістю високоміцного чавуну з кулястим графітом (ВЧКГ) є його високі механічні властивості, обумовлені формою графіту (менша довжина та більший радіус скруглення). При однакових об'ємах графіту поверхня кулястої форми має меншу площу, ніж у випадку пластинчастої, як є у сірому чавуні, а отже, вона значно менше послаблює металеву основу чавуну порівняно з пластинчастим графітом. Так як кулястий графіт, на відміну від пластинчастого, не є активним концентратором напруження [28], високоміцний чавун з кулястим графітом і перлітною металевою основою (рис. 1.2) відрізняється високою міцністю при меншому значенні пластичності порівняно з чавунами з феритною фазою.

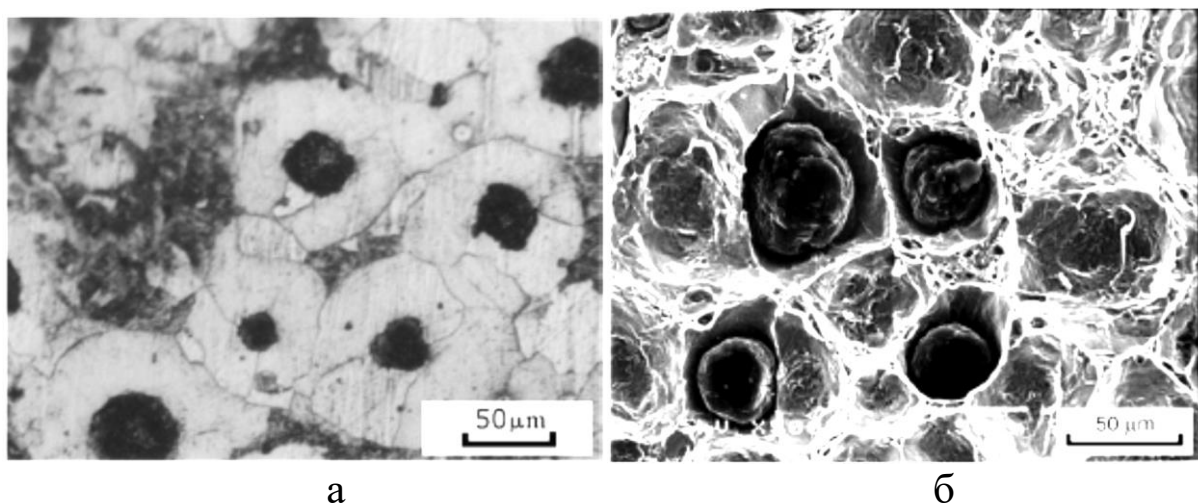


Рис. 1.2 – Мікроструктура (а) та морфологія зламу поверхні високоміцного чавуну з кулястим графітом FCD500 (30% перліту, поелементний склад домішок: С - 3,76%; Si - 2,27%; Mn - 0,30%; Р - 0,016 %; Cr - 0,02%; Mg - 0,044%; Cu - 0,30%; Ni - 0,02%) [111]

Вивченням впливу міді на структуроутворення та властивості чавунів присвячено багато досліджень. Сучасне матеріалознавство розглядає два теоретичних і практичних досліджень чавунів, легованих міддю. В переважній кількості робіт дослідники розглядають вплив міді в межах її розчинення в залізовуглецевих сплавах [9, 11,12, 42]. Кристалічна ґратка міді подібна до ґратки γ -заліза і тому мідь сприяє розширенню цієї області на діаграмі стану Fe–C, збільшує інкубаційний період при ізотермічному розпаді переохолодженого аустеніту. Такий вплив дозволяє знизити швидкості зниження температури для отримання метастабільних

продуктів розпаду аустеніту (бейніт мартенсит) та дозволяє уникнути перетворення аустеніту в перліт.

Мідь подібно нікелю покращує гартування чавуну [5]. Розчинність міді залежить від температури і складу чавуну: підвищується із збільшенням вмісту нікелю марганцю і кремнію. В роботі [14] оптимальним за впливом на структуру і фізико-механічні властивості високоміцного чавуну вважається вміст в чавуні 0,6...1,0 % мас Cu.

Вміст міді на межі її розчинності за даними авторів робіт [16, 43] сприяє утворенню перлітної структури металевої матриці з підвищеними значеннями міцності і зносостійкості. Переважна її кількість зосереджується в евтектоїдному цементиті, так як у фериті вона майже не розчиняється. Це гальмує термодинамічну активність вуглецю та запобігає розпаду евтектоїдного цементиту, крім цього у чавунних виливках, які мають значні перепади розмірів вдається отримати однорідну евтектоїдну структуру підвищеної дисперсності. Мідь позитивно впливає на ливарні властивості (знижує усадку, підвищує рідкоплинність) [44].

За даними Бубликова В.Б. [13], модифікуванням комплексною магній-кальцієвою лігатурою ЖКМК–4Р і легуванням 0,6...0,8 % мас. Cu забезпечується отримання високоміцного чавуну з перлітною основою і високими механічними властивостями в литому стані $\sigma_{\text{в}}=800\ldots900$ МПа, $\delta=5\ldots7$ %.

Частина дослідників вказує на малу доцільність підвищення міді в чавунах понад 1.5...2.0 % мас. Cu. Так автори роботи [18, 20] відмічають, що мідь при її вмістові в чавуні більше 1,8 % мас. Cu перешкоджає утворенню кулястого графіту. Негативний вплив міді при утворенні кулястого графіту збільшується при присутності титану в кількості 0,04 % мас., незважаючи на достатній вміст магнію в чавуні 0,03...0,06 % мас. За даними досліджень [23, 66] мідь розчиняється в чавуні до 3.0...4.0 % мас., а при вмістові, що переважає межу розчинності, може виділятися у вигляді самостійної мікроскопічної фази.

Показано, що мідь сприяє формуванню перліту і широко використовується для отримання даного виду мікроструктури [45]. Наявність кремнію в даному випадку не суттєва для подолання ефекту утворення перліту, спричиненого марганцем і фосфором [46]. На Рис. 1.3 порівняно отримані мікроструктури високоміцного чавуну та ВЧ з

1% Cu. Видно, металічна матриця ВЧ є сумішшю перлітної і феритної складових. Натомість, матриця ВЧ з додаванням міді демонструє переважання перліту.

Незважаючи на однаковий вміст графіту 20...22 ат.%, зразок 1 % Cu-ВЧ містив набагато більше перліту, ніж ВЧ (68 % та 15 % відповідно) (рис. 1.3). 1 % міді ініціював утворення перліту, незважаючи на те, що мідь вважається стабілізатором аустеніту [47]. В даному випадку додана мідь могла сформувати бар'єр біля графітових кульок, який блокував дифузію атомів карбону до графітових скупчень. Таким чином, значна частина перліту була сформована під час евтектоїдного перетворення при охолодженні аустеніту.

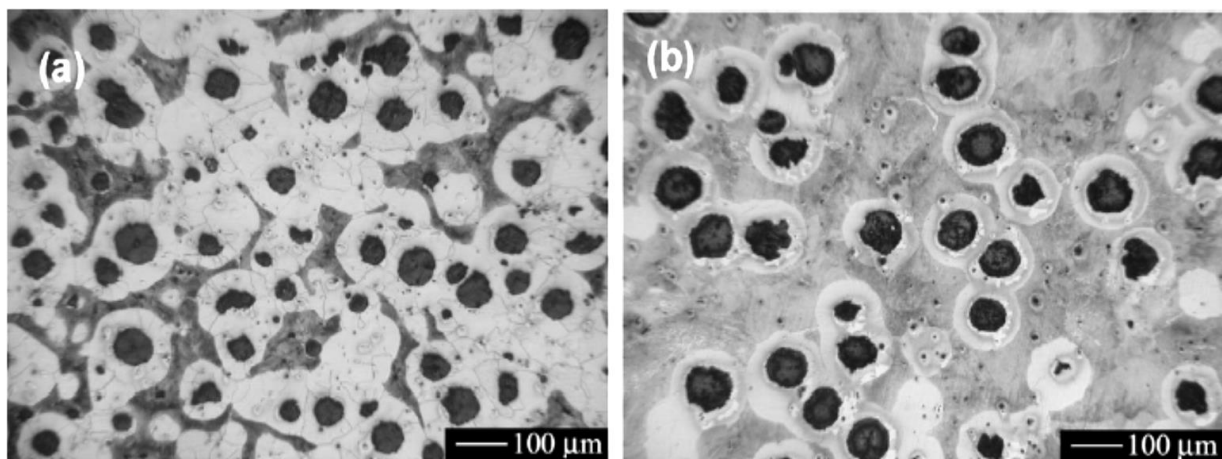


Рис. 1.3 – Мікроструктура чавунів: а) ВЧ; б) 1% Cu-ВЧ [45]

Вміст міді в чавуні до межі розчинності в рідкому розчині (4...7 %) сприяє первинній і гальмує вторинну стадію графітизації. Тому металічна основа мідного чавуну зі звичайним для сірих чавунів вмістом інших елементів при литті у піщані форми – в основному, перлітна. При вмісті міді 4 % в структурі виявляються кулясті включення фази з високим вмістом міді. При вмісті більше 7 % в структурі з'являються структурно вільний цементит і ледебурит і може проявлятися ліквіація мідної фази [28].

Отже, доведено, що мідь чинить на сірий чавун подвійну дію: сприяє графітизації при твердінні [27] і утворенню перліту при евтектоїдному перетворенні. Проте, про структурні стани, що утворюються в чавуні при більшому вмісті міді відомості носять фрагментарний, часом, суперечливий характер. Зі збільшенням вмісту міді збільшується рідкотекучість і зменшується усадка. При

збільшенні вмісту міді збільшується модуль пружності чавуну (від 13000 до 20000 кГ/мм²), міцність (межа міцності на згин від 35 до 67 кГ/мм²) [42].

У деяких роботах робиться висновок, що мідь у кількості більш, ніж 2,0 % перешкоджає утворенню кулястого графіту, в інших – заперечується цей факт. Інколи спостерігається, що графіт, оточений мідистою фазою зберігає кулясту форму, тоді як графітні включення, неоточені мідистою фазою, в переважній більшості за формою наближались до компактних. За наявності титану більш ніж 0,04 % навіть при 1 % міді утворюється пластинчастий графіт. Крім того, наявність міді у кількості 1...1,5 % призводить до утворення перліту, і, відповідно, до збільшення міцності чавуна та зниження його пластичності [25].

Впливом значних концентрацій міді на чавуни в присутності інших легуючих елементів займались В.І. Тихонович, Б.А. Кірієвський [48-50]. Позитивний вплив міді в їх роботах також пов'язується з виділенням включень високомідистої фази. Такі включення мають сферолітну форму з розмірами 4...6 мкм, в залежності від кількості міді. На появу таких включень у роботах Б.А. Кірієвського вказується з концентрацій міді більше 8,5...12,0 мас.%, що суперечить даним інших авторів. Оскільки, в описаних дослідженнях автором використовувався хромистий чавун, як базовий сплав, то збільшення концентрацій міді для забезпечення виділень ϵ -фази, може бути пов'язано з присутністю хрому. Хром підвищує розчинність міді в залізі, тому диспергування розплаву з виділенням ϵ -фази спостерігається при більших концентраціях міді. Цим же автором вказується, що включення ϵ -фази не є гомогенними. Такі включення не слід відносити до фази, а ідентифікувати їх як гетерогенну структурну складову. Дана складова являє собою механічну суміш твердих розчинів на основі міді та заліза. Основну частину в цьому гетерогенному включенні займає ϵ -фаза. При значних концентраціях міді розміри включень можуть збільшуватися до 100...150 мкм в діаметрі. При цьому в самих включеннях металографічно спостерігається наявність дендритів аустеніту.

У роботах Е.А. Марковского [51, 52] відмічається, що мідисті включення при малих концентраціях вуглецю (до 0,5 мас.%) являють собою тверді розчини з присутністю заліза до 25 мас.%. Крім того, включення можуть розчиняти в собі: Mn, S, P, Si, та інші елементи.

При підвищених концентраціях міді, як вже було зазначено, мідь може змінити свій графітизуючий вплив при первинній кристалізації чавунів на протилежний. Відбілюючий вплив міді може проявлятися при її концентрації більше 4,0 мас.%. Відносно цього явища, слід відмітити, що в літературі немає іншої точки зору щодо механізму відбілюючого впливу. Деякі дослідники пов'язують це з суттєвою зміною характеру ліквації домішок чавунів та самої міді [53].

Г.І. Сільман вказує на зміну ліквації міді та кремнію. При великих концентраціях мідь ліквує в евтектичний цементит насичуючи його до межі розчинності, що суттєво знижує графітизуючу здатність міді. Крім того, і утворення ε -фази призводить до ліквації кремнію у високомідисті включення, що викликає збіднення кремнієм аустеніту, який кристалізується. Проте, факт значної концентрації кремнію в ε -фазі не підтверджується даними інших авторів [51, 54].

Підсумовуючи, слід зазначити, що дослідники багатьох наукових шкіл, в галузі використання чавуну, аналізу структурування виливків з нього, термодинаміки рідкого та твердого стану, багато уваги приділяють різноманітним способам формування функціональних властивостей сплаву для конкретного виробу. Не буде надмірним зауваження, що переважна більшість з таких виробів має триботехнічне застосування. В цьому сенсі мідь у чавунах може заслуговувати на окрему увагу, адже цей елемент, так само як і карбон, здатний формувати окрему фазу (здебільшого треблотехнічну), й структурні утворення на своїй основі, морфологічні особливості виділення яких можуть бути доволі різноманітні.

1.2 Аналіз фазового стану з використанням діаграм систем Fe-Cu, Fe-Cu-C

Діаграма стану системи "залізо-мідь" та "залізо-мідь-вуглець" широко вивчалась багатьма дослідниками. Дані роботи узагальненні у відомих монографіях [1...8, 55]. Однак, є суттєві протиріччя в результатах різних дослідників. Зокрема, данні про повну або часткову незмішуваність заліза і міді в рідкому стані є суперечливими. Як відмічають автори [55, 56], в системі Fe-Cu відсутнє розшарування, однак, воно спостерігається в переохолодженому стані (рис. 1.1).

Область незмішуваності майже симетрична осі, яка відповідає евтектичному складу, причому критична температура змішування лежить на 20°C нижче температури ліквідус при евтектичному складі.

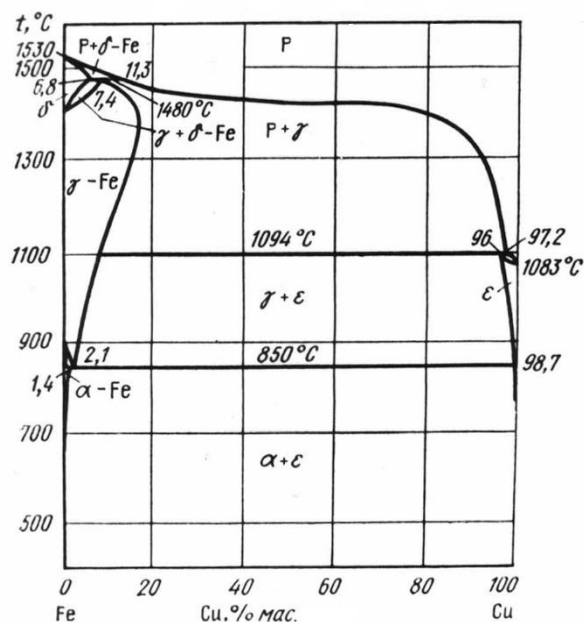
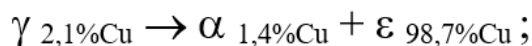
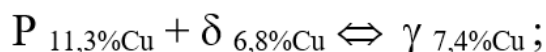


Рис. 1.1 – Діаграма стану системи Fe–C [55].

Наведена тут діаграма стану системи Fe-Cu, побудована методами калориметричного аналізу і термодинамічного розрахунку. Дана діаграма є більш придатною для аналізу, ніж діаграми, отримані за даними [56], де області існування твердого розчину міді в залізі (мідистої ε-фази) позначенні як чиста мідь. Як видно з цієї діаграми, в системі Fe-Cu існують три області первинної кристалізації фаз δ, γ і ε, а також три перетворення – два перитектичних і одне евтектоїдне, які протікають, відповідно, при температурах 1480, 1094 та 850°C за такими реакціями:



Продуктом останньої реакції є ε-фаза, яка визначена як твердий розчин невеликої кількості заліза в ГЦК міді і α-Fe (ферит) з невеликою кількістю розчиненої в ньому міді. Максимальна розчинність міді в α-Fe – 2,1 мас.% при температурі 850 °C [57]. Зниження розчинності міді з зменшенням температури дає можливість

зміцнення сплавів за рахунок виділення зерен другої фази або старіння. Температура плавлення ϵ -фази складає 1090°C , що дозволяє отримати в литому стані структурно вільні виділення первинної ϵ -фази. На думку авторів [55-57], які притримуються концепції зміцнення за рахунок дисперсійного твердіння, для запобігання виділення первинної ϵ -фази, масова частка міді в сплаві не повинна перевищувати 2,5 %.

Границі ϵ -фази побудовані за даними мікроскопічного і рентгенівського аналізів і, як зазначено у [56], корелюються з багатьма опублікованими на цю тему дослідженнями. Розчинність заліза в міді складає при температурах 1025, 900, 800 і 700°C : 2,5; 1,5; 0,9; 0,5 мас.%, відповідно.

Період ґратки α -Fe зростає з 0,28662 до 0,28682 нм при вмісті міді 0,38 мас.%. Період ґратки ϵ -фази для сплаву, який містить 2,39 мас.% заліза становить 0,36029 нм (для чистої міді $a=0,36076$ нм) [56].

Сплави системи Fe-Cu-C досліджені різними авторами [3,8,10,11]. Зазначається, що в сплавах даної системи існує широка область незмішуваності в рідкому стані (рис.1.2).

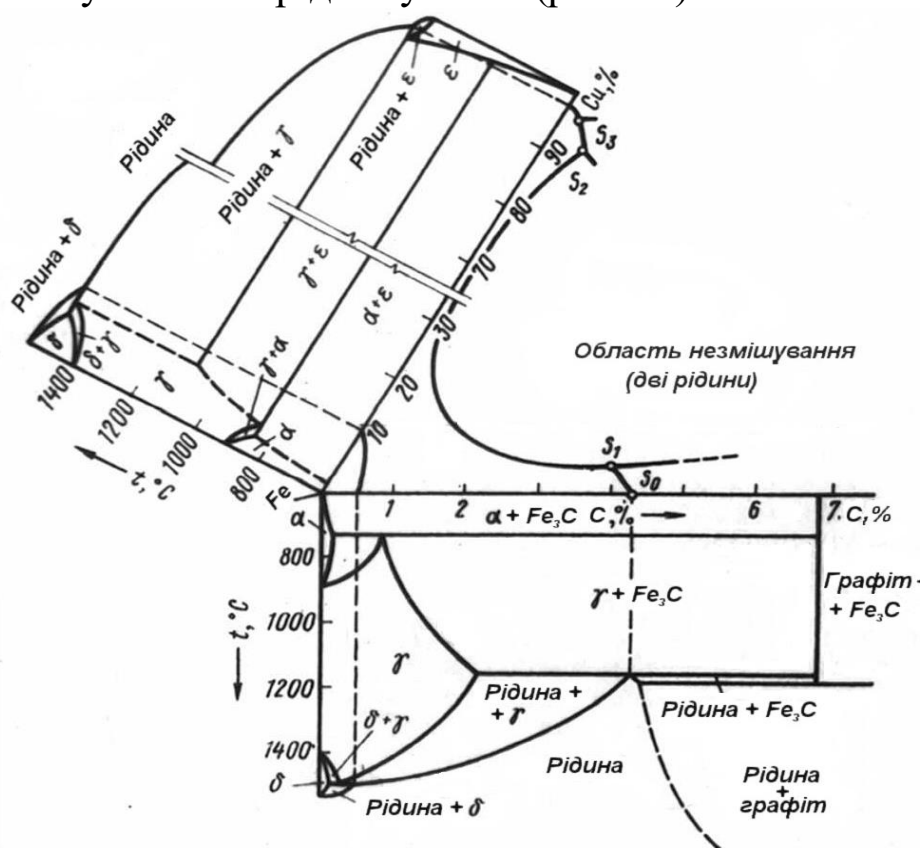
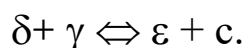


Рис. 1.2 – Схематичне зображення діаграми стану сплавів Fe-Cu-C [58].

За даними роботи [59] встановлено, що при 1184 °С існує чотирьохфазна монотектична (монотектико-евтектична) рівновага. Інша нонваріантна рівновага існує при 1096 °С і пов'язана з перитектичною реакцією чотирифазної рівноваги:



Мідь в даній реакції розглядається як елемент, що сприяє графітизації, а її розчинність в аустеніті складає 4,7 і 4,5 мас.% при 1184 та 1096 °С, відповідно.

У таблиці 1.1 за даними робіт [3, 60] представлено температури і склад, який відповідає стабільній чотирифазній рівновазі сплавів.

Таблиця 1.1 – Стабільна чотирифазна рівновага в системі Fe-Cu-C

Реакція	Температура, °С	Існуючі фази, склад, мас.%
II ₁ : L ₁ + L ₂ = (γ-Fe) + C(графіт)	1180±8	L ₁ : (~94Cu) + (~6Fe) L ₂ : (~4Cu) + (~4C) + (~92Fe) (γ-Fe): (~5Cu) + (~2C) + (~93Fe) Графіт: ~100C
II ₂ : L ₁ + (γ-Fe) = Cu + C(графіт)	1094	L ₁ : – (γ-Fe): (~4,5Cu) + (~1,6C) + (~93,9Fe) Cu: – 100 Cu Графіт: ~100C
I ₁ : γ-Fe = Cu + (α-Fe) + C(графіт)	720	(γ-Fe): (~1Cu) + (~0,62C) + (~98,38Fe)

За даними [59] мідь істотно впливає на положення стабільної та метастабільної евтектик у Fe-C сплавах. З проекції на трикутник складу поверхні ліквідус при стабільній і метастабільній кристалізації (рис. 1.3) видно зміщення ліній евтектик при збільшенні вмісту міді. Такий вплив також розглядався авторами роботи [60, 61].

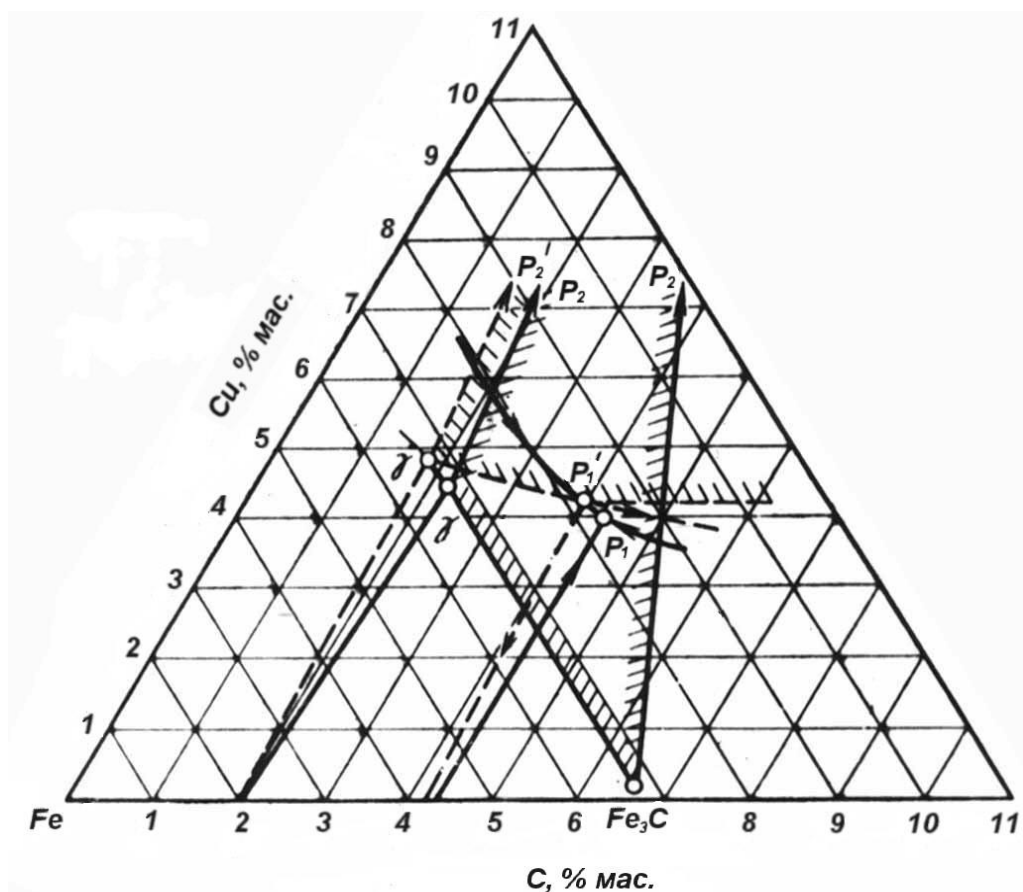


Рис. 1.3 – Концентраційний трикутник поверхні ліквідус системи Fe-Cu-C [61].

У відповідності до метастабільної чотирифазної рівноваги (табл. 1.2), як видно система перебуває у поліфазному стані. Перитектична реакція відбувається при 1134 °C та рідке залізо за цих умов здатне розчинити майже 4 мас.% міді.

Таблиця 1.1 – Стабільна чотирифазна рівновага в системі Fe-Cu-C

Реакція	Темп-ра, °C	Існуючі фази, склад, мас.%
$I_1: L_2 = L_1 + (\gamma\text{-Fe}) + \theta$	1134	$L_2: (\sim 3,8\text{Cu}) + (\sim 4,4\text{C}) + (\sim 91,8\text{Fe})$
$I_2: (\gamma\text{-Fe}) = \text{Cu} + (\alpha\text{-Fe}) + \theta$	~ 715	$(\gamma\text{-Fe}): (\sim 0,9\text{Cu}) + (\sim 0,68\text{C}) + (\sim 98,42\text{Fe})$

Таким чином, з аналізу фазових діаграм рівноваги можна виділити головні аспекти її впливу на процес структуроутворення в сплавах на основі заліза: при вмісті міді понад межі її розчинності: як при кристалізації, так і при охолодженні перенасиченого твердого розчину утворюються кристали надлишкової міді. Про підвищення рідкотекучості під впливом міді відомо в літературі [62...65].

1.3 Загальна характеристика рідкого стану розплавів Fe-X-C

Рідкий стан має суттєвий вплив на формування кінцевої структури сплаву при кристалізації. Таке положення сформувалось на основі багатьох досліджень за останні 50...60 років, які вказують на наявність структури в рідких металах та сплавах. Будь-які зміни структури розплаву певного сплаву фіксуються в процесі його кристалізації і таким чином обумовлюють структуру та властивості в твердому стані. Це дає можливість якісно впливати на структуроутворення сплаву шляхом керування структурного стану його розплаву.

Дослідженням рідкого стану присвячено багато робіт [66...82]. Серед робіт відомих вчених, які поклали багато зусиль для теоретичного та експериментального вивчення будови рідких металів необхідно відмітити роботи Я.І Френкеля, В.І. Данілова, Н.Н. Боголюбова, М. Борна, Г.С. Гріна, Дж.К. Перкуса, К.Д. Йєвіка, І.З. Фішера, А.М. Вертмана, А.В. Романової, Е.І. Харькова, Н. Мотта, Дж. Займана, В.Н. Єременко, Н.Г. Марча, Д.К. Белащенко, Н.А. Ватоліна, Р.Д. Вілбсона, А.І. Губанова, А.Ф. Вішкарьова, П.В. Гельда та інших. Про структурність рідин всупереч “квазігазової” моделі Ван дер Вальса, було вказано Я.І. Френкелем у 1925 році [69]. В основу такого припущення були покладені факти близькості числових значень густини рідкого і твердого стану речовини, близькості міжатомних відстаней в обох випадках, а також сильна міжмолекулярна взаємодія в рідині. Перші рентгеноструктурні дослідження рідин підтвердили їх структурність, що стало поштовхом для подальших детальних досліджень. Особливу увагу дослідників привертала розплави системи Fe-C як найбільш практичних та широкоживаних в техніці сплавів.

Чисельні дослідження розплавів Fe-C свідчать про близькість їх будови до відповідного кристалічного стану сплаву [69-75]. Це накладає певний штрих на властивості розплавів. Зокрема, тут необхідно відмітити малу розбіжність в порівнянні з газами групи фізико-механічних та термодинамічних властивостей сплавів в твердому та рідкому стані. Це вказує на подібність ближнього порядку в розміщенні атомів.

Як відомо, відносно сплавів заліза вуглець займає головне місце за впливом на основні властивості в твердому стані. Домінуючий вплив цього елемента зберігається і в розплавах заліза: вже досить незначні концентрації вуглецю викликають суттєві зміни будови ближнього порядку рідкого заліза і, відповідно, його властивостей. Проведені в останні десятиріччя дослідження дозволили сформулювати великий досвід стосовно впливу вуглецю на будову розплавів Fe-C, проте досі немає однозначної думки щодо формування ближнього порядку, зокрема модельного опису можливих структур розплавів.

Розплави Fe-C методом дифракції рентгенівських променів вивчені в роботах А.Ф. Вішкар'ова, В.І. Явойського, Н.А. Ватоліна, П.В. Гельда, Б.А. Баума. В роботах П.В. Гельда, Б.А. Баума [76...80] встановлені концентраційні залежності параметрів ближнього порядку розплавів Fe-C. В цих роботах вказується, що незначні порції вуглецю здатні змінити ОЦК-подібну будову ближнього порядку рідкого заліза на ГЦК-подібну. Області з ГЦК-подібною будовою при вмісті вуглецю від 0,3 % і вище стають домінуючими в розплаві. В межах від 1,0 до 3,0 % спостерігається ріст найкоротших міжатомних відстаней та середнього числа найближчих сусідів, проте ГЦК-подібна будова зберігається. При концентраціях вуглецю >3 % значення найкоротших міжатомних відстаней стабілізуються близько числа 0,265 нм і надалі мало змінюються. Загальним для більшості робіт з вивченням Fe-C розплавів є постулювання наявності γ -подібної будови ближнього порядку в упакуванні атомів при підвищених концентраціях вуглецю ($C > 1,3 \dots 0,4$ %).

Важливим, також, при вивченні розплавів Fe-C є форма присутності в них вуглецю, яка, незважаючи на чисельність відповідних робіт, до кінця не встановлена. Існують декілька точок зору відносно форми існування вуглецю в розплавленому залізі. Стосовно високих його концентрацій, то за даними А.А. Вертмана та А.М. Самаріна [81, 82], вуглець при концентраціях більше 2 % перебуває в розплавленому залізі у вигляді пакетів графіту. Тобто рідкий чавун, при температурах ливарних процесів, являє собою мікрогетерогенну систему, яка складається з насиченого розчину вуглецю в залізі та диспергованої фази (пакетів графіту), що має розміри порядку 1...10 нм.

Таким чином, навіть в двохкомпонентній системі Fe-C при високих концентраціях вуглецю в розплаві може спостерігатись

утворення суттєво різних за природою фаз. Це вказує на щільне упакування розплавів та малу здатність до розчинення додаткових розчинів та легуючих елементів. Деякі легуючі елементи підвищують межі розчинення компонентів та домішок в Fe-C сплавах, проте такий вплив спостерігається при незначних їх концентраціях. У випадку високих концентрацій легуючого елементу, внаслідок існування ближнього порядку в розплаві, розчинність зменшується за аналогією з твердим станом. При цьому, в розплавах можуть виникати широкі області незмішування та розшарування рідини.

На розшарування в рідкому стані металічних систем в останні роки вказують багато дослідників [83-86]. Зацікавленість цим процесом обумовлена тим, що за умов розшарування в деяких металічних системах спостерігається явище емульгування розплаву. Причому, цей процес в більшості випадків проходить з утворенням корпускулярних полідисперсних систем. Це призводить до явної гетерогенності рідкого розплаву, яка фіксується і в процесі його кристалізації. Таким чином, емульсійний стан металічних розплавів знайшов використання при створенні литих композитних матеріалів з високим ступенем гетерогенності структури.

Про можливість існування емульсійного стану в легованих Fe-C розплавах відмічав в своїх роботах Л.Л. Кунін [87]. Він вказував на значну роль при утворенні емульсій в рідких металах поверхневих явищ. Від величини міжфазного поверхневого натягу залежить ступінь стійкості емульсійної металічної системи та можливий прояв явищ коалесценції і повного розшарування металічних рідин.

Незважаючи на різноманітність теоретико-експериментальних напрямків в сучасних дослідженнях емульсійного стану металічних систем, спільним для більшості робіт є визнання явища незмішуваності в рідкому стані як необхідної умови емульгування [85-88]. Досягнення області незмішуваності металічного розплаву при легуванні, викликає появу явища розшарування з утворенням декількох рідин. При цьому рідини можуть бути системами атомів певного легуючого елементу або рідкими розчинами на основі цього елементу.

В роботі [88] проведено розрахунок параметрів рівняння рівноваги між рідкими фазами в системах з областю незмішування в рідкому стані. На основі локально конфігураційної моделі та за умов мінімізації вільної енергії проведено диференціювання рівняння

вільної енергії. Умовою незмішуваності розплавів для двокомпонентної системи прийнято рівняння:

$$U_0 > \frac{kT}{2\mu(1-\mu)}$$

де: $U_0 = U_{AA} - (U_{AA} + U_{BB})/2$ – потенційна енергія змішування компонентів A та B (U_{AA} і U_{BB} – потенційні енергії взаємодії між однорідними атомами);

k – постійна Больцмана;

T – температура;

μ – концентрація компонента B в розчині.

При виконанні цієї умови вільна енергія гетерогенного стану системи буде меншою від вільної енергії гомогенного стану, що обумовлює явище незмішуваності. Великі значення потенційної енергії змішування U_0 відповідають меншій розчинності компонентів.

Для випадку трьохкомпонентної системи, за аналогією з наведеним рівнянням, у роботі приймається виконання хоча б для однієї пари компонентів умови:

$$U_0 > \frac{kT}{2} \left(\frac{1}{\mu_2} + \frac{1}{1-\mu_2-\mu_3} \right)$$

де: μ_2 та μ_3 – концентрації відповідних компонентів в розплаві.

В цій же роботі вказується, що встановлена умова незмішуваності справедлива не для всієї області концентрацій компонентів. Крива залежності вільної енергії розплаву від його складу має випуклі та ввігнуті ділянки. При цьому випуклі ділянки відповідають області емульгування розплаву, що задовольняє умові:

$$\begin{cases} df(\mu)/d\mu=0 \\ d^2f(\mu)/d\mu^2>0 \end{cases}$$

де: $f(\mu)$ – вільна енергія.

Для інших концентрацій виникнення емульсійного стану можливе за умови подолання енергетичного бар'єру, який відповідає

максимуму на графіку функції $f(\mu)$. Подолання цього бар'єру можливе при значному перенасиченні розчину.

Слід відмітити, що перехід до стабільного емульсійного стану металічного розплаву та подолання енергетичного бар'єру можливий за умов вводу в розплав елементів емульгаторів. Дія цих елементів в одному випадку пов'язана зі зменшенням енергії поверхневих атомів у включеннях диспергованої фази, а в другому – з ефектом структурування цих включень [88].

Вплив різних елементів на емульсійний стан розплавів системи Fe–C мало вивчений. В евтектичних сплавах цієї системи роль емульгатора може виконувати вуглець [89-92]. За даними Ю.Г. Бобра [93...95] в сірих чавунах, легованих міддю, емульгуванню сприяє поява графітних кристалітів, які викликають структурування диспергованої фази – ε -фази. При цьому, формується своєрідний стан сірих чавунів, коли в структурі виливків існують кулясті включення на основі високомідиної фази, що дає можливість синтезувати ЛКМ для ефективної роботи у вузлах тертя.

За даними Лемба [96], емульгування розплаву чавунів легованих міддю, сприяє магній, що вводиться при модифікуванні для отримання кулястого графіту. Сегрегуючи до міжфазних границь, магній викликає появу специфічної оболонки навколо крапель мідиної рідини. Це зменшує ймовірність прояву явища коалесценції та повного розшарування розплаву.

Зменшенню явища коалесценції сприяє також кремній, що розчиняється в краплях емульсії. В роботі [97] встановлена, наприклад, його присутність в ε -фазі чавунів, легованих міддю, на рівні 0,8...1,6 мас.%. При цьому енергетичний стан атомів, які розміщені поблизу міжфазної границі, суттєво відрізняється від стану загальної частини атомів. Це дозволяє зменшити поверхневу енергію металічної системи та стабілізувати емульсійний стан.

Таким чином, з аналізу наведених робіт, емульсійний стан металічних систем може розглядатись як їх природна здатність. При цьому факт незмішуваності є недостатньою умовою такого стану. В більшості випадків отримання моно- чи полідисперсних емульсійних систем відбувається під впливом емульгаторів. Оцінка потенційних можливостей того чи іншого елементу як емульгатора металічних розплавів вимагає додаткового вивчення.

1.4 Оцінка впливу міді на формування структури і властивостей виливків з сірих чавунів

В останні роки особливий інтерес при отриманні чавунів привертає мідь, як домішка, що підвищує їх технологічні і експлуатаційні характеристики [3, 15...18, 42, 93...112]. Дослідження її впливу на структуроутворення та формування властивостей чавунів проводилось багатьма дослідниками. В цьому аспекті в сучасному матеріалознавстві створились два напрямки теоретичних і практичних досліджень чавунів, легованих міддю. Більша частина робіт присвячена вивченню впливу міді на рівні її розчинення в залізобуглецевих розчинах [96-98, 102-106]. При цьому, автори цих робіт неодноразово вказують на малу доцільність підвищення вмісту міді в чавунах понад 1,5...2,0 мас.%. В той же час розгляд чавунів як складних металічних систем з наявністю динамічних (дисипативних) структур на всіх структурних рівнях, з позицій нерівноважної термодинаміки і синергетики, дозволило сформувати декілька напрямків досліджень, пов'язаних з вивченням впливу великих концентрацій міді на залізобуглецеві сплави [99]. В цьому відношенні з ряду робіт [94, 99-106] відомий позитивний вплив міді на формування триботехнічних характеристик сірих чавунів при концентрації міді в межах 6,0...20,0 мас.%.

Таким чином на даному етапі легування чавунів великою кількістю міді відноситься до відомого напрямку синтезу литих композитних матеріалів. На користь цього вказують результати деяких робіт [99-101, 107, 109], в яких відмічається факт підвищення ступеня гетерогенності традиційних структур сірих чавунів. Автори цих робіт вказують на виділення в виливках нової мідистої чи високомідистої ε -фази [99, 101, 107]. Поряд з вивченням загальних властивостей таких композитів мало уваги приділялось дослідженням морфології і природи формування самої ε -фази. В той же час, враховуючи складність структур сірих чавунів, форма і структура виділень ε -фази можуть суттєво відрізнятись, в залежності від умов легування та технології виплавки. Цьому питанню в сучасній технічній літературі приділялось мало уваги.

Не торкаючись впливу змін концентрацій компонентів та традиційних домішок чавунів, слід сказати, що на форму включень ε -

фази може впливати частина міді, яка розчиняється в рідких та твердих розчинах заліза. Це підкреслює складність характеру впливу великих концентрацій міді на кристалізацію виливків. В цьому аспекті необхідно вивчити можливі межі розчинення міді в структурних складових сірих чавунів.

З великої кількості робіт [93-112] відомо, що мідь, на рівні розчинності в Fe-C сплавах, відноситься до елементів, які сприяють графітизації при первинній кристалізації чавунів. Проте слід відмітити, що такий вплив обумовлюється її концентрацією в чавуні. Спеціалістам відомий двоякий вплив міді на процес графітизації: при низьких і середніх концентраціях (до 2,0 мас.%) – як графітизатор, а при вмісті міді більше 6,0 мас.% – як елемент, що зумовлює відбілювання. Однак, в роботах К.П. Буніна, Н.І. Рєпіної [104] відмічено, що графітизуючий ефект міді продовжується і при вмісті її в чавуні до 4,0 мас.%.

При графітизуючому впливі міді в чавунах вказується на зменшення глибини зони відбілу з зростанням вмісту міді [106-108]. Крім того зменшується ризик утворення твердих крихких структур, що містять карбідні складові, в тонких січеннях виливків. В чавунах, як сплавів системи Fe-C-Si, графітизуючий вплив також має кремній, про те він сприяє крихкості сплавів, тому в деяких випадках легуванням міддю досягають зменшення концентрації кремнію в чавунах. В роботах [111, 112] було встановлено також, що зменшення вмісту кремнію в чавуні підсилює графітизуючий вплив міді. В зв'язку з дуже малою розчинністю міді в евтектичному цементиті майже вся мідь при кристалізації чавуну ліквує в аустеніт, понижуючи стійкість цементиту і сприяючи в той же час процесу графітизації. Вторинний і перлітний цементит збагачений міддю і тому менш схильний до графітизації ніж евтектичний.

Мідь розширює інтервал температур стабільної і метастабільної кристалізації чавуну [93, 107, 110]. Легування чавунів 1,0...2,0 мас.% міді підвищує температурний інтервал кристалізації стабільної евтектики і понижує температурний інтервал кристалізації метастабільної евтектики. Це утрудняє досягнення температури утворення метастабільної евтектики (аустеніт–цементит) без попереднього затвердіння стабільної евтектики (аустеніт–графіт). Крім того, дендрити аустеніту в присутності вказаних концентрацій міді при стабільній чи метастабільній кристалізації евтектики

подрібнюються, збільшується їх кількість в залежності від збільшення вмісту міді. Наявність в складі сплаву міді призводить до збільшення кількості в структурі виливків евтектичних зерен [108]. Ця залежність носить прямолінійний характер.

Дослідникам добре відомий активуючий вплив міді при евтектоїдному перетворенні в сталі після лиття [105]. Мідь збільшує співвідношення між перлітом і феритом. Введення міді в межах, що не перевищує її розчинність в рідкому і твердому стані, приводить до повного розчинення в зернах аустеніту, оскільки в первинному та евтектичному цементиті вона практично не розчиняється. При евтектоїдному перетворенні, внаслідок малої розчинності міді в фериті, переважна кількість її зосереджується в евтектоїдному цементиті. Це викликає стабілізацію цементиту перліту, внаслідок зменшення термодинамічної активності вуглецю в ньому. Таким чином, при евтектоїдному перетворенні мідь носить активуючий характер на перлітоутворення. Активуючий вплив міді на перлітоутворення є корисним, бо на відміну від інших активуючих елементів, вона послаблює схильність до відбілу при твердненні. Проте, слід відмітити, що в роботах Г.І. Сільмана, В.А. Тейха [23, 97] вказується на те, що в межах 0,8...2,0 мас.%, мідь здатна понижати температуру евтектоїдного перетворення, зсуваючи точку евтектоїду в область підвищених концентрацій вуглецю. В зв'язку з цим підвищується дисперсність перлітних продуктів розпаду аустеніту.

Велику увагу вчених привертає вивчення впливу міді на внутрішньо-кристалічну ліквідацію деяких домішок чавуну. В роботі [112], була відмічена зміна ліквідації марганцю і кремнію в чавуні легованому міддю. Автори відмічають, що сама мідь піддається прямій ліквідації, її ж вплив на ліквідацію кремнію незначний. Що ж до ліквідації марганцю, то слід відмітити, що мідь не лише впливає на кількісні показники ліквідації, але і змінює якісну картину мікророзподілення марганцю. Ліквідація марганцю під впливом міді перетворилась з прямої в зворотну. З цим явищем автори роботи пов'язують перлітизуючу дію міді в магнієвих чавунах.

Мідь з близькою до γ -заліза ГЦК граткою діє як елемент, що стабілізує аустеніт, сприяючи збільшенню інкубаційного періоду при ізотермічному розпаді переохолодженого аустеніту. Такий вплив дозволяє знизити швидкості охолодження при отриманні бейніту чи мартенситу з зерен аустеніту і уникнути перетворення аустеніту в

перліт. Ефект стабілізації міддю аустеніту використовується для отримання повністю аустенітної структури за кімнатної температури.

Описані особливості впливу на структуру чавунів обумовлюють певні зміни механічних властивостей. В роботах [42, 99-106] відмічено зростання твердості і міцності чавунів легованих міддю. Це пов'язано з зменшенням в сплаві кількості кремнію, який сприяє зростанню крихкості, за рахунок графітизуючої здатності міді. На це також впливає активуючий ефект легуючої домішки на перлітоутворення, твердість перліту вища в порівнянні з феритом. Аустейто-стабілізуюча здатність міді сприяє зниженню критичної швидкості охолодження, тобто отриманню мартенситної структури сплаву, що призводить до підвищення прогартовуваності чавуну.

В матеріалознавстві часто легування чавунів міддю поєднується з легуванням іншими легуючими домішками. Найбільш широкого застосування набули високомідисті чавуни леговані хромом, ванадієм, молібденом. В них відбілюючий ефект карбідоутворюючих елементів компенсується графітизуючим впливом міді. Такі чавуни характеризуються високими показниками зносостійкості [99-103, 111], яка покращується за рахунок запобігання утворенню м'яких ділянок вільного фериту.

Наявність міді в сірому чавуні підвищує його стійкість до окислення в гарячому стані. Дослідники стверджують [110, 112], що оксидна плівка в цьому випадку більш компактна і міцніше зв'язана з поверхнею чавуну.

Слід відмітити, що в багатьох роботах вказується про позитивний вплив незначних (0,8...2,5 мас.%) концентрацій міді на міцність, твердість, прогартовуваність, оброблювальність поверхні, втомну міцність, а також зносостійкість і корозієстійкість Fe-C сплавів [3, 42, 93-97].

Зазначені особливості позитивного впливу міді на фізико-механічні властивості спонукали різні школи вчених до проведення подальших досліджень, щодо розширення потенційних можливостей легування цим елементом. В цьому відношенні, як вже було відмічено, в сучасному матеріалознавстві утворився новий напрямок синтезу литих композитних матеріалів. В основу цього напрямку покладений принцип легування чорних металів свідомо великими порціями міді, які значно перевищують межі її розчинності в залізі. Вміст міді в таких сплавах може сягати 20,0 мас.%.

Серед відомих вчених, котрі займаються створенням ЛКМ подібного класу слід відмітити Ю.Г. Бобра, В.І. Тихоновича, Б.А. Кірієвського, Е.А. Марковского. За основу створення нових ЛКМ було вибрано Fe–C сплави і в більшості чавуни, оскільки присутній графіт в структурі чавунів (чи карбіди) послаблює січення металічної матриці, а тому виділення додаткових фаз мало впливає на зменшення міцності такого сплаву. В той же час дозволяє значно покращити зносостійкість в умовах тертя ковзання, корозієстійкість, антифрикційні та інші властивості.

Перші дослід з легування простих та легованих чавунів великими порціями міді належать професору Ю.Г. Бобру. Під його керівництвом були створені мідисті сірі чавуни з компактным графітом, леговані міддю в кількостях 4,0...10,0 мас.%. У відомих його роботах [93-95, 100, 107, 111], на позитивні якості структури виливків синтезованих ЛКМ, вказується виділення додаткової високомідистої ϵ -фази. Причому, включення такої форми не лише рівномірно розсіяні в металічній матриці чавуну, а і приймають компактну, наближену до кулястої форму. Результати робіт також вказують на близькість фізико-хімічної природи ϵ -фази до таких відомих антифрикційних матеріалів як бронзи. За даними мікроаналізу ϵ -фаза не є чистою міддю, а являє собою твердий розчин на основі останньої з присутністю багатьох інших елементів чавунів і, головне, заліза. На присутність заліза у включеннях ϵ -фази вказують і інші дослідники, проте в кількісному виразі його присутності є певні розбіжності.

Незважаючи на достатній час вирішення проблеми створення подібних композитів, вплив великих концентрацій міді на загальне структуроутворення чавунів мало вивчений. У відомих роботах автори суперечливо висловлюються про можливі форми існування включень ϵ -фази в чавунах, її природу, здатність до поглинання елементів чавуну, інших включень, а також, про можливі розміри включень. Проте, відносно форми та розмірів, диспергової фази в матеріалознавстві ЛКМ відома суттєва залежність як експлуатаційних, так і технологічних властивостей композиту від вказаних параметрів. Тому вивчення морфології включень ϵ -фази, законів її розподілення, топології, структурно-механічного її стану, і надалі залишаться актуальною задачею для середньо- та високомідистих чавунів.

Впливом значних концентрацій міді на чавуни в присутності інших легуючих елементів займались В.І. Тихоновіч, Б.А. Кірієвський

[49, 48, 88]. Позитивний вплив міді в їх роботах також пов'язується з виділенням включень високомідистої фази. Такі включення мають сферолітну форму з розмірами 3...6 мкм, в залежності від кількості міді. На появу таких включень в роботах Б.А. Кірієвського вказується з концентрацій міді більше 8,5..12,0 мас.%, що суперечить даним інших авторів. Оскільки, в описаних дослідженнях автором використовувався хромистий чавун, як базовий сплав, то збільшення концентрацій міді для забезпечення виділень ε -фази, може бути пов'язано з присутністю хрому. Хром підвищує розчинність міді в залізі, тому диспергування розплаву з виділенням ε -фази спостерігається при більших концентраціях міді. Цим же автором вказується, що включення ε -фази не є гомогенними. Такі включення не слід відносити до фази, а ідентифікувати їх як гетерогенну структурну складову. Дана складова являє собою механічну суміш твердих розчинів на основі міді та заліза. Основну частину в цьому гетерогенному включенні займає ε -фаза. При значних концентраціях міді розміри включень можуть збільшуватися до 100...150 мкм в діаметрі. При цьому в самих включеннях металографічно спостерігається наявність дендритів аустеніту.

В роботах Е.А. Марковского [113, 114] відмічається, що мідисті включення при малих концентраціях вуглецю (до 0,5 мас.%) являють собою тверді розчини з присутністю заліза до 25 мас.%. Крім того, включення можуть розчиняти в собі: Mn, S, P, Si, та інші елементи.

При підвищених концентраціях міді, як вже відмічалось, мідь може змінити свій графітизуючий вплив при первинній кристалізації чавунів на протилежний. Відбілюючий вплив міді може проявлятися при її концентрації більше 4,0 мас.%. Відносно цього явища, слід відмітити, що в літературі немає єдиної точки зору, щодо механізму відбілюючого впливу. Деякі дослідники пов'язують це з суттєвою зміною характеру ліквації домішок чавунів та самої міді [115]. Г.І. Сільман вказує на зміну ліквації міді та кремнію. При великих концентраціях мідь ліквує в евтектичний цементит насичуючи його до меж розчинності, що суттєво знижує графітизуючу здатність міді. Крім того, утворення ε -фази призводить до ліквації кремнію у високомідисті включення, що викликає збіднення кремнієм аустеніту, який кристалізується. Проте факт значної концентрації силіцію в ε -фазі не підтверджується даними інших авторів [51, 97].

Таким чином, з проведеного аналізу літературних даних легування Fe–C сплавів значними кількостями міді є доцільним у випадку реалізації певних функціональних властивостей. Найбільше це виправдовується при створенні ЛКМ, оскільки дозволяє підвищити гетерогенність системи Fe–C, за рахунок виділення включень ϵ -фази. Однак морфологія, структура та властивості цих включень мало вивчені. Наявні розробки щодо механізму утворення ϵ -фази є поодинокими та носять суперечливий характер. Обмеженість досліджень в напрямку розкриття природи ϵ -фази в ЛКМ не дозволяють в повній мірі реалізувати весь комплекс їх властивостей. Тому зацікавленість цим питанням помітна в багатьох школах металознавців, які займаються розробкою зносостійких ЛКМ.

Використання сучасного експериментального апарату при проведенні спеціальних досліджень дозволяє сподіватись про отримання цілого ряду нових даних в підтвердження існуючих концептуальних теоретичних положень про кінетику і механізм формування мікрогетерогенних структур у виливках сірих чавунів з високим вмістом міді.

Теоретичними передумовами до проведення досліджень прийняті основні положення, які витікають з інтеграції нерівноважної термодинаміки і синергетики. Припускається, що використання такого прогресуючого в науці напрямку дозволить відкрити ряд закономірностей керування процесами формування мікрогетерогенної структури в сплавах з високим вмістом міді. Для цього повинні застосовуватись прогресивні методи структурного аналізу з використанням оптичного, електронного, рентгеноструктурного аналізу, а також процесів дослідження мікророзподілення компонентів між фазами та складовими в мікрогетерогенній структурі.

Припускалось, що використання великих кількостей міді, внаслідок процесів самоорганізації, повинно суттєво змінити флуктуаційну ситуацію в розплавах чавунів, при малих відхиленнях від рівноважного стану. Керування такою ситуацією дасть можливість регулювати складом та природою фаз, що утворюються, а отже і процесами формування гетерогенної структури ЛКМ. Також, крім легування та різноманітних способів обробки розплавів, які змінюють природу розплавів, іншими зовнішніми імпульсами, що стимулюють процеси самоорганізації таких складних систем як мідисті чавуни, є термічна обробка та обробка тиском. В роботі оцінюється вплив цих

імпульсів на зміну структури високомідиної ε -фази, як складової, що визначає гетерофазність стану ЛКМ на базі сірих чавунів та особливості формування їх основних властивостей.

2 Синтез гетерогенних структур високомідистих чавунів та методи дослідження сплавів

2.1 Матеріали та методи синтезу сплавів способами литва

Сплави, вибрані для проведення комплексу випробувань є складними багатокомпонентними системами на базі високомідистих чавунів з компактним до кулястої форми графітом.

Виплавку чавунів проводили в індукційній шахтній печі ЛПЗ-67. В піч завантажували шихту в складі: брухт вуглецевої сталі, сірий або ковкий чавун, засміченість яких нешкідливими домішками не перевищувала за масою 2 %, феросплави (феросиліцій, феромарганць), лігатура ФСМг-7, в якій вміст кремнію становив 18...50 %. Сірий чавун добавляли в шихту з метою підвищення залишкової концентрації вуглецю в плавках. В якості легуючої домішки використовували технічну мідь марки М1, у шматках по 0,5...0,8 кг. Контроль температури рідкого розплаву здійснювали вольфрам-ренієвою термопарою типу ТВР-5/20.

При досягненні температури розплаву 1460...1500°C чавун виливали в розливний ківш, на дно якого був покладений модифікатор, ФСМг-7. Після засвоєння модифікатору вводили присадку міді для заохолодження перегрітого чавуну. Розплав чавуну у ковші періодично перемішували.

Розливку чавуну у форми проводили при температурі 1300...1350°C. Чавун виливали в сухі пісчано-глинясті циліндричні форми стандартного типу: Ø30×300 мм. Це забезпечило швидкість кристалізації чавуну біля 1°C/сек.

Контроль результатів плавки відбувався вивченням хімічного та металографічного аналізу проб чавуну, в тому числі за рахунок з вивчення форми і розподілу графітних включень, а також особливостей мікроструктури металевої матриці чавунів та визначення її твердості.

Для проведення контролю виливків відливались проби: (1) для відбору стружки на хімічний аналіз (табл. 2.1), (2) клинові проби на відбіл і визначення якості модифікування, (3) стандартні клиноподібні литі проби (ДСТУ 3925–99) для вирізки зразків на механічні та металографічні дослідження.

Для металографічних досліджень та термічної обробки сплавів, з верхньої, середньої, та нижньої частини виливок вирізались

циліндричні зразки розміром 30×10 мм та прямокутні заготовки розміром 10×10×15 мм. Для запобігання впливу температури на структуру і механічні властивості заготовок зона розрізання в процесі різання інтенсивно охолоджувалась водою. Після визначення твердості дослідних чавунів, циліндричні заготовки використовувались для виготовлення мікрошліфів та дослідження мікроструктури сплавів.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад дослідних сплавів

№№ плавов	Вміст хімічного елементу, % мас.									Твер- дість, HRC ₃
	C	Si	Mn	Cu	Cr	Ti	P	S	Mg	
1	2,92	2,60	0,13	3,75	0,06	0,035	<0,10	<0,05	0,030	32
2	2,92	2,77	0,10	4,61	0,06	0,035			0,025	41
3	2,86	2,58	0,23	6,20	0,05	0,035			0,030	55
4	2,90	2,51	0,25	7,30	0,05	0,030			0,030	52
5	2,81	2,80	0,25	8,53	0,05	0,030			0,035	49
6	2,78	2,78	0,11	9,73	0,02	0,025			0,035	48
7	2,88	2,73	0,11	11,15	0,02	0,025			0,030	53
8	2,80	2,67	0,20	12,85	0,02	0,025			0,030	53
9	2,85	2,58	0,20	13,90	0,05	0,030			0,032	53
10	2,61	2,50	0,11	15,40	0,05	0,030			0,032	53

З метою впливу на термодинамічний стан, розплави чавунів доєвтектичного та заєвтектичного складу схильних до графітизації, використовували програмну термочасову обробку ПТЧО. До такої обробки входили як перегрів розплаву, так і захолювання для отримання нестійкого стану. З метою зміни природи та кількісних показників флуктуаційної ситуації розплав чавуну перегрівали до температур 1480...1520 °С. Після того проводили легування розплаву технічною міддю згідно регламентованих меж (4...15 % мас. Cu, з врахуванням вигарання), з одночасним модифікуванням чавуну мідь-магнієвими лігатурами. Внаслідок такої обробки досягаються якісні зміни в структурі ближнього порядку Fe-C розплаву. Захолювання рідкого чавуну присадкою міді сприяє виділенню специфічних флуктуацій – ультрадисперсних фаз на базі мідистої рідини, що в кінцевому рахунку, призводить до утворення в розплаві емульсії.

Таким чином, на перших стадіях формування структури ЛКМ досягається яскраво виражений мікрогетерогенний стан розплаву, що

дає можливість досягнути рівномірного розподілення включень додаткової трибофази у майбутніх виливках без розвитку гравітаційної ліквації. В спеціально проведених дослідженнях по загартуванню ЛКМ з різних температур розплавів підтверджено існування емульсійного стану: при температурах близьких до температури заливання чавуну у форми (після вводу міді) спостерігаються дрібні включення міді (рис. 2.1), рівномірно розподілені по всьому січенні отриманих краплеподібних проб.

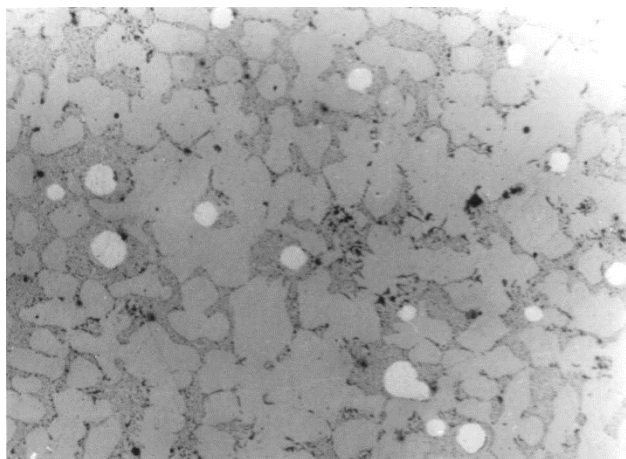


Рис. 2.1 – Мікроструктура загартованого з рідкого стану високомідистого чавуну. $\times 900$.

Середні розміри та кількість крапель міді залежить від температури проби чавуну. В дослідженнях помічено факт формування крапель міді в контакт з кластерами графіту, тобто в місцях, що відчутно збіднені на атоми вуглецю.

2.2 Способи та режими термічної обробки сплавів

Відомо, що виливки із чавунів можуть піддаватись, практично, всім відомим видам термічної обробки. Відмінною особливістю є те, що на параметри і цілі таких технологічних процесів накладає специфіка литої структури. Висока ефективність термічної обробки стосовно її застосування до виливок із високоміцних чавунів робить її невід'ємною частиною багатьох технологічних циклів виготовлення деталей [116-119]. У роботі застосовувались ті види термічної обробки, які найбільш часто застосовуються (як традиційні) для термічної обробки виливок із чавунів [120].

Вивчення впливу попередньої термічної обробки на структуру дослідних сплавів проводили за наступним режимом: відливки

вкладали в піч, нагріту до температури 150...200 °С, і разом з піччю із швидкістю 75...100 °С/год нагрівали до 860 ± 5 °С, витримували 3...4 год, з наступним охолодженням на повітрі. Прийнятий температурно-часовий режим попередньої термічної обробки обумовлює активізацію дифузійних процесів та призводить в більшості випадків до інтенсифікації обмінних процесів між існуючими в структурі фазами.

Нагрів здійснювали в попередньо нагрітій до температури 860...880 °С печі СНОЛ-2,5.4.1,4/11-І1. Після вирівнювання та стабілізації температури печі зразки в ній витримувались 4 години. Далі температуру знижували до 700...750 °С, яка відповідає температурі критичного інтервалу. Після чого, зразки виймали з печі на азбестову підкладку і охолоджували до кімнатної температури. Контроль температури при проведенні цього виду термічної обробки здійснювали за допомогою термопари типу ТХА, електрорушійну силу якої вимірювали потенціометром ПП-63 (клас точності 0,05).

Повільне охолодження дослідних сплавів до температури критичного зумовлювалось, перш за все, прагненням отримати перлітні структури незначного ступеня дисперсності. Відомо [17, 27, 116], що мідь підвищує дисперсність продуктів евтектоїдного розпаду, тому для досягнення поставленої мети зразки досить повільно охолоджували до температури початку критичного інтервалу. Зниження температури в камері печі не перевищувало 2,0 град/сек. Це досягалось за допомогою охолодження дослідних сплавів разом з піччю.

Щоб отримати бейнітну структуру дослідних сплавів проводили ізотермічне гартування за відомою технологією [28]. Для реалізації даного виду термічної обробки зразки розміром 10x10x15 мм завантажувались у піч нагріту до температури 860 ± 5 °С. Для запобігання окисленню і втраті вуглецю з поверхні зразків, нагрівання під ізотермічну обробку проводили в розплаві солі NaCl. Зразки витримувались при цій температурі впродовж 30...40 хв. Завдяки цьому досягнули повної аустенізації металевої матриці та отримали аустенітно-графітну структуру. Далі зразки переносились у шахтну піч СШОЛ-35/11 в розплав гартувального середовища (суміш селітри і лугу при наступному співвідношенні: 70 % KNO_3 і 30 % NaOH). Ізотермічна витримка здійснювалась при температурі 350, 400, 450 °С впродовж 2,5 год. Подальше охолодження здійснювалось на повітрі.

2.3 Методика структурно-механічних досліджень

Макроструктурний аналіз проводили безпосередньо на отриманих литих чавунах. При цьому, крім загального аналізу, вивчали розподіл (ліквацію) сірки за методом сіркового відбитку (метод Баумана). Циліндричні прутки розрізались по висоті на три, приблизно рівні частини, після чого, з кожної частини виготовляли темплети. Темплети отримували шляхом розрізання циліндричного зразка вздовж на дві рівні частини. Це дозволило встановити особливості зональної та гравітаційної ліквації у литих чавунах, а також, оцінити пористість для кожного сплаву. Такі дослідження дозволили встановити ступінь розвитку пористості виливків в залежності від легування.

Для дослідження мікроструктурного стану сплавів, вирізались зразки розмірами $\times 10 \times 10 \times 10$ мм. При цьому, враховували структурну неоднорідність, притаманну металічним виробам, які отримані методами лиття. Зразки з литого чавуну вирізались абразивним інструментом при інтенсивному охолодженні водою.

З отриманих зразків виготовляли мікрошліфи. Враховуючи суттєву неоднорідність структури високомідистих чавунів, а саме наявність пластичної мідистої фази (ϵ -фази), при поліруванні використовували спеціальні способи. Полірування проводили на тонкому папері на скляній підкладці з використанням тонкодисперсних алмазних полірувальних паст. Це дало можливість уникнути нерівномірності поверхні шліфа, яка виникає при звичайних методах полірування.

Травлення структури чавунів проводили 3 % розчином азотної кислоти в етиловому спирті.

Основою для досліджень структурного стану сплавів слугувала оптична металографія. Для такого роду досліджень використовувались оптичні мікроскопи: МБС-10, МИМ-10, ЕС МЕТАМ РВ-23, ММП-14Ц.

Окремі дослідження проводили за допомогою електронної мікроскопії. Використовували електронний мікроскоп ЕМ-125К, з попереднім глибоким травленням зразків. Дослідження полягали, в основному у виявленні тонкої структури високомідистої ϵ -фази з метою виявлення впливу легування на морфологію високмомідистих включень. Для проведення таких досліджень виготовляли репліки з

поверхні протравлених зразків, після чого проводили їх відтінення хромом за відомою методикою електронографічного аналізу.

Оцінку механічного стану високомідистих включень здійснювали вимірюваннями мікротвердості (H_{μ}). Для таких вимірювань використовували мікротвердоміри ПМТ-3 та NOVOTEST TC-МКВ. При цьому, для металевої матриці чавунів використовували навантаження на алмазну піраміду 0,01 кгс ($H_{\mu 0,01}$), для включень ϵ -фази 0,005 кгс ($H_{\mu 0,001}$).

Дослідження фізико-хімічної природи високомідистої ϵ -фази проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа мікроаналізатора марки РЭММА-101А, а також мікроаналізатора ІСХА-733. Проводили якісний лентний та кількісний локальний рентгеноспектральний аналіз, за програмою, що забезпечує точковий режим роботи приладів.

Детальне вивчення структурного стану досліджуваних сплавів проводилось за методом кількісної металографії. З цією метою використовувався оптичний мікроскоп МИМ-10, з скануючим столиком і спеціальним інтеграційно-обчислювальним пристроєм. Аналіз проводився за трьома характерними місцями мікрошліфа, з наступним сумуванням і усередненням результатів.

Методи рентгеноструктурного аналізу залучались з метою оцінки субструктурного стану сплавів після їх пластичної деформації. Для таких досліджень використовували рентгенівську установку ДРОН-3М.

Період кристалічної ґратки (a) розраховувався за відомою методикою по розміщенню дифракційного максимуму (220). Параметри тонкої кристалічної структури (D та $\Delta a/a$) визначались по розширенню інтерференційних ліній (110) та (220).

Оцінку густини дислокацій (ρ) виконували по істинній ширині інтерференційної лінії (110). Відносна похибка оцінки густини не перевищувала 10 %.

Вимірювання твердості чавунів в литому стані проводились на приладі типу ТК-2 по методу Роквелла за шкалою С (HRC_{Σ}). Після попередньої оцінки твердості зразків (HRC_{Σ}), остаточне визначення даної характеристики проводили за методом Брінеля. Вимірювання проводили на приборі типу ТШ-2М, вдавленням сталюї кульки діаметром 2,5 мм з навантаженням 250 кгс.

Для визначення кількості графіту, ε -фази та ін. всередину семикратного окуляра поміщають окуляр-мікрометр. При сфокусованому зображенні сітка окуляр-мікрометра накладається на видиме зображення структури. Підраховують число точок n , що потрапили на ε -фазу. Точки, розташовані на включенні ε -фази (n_e), вважаються одиницями, а точки, що дотикаються до включень ($n_{\text{дот}}$), що належать порівну обом фазам, і їх число ділять порівну. Загальне число перехресть, що потрапили на ε -фазу: $n = n_e + 1/2 n_{\text{дот}}$. Останні ($N_{\text{заг}} - n$) перехрестя зайняті іншою фазою ($N_{\text{заг}}$ – загальна кількість фаз перехресть).

Число точок потрібно підраховувати в декількох полях зору; при цьому загальне число включень у цих полях повинне бути близько 200. При збільшенні $\times 100$, зазвичай, достатньо трьох полів. Знаходять середнє значення n по всіх трьох полях $n_{\text{ср}}$. Об'ємна частка ε -фази (W_e , %) розраховується за формулою:

$$W_e = (n_{\text{ср}} / N_{\text{заг}}) \cdot 100. \quad (2.1)$$

Аналогічно розраховується об'ємна частка інших структурних складових.

Рентгеноструктурний аналіз робочого шару тертя дослідних чавунів проводили використовуючи рентгенівську установку УРС-50ИМ (з приставкою ПР-14М, блоком детектування БДС-6) за відомою методикою [5, 36, 126]. Зйомка виконувалась з монохроматором (кристал-Si). Використовувалась методика ковзаючого рентгенівського пучка: знімання по точках, час рахування 200 с, ширина щілини 100 мкм, λ -Fe. Для розрахунку величини блоків D і відносної деформації ε -фази застосовувався гармонійний аналіз форми лінії (110). Крок розбивання кривих рівний 4 мм. Інтервал розбивався на 40 частин. При цьому кут нахилу рентгенівського пучка і глибина його проникнення знаходились в наступній залежності: для кутів 2; 3; 4; 5; 7; 10; 15; 28,55 град глибина проникнення становила відповідно 1,35; 2,0; 2,6; 3,2; 4,3; 5,6; 7,5; 9,6 мкм. За відомою методикою також визначались густина дислокацій ρ по лінії (110) і дійсна ширина лінії (211) ε -фази.

Об'ємну долю неперетвореного аустеніту в структурі матриці чавуну визначали за методом безеталонної зйомки у співвідношенні інтегральних інтенсивностей дифракційних максимумів [122, 123]:

$$\%V_{\gamma} = \frac{\frac{I_{\text{HKL}\gamma}}{P_{\text{HKL}\gamma}}}{\frac{I_{\text{HKL}\alpha}}{P_{\text{HKL}\alpha}} + \frac{I_{\text{HKL}\gamma}}{P_{\text{HKL}\alpha}}} * 100\%,$$

де $I_{\text{HKL}\gamma}$ – інтегральна інтенсивність відповідного дифракційного максимуму;

$P_{\text{HKL}\alpha}$ – фактор повторюваності.

Параметр ґратки аустеніту визначали за положенням центру мас дифракційної лінії (111) [123]. Запис дифрактограм здійснювали із швидкістю (1/8) 0/хв по трьох взаємоперпендикулярних сторонах зразка. Кожну лінію записували не менше 5-ти раз.

2.4 Дослідження теплопровідності зразків

Теплопровідність синтезованих сплавів вивчали, перш за все, за коефіцієнтом теплопровідності.

Коефіцієнт теплопровідності (λ) чисельно дорівнює кількості теплоти (Q), яка проходить через одиничну площадку, перпендикулярно до потоку теплоти, за одиницю часу при градієнті температури рівному одиниці. Коефіцієнт теплопровідності (λ) визначали за методом Хрістіансена (Рис. 2.2). Прилад для визначення λ складається з циліндричної посудини А і нагрівача В, між якими розташовані три металічні диски (І, ІІ, ІІІ) з отворами для термопар. Між І, ІІ дисками розташовують пластину з відомим коефіцієнтом теплопровідності λ_0 , а між ІІ, ІІІ дисками – пластину з речовини, коефіцієнт теплопровідності λ_1 . Якщо пропускати через посудину А холодну воду, охолоджуючи диск ІІІ, і, одночасно, нагрівати диск І, то через деякий час у пластинах і дисках встановлюється стаціонарний тепловий потік (температури дисків t_1 , t_2 , t_3 перестануть змінюватись).

При стаціонарному тепловому потоці через будь-яку пластину за рівні проміжки часу пройдуть рівні кількості теплоти. Кількість теплоти, яка пройшла за час (τ) від диска І до диска ІІ (через пластинку з відомим λ_0) визначається за формулою:

$$Q_1 = \lambda_0 \frac{t_1 - t_2}{d_1} s \tau, \quad (2.2)$$

де d_1 – товщина пластинки з відомим λ_0 .

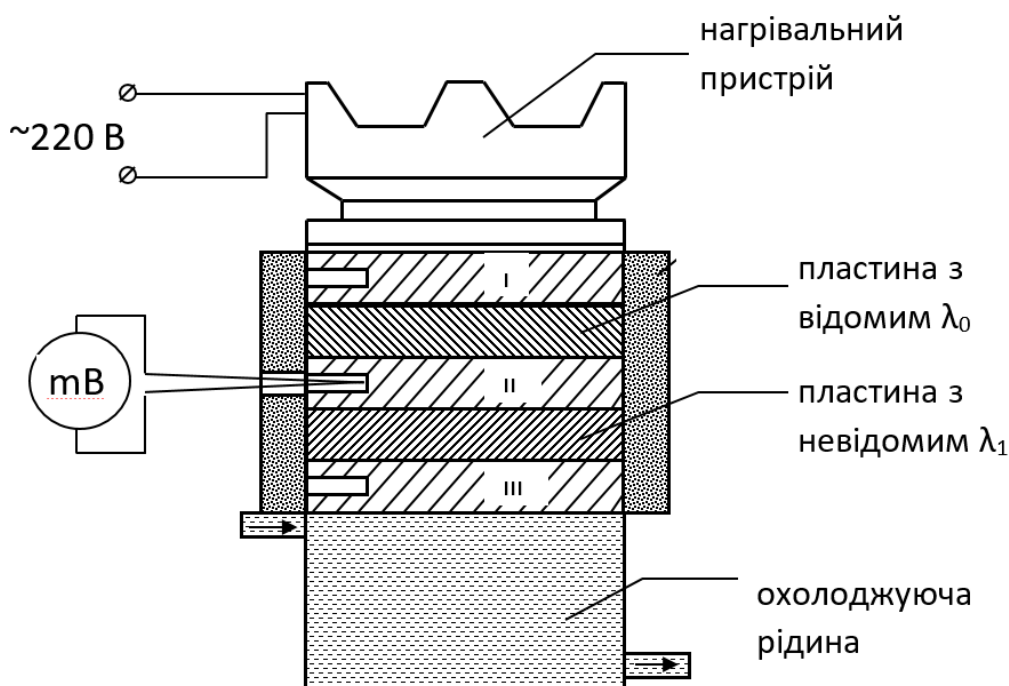


Рис. 2.2 – Схема установки для визначення коефіцієнта теплопровідності λ за методом Хрістеансона

Через пластинку з невідомим λ_1 за такий же τ пройде кількість теплоти:

$$Q_2 = \lambda_1 \frac{t_2 - t_3}{d_2} s\tau, \quad (2.3)$$

де d_2 – товщина пластинки з відомим λ_1 .

Так як при стаціонарному потоці $Q_2=Q_1$, то:

$$\lambda_0 \frac{t_1 - t_2}{d_1} s\tau = \lambda_1 \frac{t_2 - t_3}{d_2} s\tau. \quad (2.4)$$

Звідси коефіцієнт теплопровідності досліджуваного матеріалу буде:

$$\lambda_1 = \lambda_0 \frac{(t_2 - t_3)d}{(t_1 - t_2)d} s\tau. \quad (2.5)$$

Формула (2.5) дає задовільну точність у тому випадку, коли будуть незначні втрати дисками і пластинками в навколишнє середовище $Q_2 \approx Q_1$. Для цього диски і пластинки під час експерименту розташовували в теплоізоляційному кожусі.

2.5 Випробування чавунів на стійкість в умовах тертя

Випробовування зносостійкості проводились на машині тертя СМЦ-2 за схемою «вал – вкладка» при інтенсивному водяному охолодженні [120, 124, 125]. Зразки виготовляли у вигляді паралелепіпеда розміром 10x10x15 мм, встановлювали на циліндричну поверхню металевого контртіла, яке оберталося із заданою швидкістю (рис. 2.3). Контртіло виготовляли у формі диску діаметром 50 мм із сталі 20Х у відповідності до вимог стандарту. Система кріплення контртіла забезпечувала його стійке положення при дослідженнях і прикладанні зовнішнього навантаження до 5 МПа в центрі контактної площадки. У вихідному стані поверхні зразків і контртіла визначались параметрами шорсткості $Ra=3,2$.

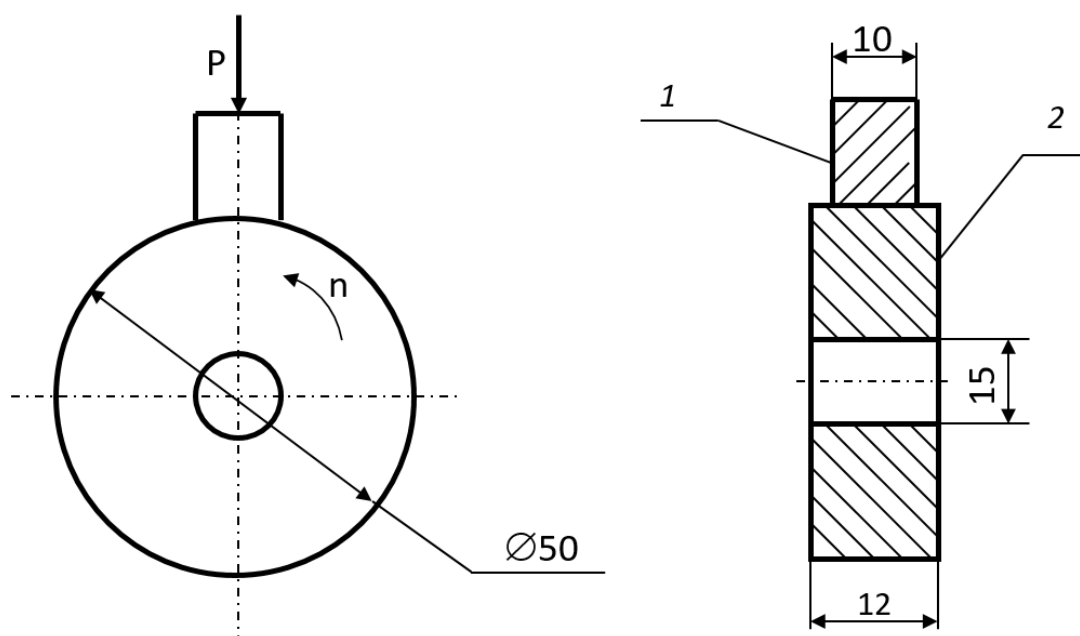


Рис. 2.3 – Схема навантаження системи «вал – вкладка» з розмірами елементів трибопари: 1 – зразок, 2 – контртіло

Перед випробовуванням зносостійкості зразки проходили припрацювання. Час припрацювання визначався як час від початку випробовувань до моменту встановлення стабільного зношування зразка. Це визначали експериментально. Обертання контртіла при визначенні зношування продовжувалось поки шлях тертя не досягне 6000 м далі зразки зважувались і на аналітичних лабораторних вагах ВЛА-200 з точністю 0,0001 грам.

У процесі зношування зразків контролювались наступні параметри:

коефіцієнт тертя (f), який визначається за наступною формулою:

$$f = \frac{F}{P}, \quad (2.6)$$

де F – сила тертя;

P – питоме навантаження в контактї.

Інтенсивність вагового зносу (I_g) поверхні тертя:

$$I_g = \frac{m_1 - m_2}{L}, \quad (2.7)$$

m_1, m_2 – маса зразків до і після випробовування, г;

L – шлях тертя, км.

Експериментальні дослідження властивостей чавунів виконані з використанням стандартних методик і засобів вимірювання. Методики, що застосовувались для вивчення структури та механічних властивостей дослідних сплавів дозволили встановити природу окремих фаз визначити їх кількісний і оцінити якісний стан на різних структурних рівнях. Моделі, які описують загальні закономірності зміни властивостей залежно від хімічного складу і температури, одержані експериментально-статистичним методом.

Вивчення процесів зношування дозволяє повніше розкрити суть процесів та явищ, що відбуваються при терті дослідних сплавів та визначити їх оптимальні та граничні режими експлуатації. Достовірність результатів досліджень забезпечується великою кількістю експериментальних даних.

2.6 Статистична обробка експериментальних даних та математичне планування експерименту

При визначенні механічних властивостей металів і сплавів завжди є розкид даних; він визначається структурною неоднорідністю матеріалів, обумовлений допусками на хімічний склад, коливаннями технологічних параметрів у процесі обробки [44, 48], а також похибками при вимірюваннях.

Статистичну обробку експериментальних даних проводили за допомогою випробувань кінцевого числа зразків. Триботехнічні характеристики дослідних чавунів не є чітко детерміновані через різноманітність властивостей чавунів, як композитних матеріалів у варіації параметрів технологічного процесу, так і через похибки при випробуваннях, що обумовлені похибкою контрольно-вимірювальних приладів.

З метою отримання достовірних експериментальних даних, для кожного із досліджуваних параметрів, виконували не менше 6-ти повторних випробувань. Отримані результати досліджень піддавали комп'ютерній обробці (програмні продукти Exel, StatGraphics 5.0). Для перевірки адекватності достовірності отриманих даних досліджень вираховували середнє арифметичне значення:

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}, \quad (2.15)$$

де d – середнє значення всіх паралельних дослідів;

d_i – результати окремих дослідів;

n – кількість повторюваних дослідів.

Достовірність отриманих експериментальних величин перевіряли використовуючи критерій Стюдента:

$$\frac{d}{S_d} = t_{emn} \leq t_{таб}, \quad (2.16)$$

де d_i – результати окремих дослідів;

S_d – похибка середніх арифметичних.

Похибка середніх арифметичних S_d розраховується за формулою:

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum d_i^2 - \frac{(\sum d_i)^2}{n}}{n(n-1)}}, \quad (2.17)$$

де d_i – результати окремих дослідів;

n – кількість повторюваних дослідів.

Якщо експериментальні значення критерію менше за табличне $t_{експ} < t_{табл}$, то дослід вважали вірним.

Оцінку інструментальних похибок наведемо при визначенні маси зразків, густини матеріалів. Абсолютна похибка вимірювань маси зразків становила $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. У середньому, маса найменших зразків розмірами 1,2 см х 1,2 см х 0,1 см становила 0,46 грам. Таким чином, можна оцінити найбільшу допустиму відносну похибку у вимірювання маси зразків як

$$\frac{5 \cdot 10^{-5}}{4,6 \cdot 10^{-1}} = 1,087 \cdot 10^{-4},$$

або $\delta_m \leq 0,01$ %. Відносна похибка при визначенні густини зразків також не перевищує $\delta_\gamma \leq 0,01$ %. Відносну похибку, яку отримуємо можна вирахувати за формулами (2.11–2.14), вона становить $\delta_\Pi \leq 0,024$ %.

3 Структура мідистих високоміцних чавунів у виливках

3.1 Дослідження структури розплавів мідистих чавунів

На сьогодні добре відомо, що розплави металічних систем характеризуються певною структурою. Така структура, стосовно зовнішніх умов, є дуже чутливою до температури розплаву та механічного впливу. На температурному факторі побудована термочасова обробка металічних розплавів, яку використовували при отриманні високомідистих чавунів.

Фізичний стан розплаву чавунів характеризується наявністю металічних фаз, впорядкованих комплексів та включень різноманітної природи. Така будова рідкого стану промислових чавунів властива широкому інтервалу температур, що пов'язано з особливостями їх хімічної природи. На будову розплаву суттєво впливає легування чавуну, яке за різних умов може або змінювати розміри та розподіл структурних фаз, а також умови їх росту, або суттєво змінювати їх хімічну природу аж до виникнення нових структурних складових своєрідного хімічного складу.

Вивчення структури загартованих з рідкого стану високомідистих чавунів показало, що включення мідистої фази характеризуються кулястою формою. Розміри таких включень коливаються в межах 5...10 мкм (рис. 3.1). Включення рівномірно розсіяні по всій металічній матриці загартованих кульок.

Як показали проведені дослідження, наявність крапель мідистої рідини властива для рідкого стану досліджуваних чавунів всіх плавок, відносно концентрації міді. При цьому, концентрація міді в межах 2...10 мас.%. мало впливає на розміри крапель мідистої рідини, що компенсується кількістю таких включень. При вмісті міді понад 12 мас.%, в структурі загартованих з рідкого стану кульок чавуну, спостерігаються окремі кулясті включення високомідистої ϵ -фази великих розмірів 100...150 мкм. Наявність таких включень мідистої рідини може бути викликана поверхневими ефектами, які набувають більшої інтенсивності в умовах значного насичення рідкого розчину заліза атомами міді.

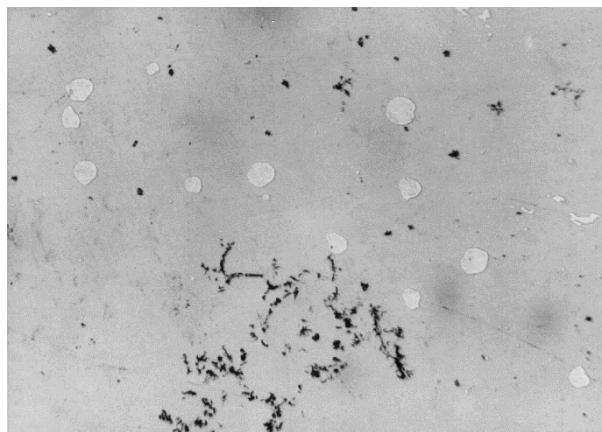


Рис. 3.1 – Типова картина виділення крапель ϵ -фази в загартованих з рідкого стану ($T \approx 1800^\circ\text{C}$) високомідистих чавунах. $\times 1000$.

Таким чином, структура розплавів високомідистих чавунів характеризується наявністю емульсійного стану. На існуванні емульсійного стану [126] в матеріалознавстві ЛКМ, засновані сучасні теорії структуроутворення гетерогенних зносостійких сплавів. Присутність додаткових фаз в металічних розплавах дає можливість отримати композитну структуру ще в рідкому стані з фіксацією у виливках двофазної (чи більше) будови. Причому, фази, які існували в рідкому стані суттєво відрізняються за фізико-механічними властивостями, що надає сплаву чітких ознак композитного матеріалу. Крім того, такі дисперсні включення характеризуються меншим значенням розчинності і дифузійної рухливості, а отже більшою стійкістю в основному металі, ніж ті включення, які отримані традиційними методами дисперсійного зміцнення.

Основною причиною існування емульсійного стану розплавів досліджуваних чавунів є явище незмішуваності, що може виникати в рідких розчинах заліза. Термодинамічні умови виникнення незмішуваності розглянуті в роботі [88].

Стосовно сплавів, що розглядаються, як системи Fe-C-Cu умовою незмішуваності буде

$$U_{FeCu} > \frac{kT}{2} \left(\frac{1}{\mu_{Cu}} + \frac{1}{1 - \mu_C - \mu_{Cu}} \right),$$

або

$$U_{FeC} > \frac{kT}{2} \left(\frac{1}{\mu_C} + \frac{1}{1 - \mu_C - \mu_{Cu}} \right),$$

де:

U_{FeCu} та U_{FeC} – потенційні енергії змішування атомів заліза і міді та заліза і вуглецю, відповідно;

k – стала Больцмана;

T – температура;

μ_{C} – концентрації в розплаві вуглецю;

($\mu_{\text{C}}=1$ відповідає 100 %C)

μ_{Cu} – концентрація міді.

Проведені розрахунки в межах вибраних концентрацій вуглецю та міді, показують, що умови незмішуваності досліджуваних сплавів виконуються в широких межах концентрації міді та температур розплаву. Проте, як показують дослідження, з використанням структурно-загартувального методу якісна картина існування емульсії залежить від багатьох інших факторів.

На процес виникнення емульсії у вигляді крапель міді має суттєвий вплив присутність кремнію, особливо при його концентраціях вище 1,5 % мас. Наявність кремнію в межах 2,5...3 мас.% зменшує нижню межу розчинності міді в чавунах легуваних міддю [99, 101], сприяючи розшаруванню розплаву з виникненням мідистої фази.

Немалу роль в формуванні емульсії відіграє також факт існування ГЦК подібної будови ближнього порядку в структурі залізовуглецевих розплавів [74-76].

Структура рідкої міді також характеризується ГЦК будовою ближнього порядку, і таким чином, стабілізація флуктуацій та утворення крапель мідистої рідини сприяє зменшенню енергії поверхневих атомів кожної краплини. Крім того, за даними Френкеля, Данілова та інших дослідників [69, 70] відстань між сусідніми атомами заліза залізовуглецевого розплаву в межах першої координаційної сфери становить 0,26 нм, а рідкої міді 0,255 нм, що є досить близьким значенням. Координаційне число для обох цих розплавів на рівні перших двох координаційних сфер є однаковим і дорівнює 12. Отже, процес емульгації в цьому аспекті є енергетично вигідним та сприяє зменшенню вільної енергії металічної системи. З цим фактом пов'язана також стабілізація емульсійного стану, чим можна пояснити існування емульсії в широкому інтервалі температур.

Виділення мідистої рідини у вигляді компактних рівномірно розподілених крапель пов'язано як з особливостями будови

ближнього порядку мідистої та залізовуглецевої рідин, так і з прагненням системи до зменшення поверхневої енергії.

Підвищення концентрації міді збільшує кількість крапель мідистої рідини. При високих концентраціях міді (понад 12 % мас.) відбувається поглинання енергетично нестійких крапель мідистої рідини більш стійкими. Це викликає появу кулястих включень мідистої рідини великих розмірів. Поглинання крапель носить дифузійний характер та є наслідком існування градієнта концентрацій в залізовуглецевому розчині за атомами міді. Тобто процес розчинення та росту окремих краплин підкоряється відомій залежності хімічного потенціалу певного компонента в розплаві від радіусу шару [25].

$$\frac{\Delta\mu_{Cu}}{\mu_{Cu}} = \frac{10^{-6}}{r},$$

де: $\Delta\mu_{Cu}$ – збільшення концентрації міді в залізовуглецевому розчині, який перебуває в рівновазі з краплиною радіусом r .

Аналіз цього рівняння для розплавів високомідистих чавунів показує, що концентрація атомів міді біля краплини малого радіусу буде вище, ніж біля великого включення. Таким чином, при загальній великій концентрації міді в розплаві чавуну, атоми міді будуть переходити від маленьких крапель до великих включень. В результаті більш дрібні включення розчиняються, а крупні збільшуються, що веде до зменшення загальної поверхні системи.

Проте, досить в широких межах вмісту міді якісна картина емульсійного стану мало змінюється. Форма та розміри крапель залишаються сталими, що компенсується кількістю таких включень (рис 3.2).

З представленої залежності можна побачити інтенсивний ріст числа крапель в області середніх концентрацій міді. В той же час при високих її концентраціях (більше 10,0 %) даний параметр починається зменшуватись. Це може бути пов'язане з появою великих скупчень мідистої рідини в локальних зонах розплаву, а також з проявом ефектів коагуляції. При концентраціях міді близько 15 % в розплавах процеси коагуляції можуть набувати більш вираженої форми, переходячи з проявом явища коалесценції, що зменшує ступінь дисперсності системи.

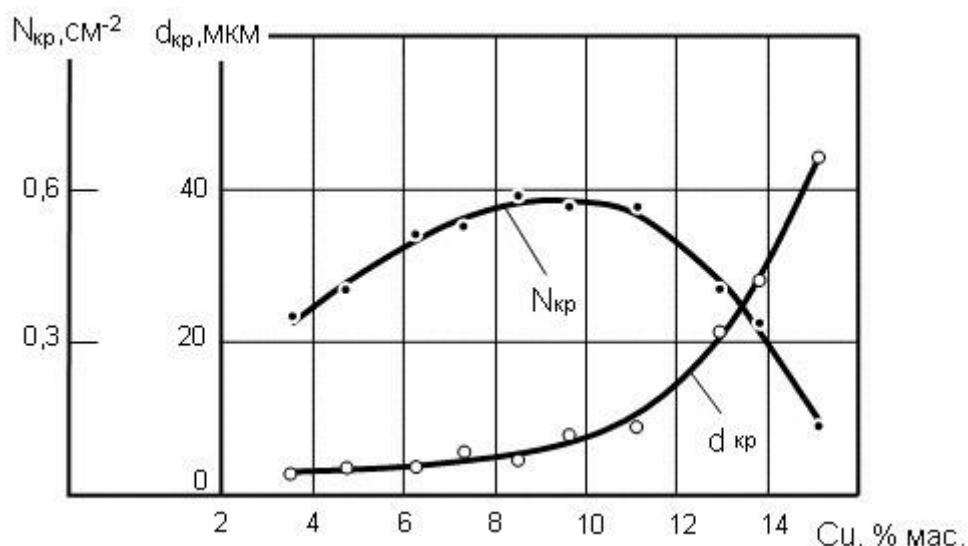


Рис.3.2 – Залежність числа крапель емульсії на см^2 та їх середнього діаметру від вмісту міді в чавунах (температура розплаву перед гартуванням 1500°C).

Стан емульсії розплаву є термодинамічно стабільним, що підтверджується різним ступенем перегріву з наступним гартуванням. При цьому, нагрів до високих температур викликає появу особливих комплексів на базі кристалітів графіту, що виникають внаслідок часткової графітизації залізовуглецевого розплаву. Такі структурні складові характеризуються двофазною будовою та являють собою оболонку з мідистої рідини навколо графіту.

Таким чином утворення емульсійного стану високомідистих чавунів підкоряється відомим положенням синергетики та пов'язано з виникненням нових дисипативних структур розплаву чавунів. При легуванні міддю вдається значно змінити якісну картину флуктуаційних процесів залізовуглецевих розплавів. В цих умовах змінюється не лише природа, а і частота флуктуацій, тобто густина прояву актів самоорганізації дисипативних структур металічного розплаву, як слабонерівноважної системи. Часткову участь в стабілізації емульсійного стану беруть частинки графітної фази, що пов'язано з можливістю виникнення стану суспензії в розроблених сплавах.

3.2 Оцінка гетерофазної структури виливків чавунів

Дослідження структури отриманих в роботі сплавів показали, що легування міддю суттєво впливає на їх литий стан. В первинній структурі відмічається, перш за все, поява сфероїдних включень ε -фази при збільшенні концентрацій міді (табл. 3.1). Загальний аналіз структури виливків показує також, що підвищення вмісту міді веде до виділення значної кількості карбідів у вигляді метастабільної евтектики. Це узгоджується з результатами оцінки твердості литих ЛКМ (див. табл. 2.1), суттєве підвищення якої характерне для меж вмісту міді 4...8 % мас.

Відбілювання структури чавунів при високих добавках міді загальновідоме [37,39,52], причому для отриманих ЛКМ поява значної кількості цементиту ледебуриту властива широкому діапазону швидкостей кристалізації.

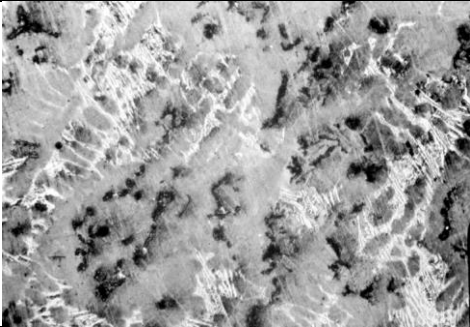
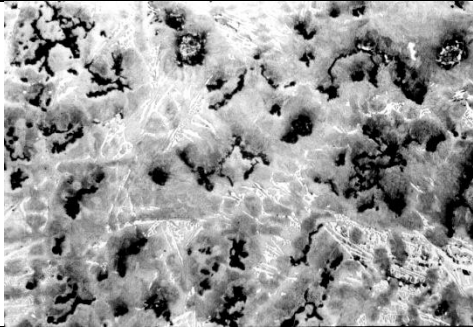
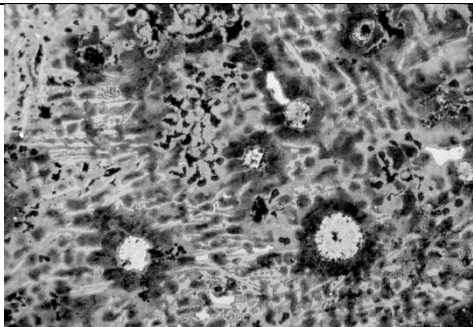
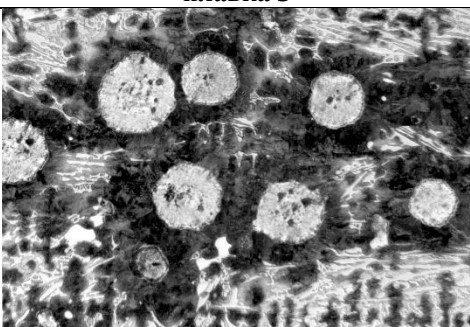
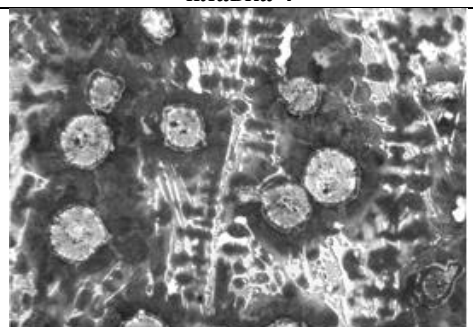
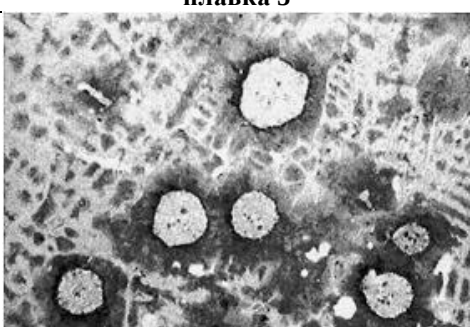
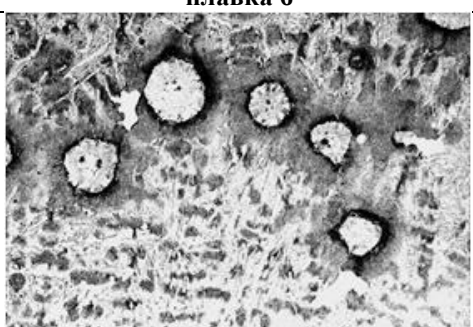
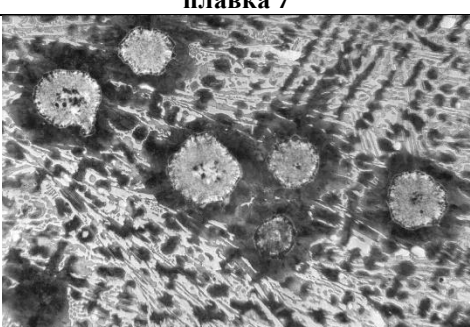
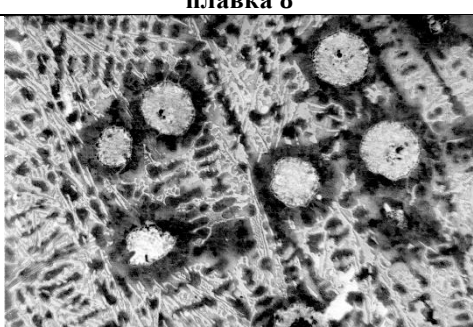
При вивченні структури дослідних зразків, відлитих в ступінчасті проби ($\varnothing$ 10, 20, 40, 80 мм), встановили, що кількість карбідної фази мало змінюється в залежності від швидкості охолодження для чавунів з вмістом міді більше 8,0 % мас. (рис. 3.4). На протилежність цьому при невисоких концентраціях міді ($\text{Cu} < 8,0$ % мас.) спостерігається суттєва залежність ступеня відбілу від швидкості охолодження. За умов малих швидкостей охолодження мідь проявляє себе як графітизатор. Підвищення вмісту міді повністю усуває такий ефект.

Однак повний відбіл первинної структури ЛКМ не викликає формування лише одного ледебуриту та перліту. Як видно з рисунку 3.4 у перлітних ділянках формуються сфероїдні включення на основі високомідистої ε -фази у вигляді оболонки навколо первинних кристалітів графіту.

Особливу увагу при дослідженні ЛКМ звертає на себе морфологія виділення ε -фази. Вивчаючи форму виділень ε -фази можна зробити чітку диференціацію її включень, особливо при дослідженні зразків отриманих з різними швидкостями охолодження.

В структурі отриманих зразків дрібні краплевидні включення ε -фази присутні практично по всій площі мікрошліфа. Проте, дослідженнями даної складової ЛКМ встановлено, що численна кількість таких включень зменшується з зменшенням швидкості охолодження. Це також доказує, що емульсія має певний вплив на розвиток процесу кристалізації ЛКМ.

Таблиця 3.1 – Структура виливків мідистих чавунів (збільшення, x100)

	
плавка 1	плавка 2
	
плавка 3	плавка 4
	
плавка 5	плавка 6
	
плавка 7	плавка 8
	
плавка 9	плавка 10

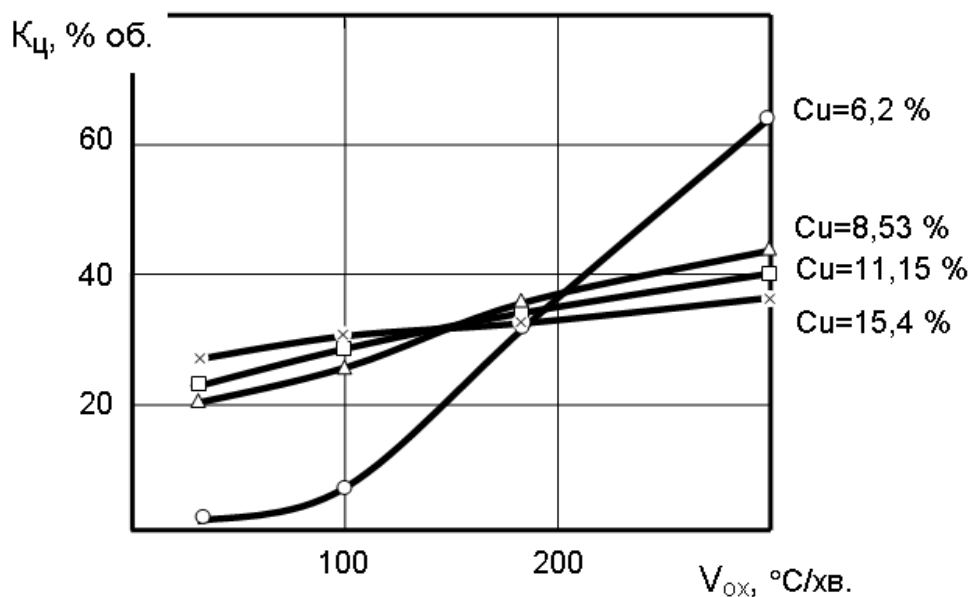


Рис. 3.4 – Кількість цементиту в ЛКМ в залежності від швидкості охолодження та вмісту міді.

Присутність дрібних крапель ε -фази в чавунах всіх плавок підтверджує факт існування емульсійного стану розплаву. Доказом цього є більша густина крапель в зоні значного переохолодження (діаметр проби 10 мм).

В структурі отриманих зразків дрібні краплевидні включення ε -фази присутні практично по всій площі мікрошліфа. Проте, дослідженнями даної складової ЛКМ встановлено, що численна кількість таких включень зменшується з зменшенням швидкості охолодження. Це також доказує, що емульсія має певний вплив на розвиток процесу кристалізації ЛКМ.

Присутність дрібних крапель ε -фази в чавунах всіх плавок підтверджує факт існування емульсійного стану розплаву. Доказом цього є більша густина крапель в зоні значного переохолодження (діаметр проби 10 мм).

При зменшенні швидкості охолодження в структурі композитів спостерігається виділення ε -фази більших розмірів. Такі включення зберігають округлу форму, однак їх великі розміри (більше 30 мкм) свідчать про те, що їх утворення відбулось в процесі кристалізації з певною швидкістю та проходженням дифузії, про що було сказано раніше.

При вивченні морфологічних особливостей виділення високомідистої ε -фази звертає на себе увагу поява в структурі ЛКМ порівняно великих включень $\Gamma+\varepsilon$. Причому морфологія таких

включень формується за механізмом оболонки навколо первинних кристалітів графіту. Враховуючи близько евтектичний склад дослідних чавунів первинні кристаліти графіту можуть формуватись як зародки аустеніто-графітної евтектики.

Виділення оболонки з ε -фази помічається в чавуні плавки 3 (рис. 3.4), тобто при концентрації міді більше 6,0 % мас. Кількість таких виділень в даних плавках досить мала. Водночас наступні порції міді, які стабілізують відбілюючий вплив міді приводять до чисельного виділення оболонки як закономірного явища. Причому кількість включень $\Gamma + \varepsilon$ мало залежить від швидкості кристалізації. Загальні розміри оболонки коливаються в досить широких межах 100...150 мкм, крім того оболонка зберігає компактну форму і частіше має вигляд кулі. Досить великі розміри оболонки пов'язані, перш за все, з високою термодинамічною стабільністю мідистого утворення (формується навколо кристалітів графіту) та його інтенсивним ростом завдяки, розчиненню крапель емульсії з наступним приєднанням атомів міді до оболонки.

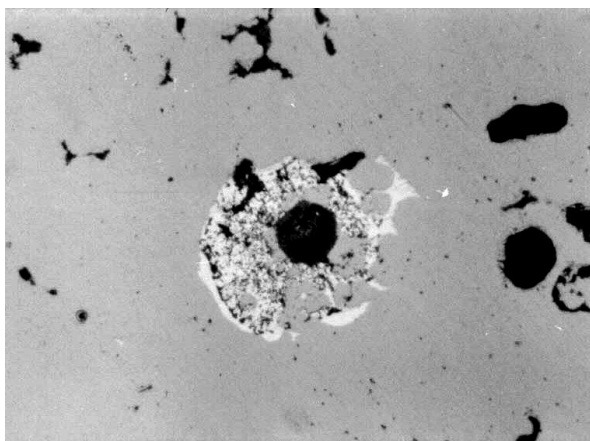


Рис. 3.4 – Типова картина формування оболонки з ε -фази навколо первинних кристалітів графіту для чавунів плавок 3 та 4 (6...7 % мас. Cu). $\times 400$.

Крім вказаних типів включень ε -фази в первинній структурі ЛКМ спостерігається поява окремих включень ε -фази неправильної форми (рис. 3.5). Формування таких включень пов'язано з деградацією кулястої форми краплини рідкої міді при затисненні її в міждендритному просторі металічної матриці. Такі включення часто виявляються між плитами евтектичного карбіду в сплавах з вмістом міді >10,0 % мас.

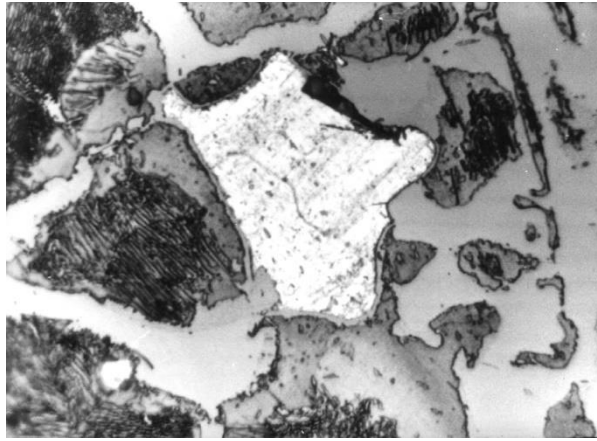


Рис.3.5 – Включення ϵ -фази ЛКМ неправильної форми. $\times 400$.

Таким чином в литій структурі мідистих чавунів процес виділення високомідистої ϵ -фази можна диференціювати на чотири морфологічних типа виділень:

- краплевидні дрібні ($<10\text{мкм}$) кулясті включення (емульсія міді);
- компактні включення середніх розмірів ($30\dots50\text{ мкм}$);
- включення ϵ -фази неправильної форми (затиснення крапель при кристалізації Fe-C розплаву);
- оболонка ϵ -фази навколо первинних кристалітів графіту з розміром утворення $100\dots200\text{ мкм}$ (сфероїдні включення $\Gamma+\epsilon$).

Як показали попередні дослідження формування всіх чотирьох типів включень ϵ -фази пов'язано з існуванням емульсії крапель мідистої рідини в розплавах чавунів. В залежності від кінетичних умов, емульсійний стан може по різному впливати на кінцевий результат структуроутворення ЛКМ.

Результати оцінки структурного стану ЛКМ з врахуванням можливих типів виділень ϵ -фази в залежності від швидкості охолодження представлені на рисунку 3.6. З представлених тут результатів помітно різницю в формуванні кожного з типів включень ϵ -фази в залежності від відстані до металічної підкладки. Як видно, кількість крапель ϵ -фази, які відносились до емульсії, для чавунів всіх плавок більша в поверхневих шарах експериментального виливка. При збільшенні відстані від металічної підкладки кількість крапель зменшується, що особливо помітно для сплавів з вмістом міді понад 6,0 % мас. Тобто, зі зменшенням швидкості охолодження емульсія

мідистої рідини витрачається на утворення інших морфологічних типів ε -фази.

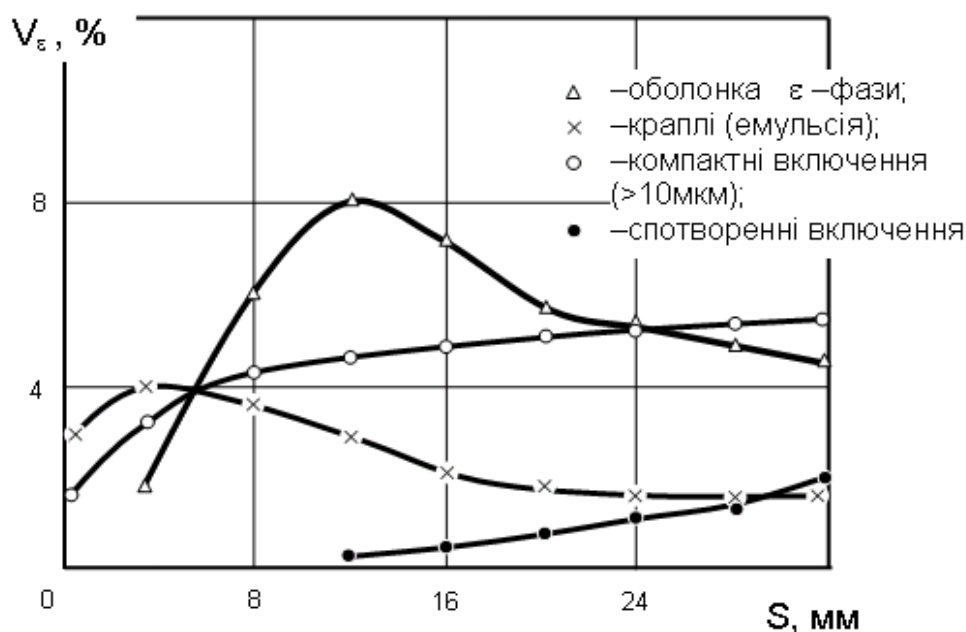


Рис. 3.6. Зміна кількості (V_{ε}) різних морфологічних типів ε -фази в залежності від відстані (S) до металічної підкладки. Приведені типові результати для чавунів з вмістом міді 6,0...15,0 % мас.

Кількість компактних утворень ε -фази середніх розмірів різко збільшується на незначних відстанях від підкладки (6...8 мм). Надалі інтенсивність збільшення зменшується, а в деяких сплавах зростаючий хід кривої може змінюватись на спадаючий. Загалом можна сказати, що стосовно даного морфологічного типу ε -фази, кількість останньої при звичайних та малих швидкостях охолодження мало змінюється. При великих швидкостях охолодження формування подібних включень малоімовірне.

Оболонка з ε -фази навколо первинних кристалітів графіту може утворюватись лише при достатньому розвитку дифузійних процесів, тому на представлених кривих, що відповідають цьому типу включень, максимум фіксується для відстаней порядку 10...16 мм. Причому, ступінь вираження максимуму кривих найбільш інтенсивний для чавунів з вмістом міді 8...12 % мас. Як показали дослідження, такі концентрації та умови є найбільш оптимальними для масового виділення даної структурної складової. При значному посиленні процесів дифузії кількість включень ε -фази у вигляді оболонки може зменшуватись на користь ліквідаційних утворень.

Появу включень ε -фази спотвореної форми, можна спостерігати на відстані понад 20 мм від підкладки, в залежності від загального вмісту міді у чавуні. Їх утворення пов'язано як з достатнім насиченням емульсійного стану розплаву, так і з перенасиченням залізовуглецевого розчину атомами міді. За рахунок останнього фактору надлишок атомів міді в розплаві піддається прямій ліквації. Розміри ліквації міді можуть бути збільшені за рахунок емульсійних включень. Процес розвитку прямої ліквації викликає появу значної кількості ε -фази спотвореної форми у центральних ділянках виливків. Форма таких виділень відповідає формі міждендритного простору. Слід відмітити, що при середніх швидкостях кристалізації (8...12 мм від підкладки), може розвиватись зворотня ліквація міді. При цьому, утворення лікватів міді пов'язано з затіканням мідистої рідини в міждендритний простір під дією тиску, що утворюється завдяки стисканню твердої фази.

Таким чином, з врахуванням можливих морфологічних типів ε -фази в досліджуваних ЛКМ, в залежності від кінетичних умов можна отримати різну структуру виливків. Керуючись відомими принципами формування структури композитних матеріалів найбільшим ефектом можна вважати отримання оболонки з ε -фази навколо первинних кристалітів графіту. В процесі формування оболонки та інших компактних включень ε -фази головну роль відіграє наявність емульсійного стану розплаву. Емульсія до того ж сприяє рівномірному розподіленню таких включень у виливках з отриманих ЛКМ.

3.3 Природа та морфологія мідистих включень

Присутність включень високомідистої ε -фази суттєво змінює природу гетерогенного стану сірих чавунів. Це пов'язано з принциповою відмінністю хіміко-фізичних і механічних властивостей металічної матриці отриманих в роботі ЛКМ та включень ε -фази. В зв'язку з цим розкриття природи ε -фази має важливе значення для практики одержання композитів з широкими можливостями, щодо формування функціональних властивостей у виробі.

Загальні дослідження структури виливків з високомідистих чавунів показують, що в сплавах крім добре відомих крапель ε -фази можуть утворюватись інші морфологічні типи включень даної структурної складової. Зокрема для широкого діапазону концентрацій

міді в сірих чавунах, при певних умовах, з'являється оболонка з мідистої фази та дрібнодисперсних включень графітної фази і аустеніту навколо первинних кристалітів графіту. Крім того, в міждендритних місцях при значних концентраціях міді фіксуються включення ε -фази ліквацийного походження. Такі включення можуть також бути затисненими в центральних ділянках евтектичних колоній при швидкому рості останніх. Ліквацийні включення ε -фази мають довільну неправильну форму, яка визначається формою фронту кристалізації евтектичного зерна.

Краплевидні дрібнодисперсні (< 10 мкм) включення ε -фази в литій структурі ЛКМ розміщуються переважно в місцях формування первинних кристалів аустеніту. Це дає можливість припустити, що природа їх утворення на пряму пов'язана з існуванням емульсійного стану розплавів досліджуваних чавунів. На користь цього вказують також досить малі розміри таких включень в порівнянні з іншими морфологічними типами виділень ε -фази. При рості аустенітного кристалу дрібні краплі емульсії легко захоплюються твердою фазою, чому сприяє подібність кристалічної будови аустеніту та будови ближнього порядку рідкої міді (ГЦК упакування), тобто ізоморфність. Таким чином, розміри цих крапель відповідають розмірам крапель емульсії розплавів високомідистих чавунів. Структура крапель характеризується однорідністю без присутності інших фаз (рис.3.7).

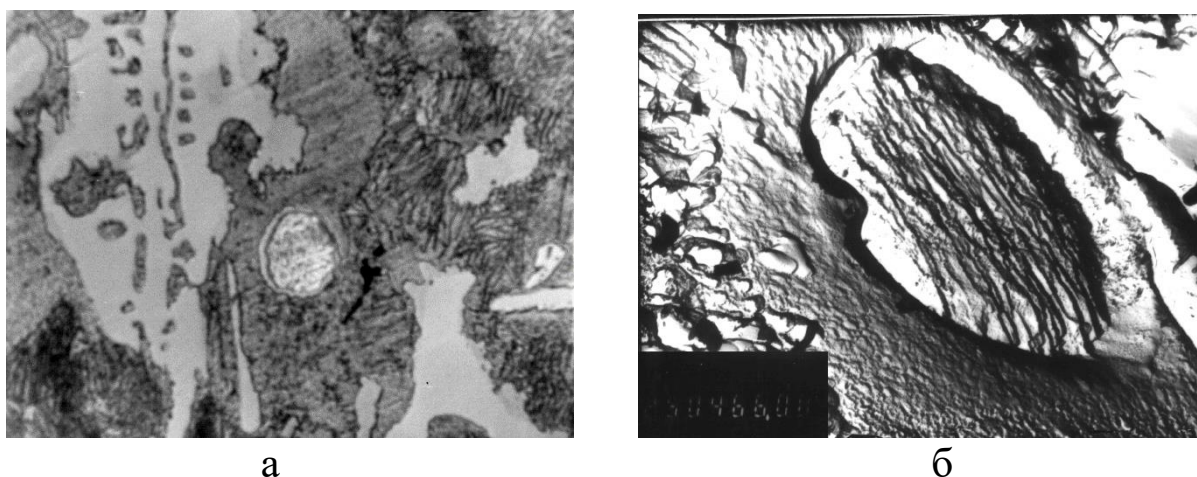


Рис. 3.7 – Структура крапель високомідистої ε -фази:
а – $\times 1000$; б – $\times 6000$ (глибоке травлення реактивом Гарда).

Як видно з рисунку травлення не виявляє структури включень, яку можна розрізнити за допомогою оптичної мікроскопії. Це вказує на те, що за структурним станом краплі ε -фази в цілому є монокристалічними, з наявністю субструктури, яка викликана можливими дефектами кристалічної будови, домішками та формуванням блоків. Застосовуючи один і той самий травник для виявлення структури ε -фази (реактив Грарда) легко розрізнити полікристалічну структуру в пластично деформованих зразках досліджуваних сплавів, що детально буде описано в наступних розділах. Це підтверджує об'єктивність висловленого припущення про монокристалічність крапель ε -фази. Даний факт підтверджується і даними електронно мікроскопічних досліджень. Як видно з зображення електронної структури краплини (див. рис. 3.7, б), в останній виявляється рельєф типовий для будови монокристалів.

Наступний тип компактних включень ε -фази має порівняно більші розміри (до 30 мкм), що вказує на інший механізм їх формування в литій структурі композитів. Як зазначалось раніше, такі включення виникають внаслідок процесів коагуляції. Враховуючи розміри цих включень вони можуть відштовхуватись фронтом росту кристалів аустеніту та фіксуватись в міждендритних ділянках.

По ходу витіснення включень ε -фази кристалами аустеніту розміри їх можуть збільшуватись. При цьому виникає подвійний відтісняючий ефект, що викликає збагачення залізовуглецевого розплаву навколо включення атомами вуглецю. Такий градієнт концентрацій приводить до місцевого переохолодження та навколо включення ε -фази кристалізується карбід заліза (рис. 3.8), що сприяє фіксації даного морфологічного типу включень ε -фази. В деяких випадках включення може містити порожнину на границі фаз “ ε -фаза – металічна матриця”.

Утворення порожнини пов'язане з меншою температурою плавлення ε -фази в порівнянні з Fe-C металічною матрицею. Таким чином її поява викликана усадкою краплі при кристалізації високомідиної фази в жорсткій твердій основі. При подальшому охолодженні і, особливо, термічній обробці порожнина заповнюється графітом.

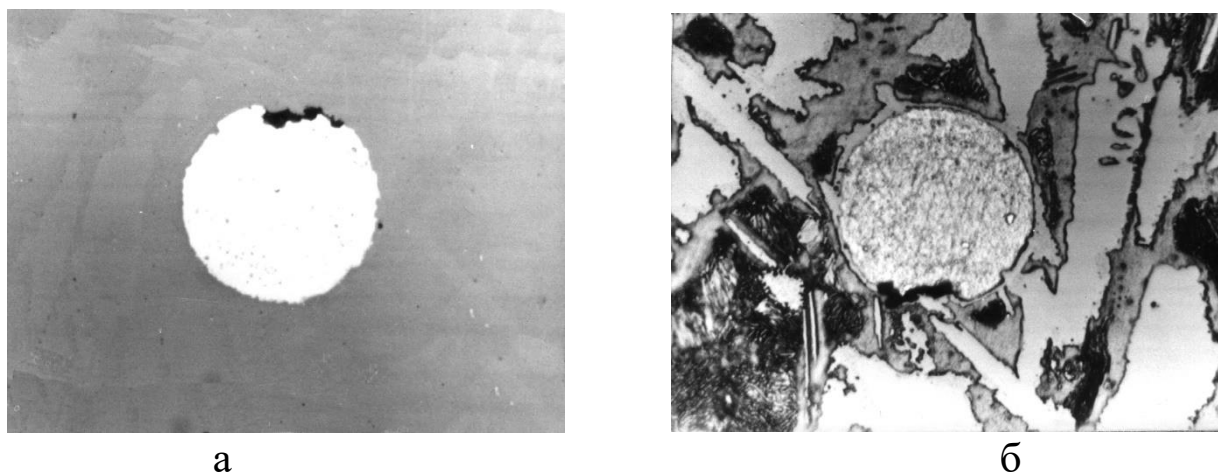


Рис. 3.8 – Типова мікроструктура краплевидних включень ε -фази в високомідистих чавунах. ($\times 1000$).
а – до травлення, б – після травлення.

Слід відмітити, що розглядаючи можливі морфологічні типи включень ε -фази, на основі численних структурних досліджень, було встановлено факт появи порожнини лише на поверхні включень ε -фази більших розмірів ($\varnothing$ до 30 мкм). Формування цих включень в структурі розплаву, як вже було сказано, пов'язане з процесами коагуляції. Порівняно дрібні краплі ε -фази, як утворення, що сформувалися на початкових етапах розшарування розплаву, кристалізуються без значної усадки та відповідно без виникнення порожнин на міжфазній границі.

Порівняно більші включення ε -фази можуть спотворюватись у випадку їх формування в зернах метастабільної евтектики (рис. 3.9). Дане явище пов'язане з затисненням включення між плитами евтектичного карбиду під час кристалізації ледеburиту.

Висока концентрація міді ($> 12\%$ мас.) при евтектичній кристалізації високомідистих чавунів приводить до формування включень ε -фази ліквацийного походження. Такі включення характеризуються неправильною формою, спотворення якої відбувається згідно фронту евтектичних колоній. В залежності від швидкості евтектичної кристалізації, ліквация ε -фази може виявлятися і на стиках колоній ледеburиту, і в середині самих колоній. Швидке просування фронту кристалізації евтектики приводить до фіксації в середині евтектичних колоній спотворених включень ε -фази незначних розмірів. Включення є затисненими в міжвітковому просторі дендритів ледеburиту і при своїй кристалізації можуть

затвердівати з утворенням полікристалічних структур. Кристалізація з декількох центрів таких включень пов'язана з наявністю градієнта температур і, таким чином, нерівномірності переохолодження, як наслідку некомпактності включення.

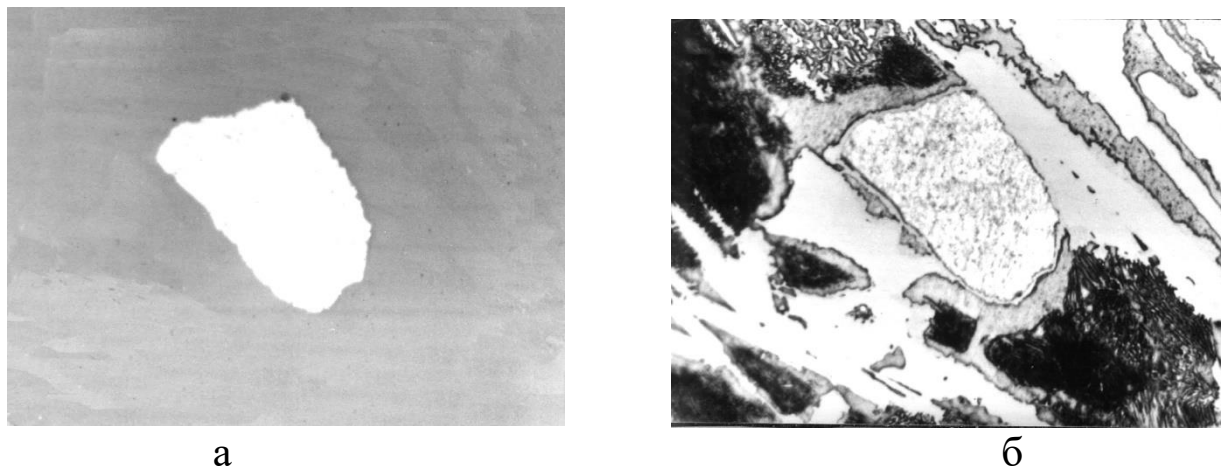


Рис.3.9 – Включення ϵ -фази неправильної форми. ($\times 1000$):

а – до травлення; б – після травлення.

Спотворення включення при кристалізації ледебуриту.

Розглядаючи формування вільноструктурних включень в литій структурі високомідистих чавунів були виявленні деякі особливості їх появи у виливках. Основну увагу привертає немонотоність залежності їх об'ємної частки від загальної концентрації міді в сплавах. Зокрема, представлена на рис.3.10 графічна інтерпретація такої залежності показує, що підвищення вмісту міді в високомідистих чавунах до 8...10 % мас. зменшує кількість ліквациї ϵ -фази. Подальше підвищення концентрації міді в сплавах підсилює процеси формування ліквацийних включень.

Таке явище в процесах структуроутворення високомідистих чавунів пов'язане як з обмеженою розчинністю міді у фазах системи Fe-C, так і з характером обмінних процесів, що мають місце в нерівноважних металічних системах, здатних до самоорганізації динамічних структур. Тут необхідно відмітити перш за все складність впливу міді на первинну кристалізацію чавунів. При концентраціях міді, які відповідають розшаруванню та емульгуванню розплаву чавунів, мідь усуває графітизацію сплаву при первинній кристалізації. Такий процес підсилюється внаслідок явища захоплення первинних кристалів в рідкому чавуні, чи ядер графіто-аустенітних колоній при кристалізації високомідистою рідиною. При цьому проходить

утворення стабільних формувань ε -фази у вигляді оболонки. Кристалізація залишку Fe-C рідини з відбілом сприяє росту такої оболонки за рахунок процесів дифузії.

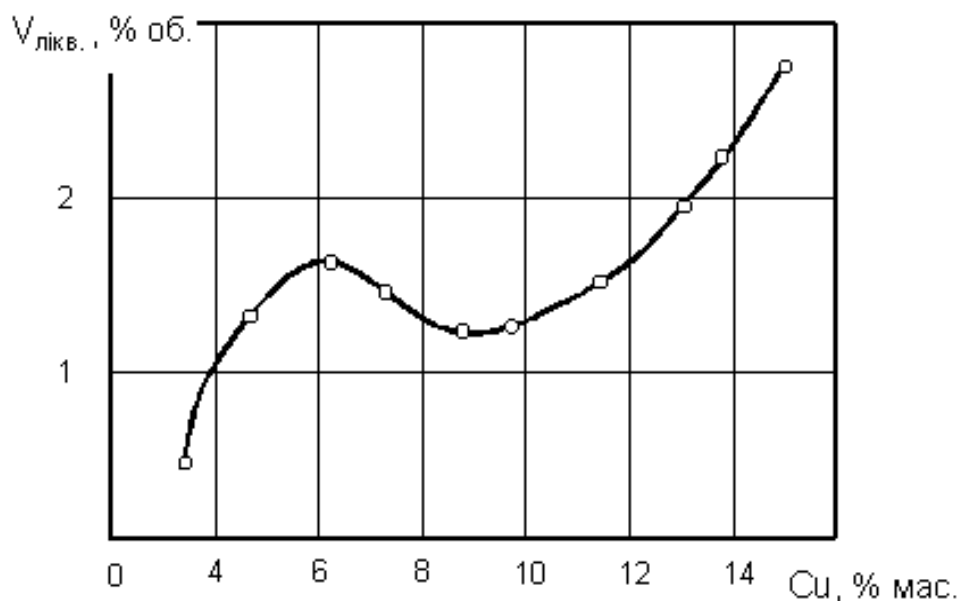


Рис. 3.10 – Залежність об'ємної кількості вільноструктурних включень ε -фази від вмісту Cu в високомідистих чавунах

Зменшення кількості вільноструктурних включень, таким чином, пов'язано з ефектом утворення оболонки з високомідистої ε -фази навколо первинного графіту, яка з'являється в структурі ЛКМ при вмісті міді $>6\%$ мас. Процес захоплення кристалітів графіту та формування оболонки відбувається раптово з великою швидкістю в результаті ефекту біфуркації в металічній системі. Відповідно до загальних уявлень про природу дисипативних процесів в металічних системах [121] виникнення ефекту біфуркації та часткова стабілізація термодинамічного стану в розплаві високомідистих чавунів, викликає суттєве збіднення останнього атомами міді. Це значно зменшує ймовірність утворення вільноструктурних включень міді.

Як вже відмічалось, оболонка з ε -фази навколо кристалітів графіту, внаслідок своїх структурних ознак, є унікальним морфологічним типом виділення ε -фази. Її утворення може бути пов'язане як з проходженням перитектичної реакції, яка має місце в системі Fe-Cu при концентрації міді більше $6...8\%$ мас., так і внаслідок своєрідного перерозподілу атомів близько границі фаз “металічна матриця – графіт”.

Характер утворення такої суміші можна чітко спостерігати на нетравленій поверхні мікрошліфа (рис. 3.11). В дослідях встановлено, що до складу суміші, як правило входять кристаліти графіту. Причому в центральній частині формуються кулясті кристаліти графіту порівняно більших розмірів. Такий ефект вказує, що первинна кристалізація чавунів з високим вмістом міді починається з виділення графітної фази, що узгоджується з результатами досліджень структури розплавів ЛКМ.

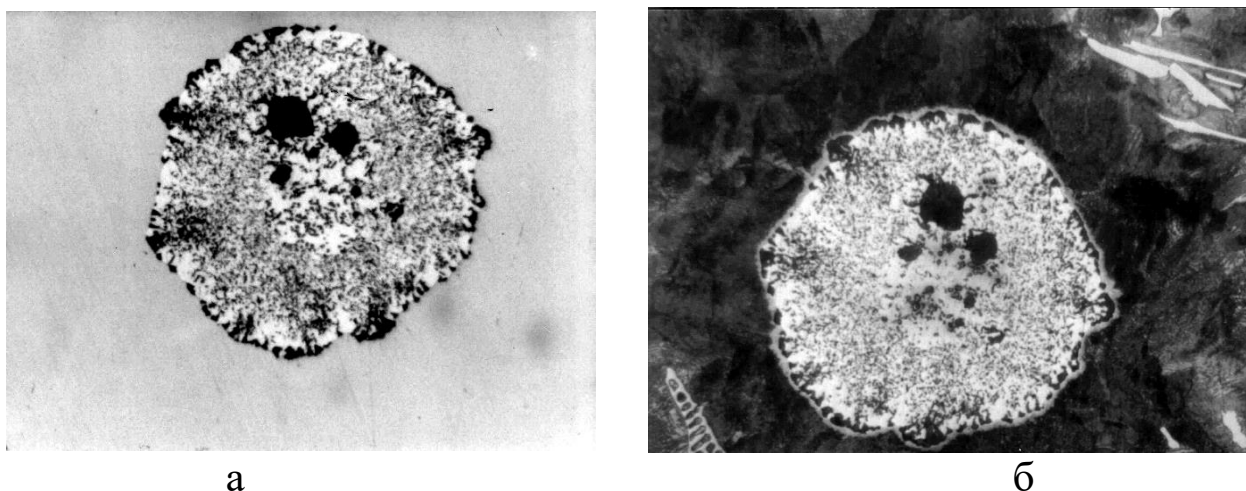


Рис. 3.11 – Типова картина формування оболонки з ϵ -фази навколо первинних кристалітів графіту. $\times 400$.
а – до травлення; б – після травлення ніталем.

Таким чином в кремнієвих чавунах схильних до графітизації високі добавки міді не здатні усунути появу первинних виділень графітної фази. Водночас відбіл литої структури пов'язаний, головним чином, з виділенням значної кількості включень високомідистої фази, в які може розчиняється кремній [122].

Факт графітизації чавуну відіграє певну роль в формуванні сфероїдних включень на основі високомідистої фази як суміші графітної фази та ϵ -фази.

Ріст мікрокристалітів графіту, присутніх в розплаві чавуну, сприяє збідненню прилеглих об'ємів розплаву на атоми вуглецю. Це, в свою чергу, викликає захоплення кристалітів графіту атомами міді з формуванням стійкого включення ϵ -фази. Надалі такі включення збільшують свої розміри за рахунок розчинення сусідніх крапель емульсії. Утворення подібних включень завдяки графітизації розплаву

дозволяє досягнути рівномірного розподілення ϵ -фази у виливках досліджуваних ЛКМ.

Отже, кристалізація в умовах дифузії викликає зменшення рівноважної кількості крапель мідистої рідини в об'ємах розплаву прилеглих до фронту кристалізації сфероїдів $\Gamma + \epsilon$. Таке порушення рівноваги сприяє притоку атомів міді з основного розплаву та наступному відтворенню тут емульсійного стану. Кінцевим результатом цього процесу є збіднення рідкого залізвуглецевого розчину на атоми міді. Більша частина міді при цьому зосереджується у сфероїдних включеннях $\Gamma + \epsilon$.

При досить повільних швидкостях охолодження інтенсивність росту стійких включень ϵ -фази значно зростає. За таких умов розміри включень можуть значно збільшуватись. Захоплення великих включень ϵ -фази фронтом кристалізації малоймовірно, оскільки такі включення можуть контактувати не лише з аустенітом, а і з іншими складовими. В проведених дослідженнях встановлено, що при малих швидкостях охолодження, ці включення витісняються фронтом кристалізації на поверхню виливка. Дане явище викликає зменшення кількості включень ϵ -фази в твердому чавуні. На практиці спрямована кристалізація при малих швидкостях охолодження обумовлює ліквідацію міді в центральну частину виливка чи в зону усадочної раковини. Слід відмітити, що ліквідація міді характерна для високомідистих чавунів з вмістом міді понад 12,0 % мас. При менших концентраціях міді зменшення загальної кількості включень ϵ -фази в об'ємі виливка менш виражено.

З аналізу рідкого стану високомідистих чавунів встановлена присутність в розплавах формувань у вигляді комплексів " $\Gamma +$ високомідиста рідина". Утворення тонкого шару міді навколо первинних кристалітів графіту пов'язане з локальним зменшенням концентрації вуглецю навколо останніх. При цьому разом з графітом захоплюються ділянки аустеніту, які сформувались в прилеглих до графітних кристалітів місцях металічного розплаву. Утворення аустеніту тут зумовлене більшим ступенем переохолодження даних об'ємів розплаву. Підтвердженням цього явища є результати структурних досліджень та дані мікрорентгеноспектрального аналізу. В оболонці ϵ -фази навколо первинних кристалітів графіту спостерігається присутність ділянок, які за своєю фізико-хімічною природою повністю відповідають аустеніту (рис.3.12). Такі ділянки

спостерігаються і в місцях віддалених від графітного включення та часто мають форму пелюсток зародку дендриту.

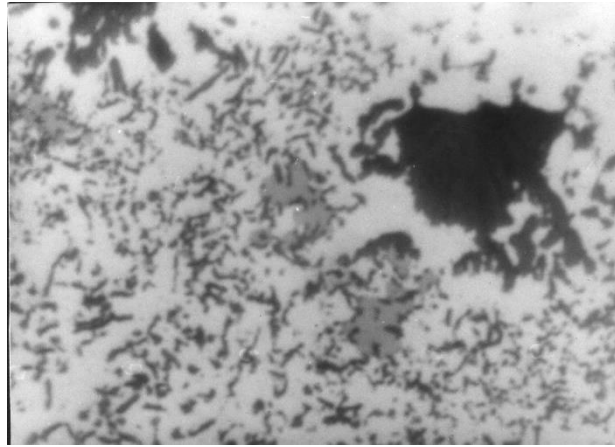


Рис. 3.12 – Включення аустеніту в оболонці з ϵ -фази навколо первинних кристалітів графіту. $\times 1600$

З цих досліджень слід вважати, що мідиста рідина не повністю охоплює графітний кристаліт, а лише в локальних місцях, разом з первинним аустенітом. Переохолодження розплаву сприяє росту такого комплексу за схемою розвитку аустеніто-графітної евтектичної колонії. Тобто ведучою фазою при такій кристалізації є графіт. Вростаючи в розплав він сприяє його переохолодженню внаслідок локального зменшення концентрації вуглецю. Наступне виділення аустеніту в цих місцях може супроводжуватись притоком до цих ділянок мідистої рідини як за рахунок дифузійних процесів та зменшення атомів вуглецю навколо графітного каркасу, так і за рахунок більшого переохолодження розплаву та умов існування емульсії. За такої ситуації виникає можливість проходження перитектичної реакції $A+P \rightarrow \epsilon$. При цьому аустеніт, що виділився біля кристалітів графіту може, практично повністю, замінитись високомідистою ϵ -фазою.

Формування такого графітного каркасу викликає значне збіднення прилеглих об'ємів розплаву вуглецем. При цьому навколо включень $\Gamma+\epsilon$ утворюється широке аустенітне поле, а віддалені об'єми розплаву, досягнувши евтектичної концентрації, зазнають розпаду за метастабільною схемою з утворенням плитоподібного ледебуриту (рис.3.13).

Описана схема утворення сферолітних включень на основі ϵ -фази може пояснити формування їх у вигляді куль та порівняно великі

розміри цих утворень. На протязі всього часу росту графітного каркасу, він контактує з розплавом та формується за механізмом стабільної аустеніто-графітної евтектики. Відомо [104,116], що така евтектика, в чавунах схильних до графітизації, характеризується сферичною формою. В процесі утворення вона здатна вирости до значних розмірів, в залежності від кінетичних факторів кристалізації. Слід відмітити, що за прийнятих в роботі умов кристалізації експериментальних виливків ($\varnothing$ 20, 30, 40, 50 мм) був встановлений факт незначної чутливості розмірів сферолітних включень $\Gamma + \epsilon$ до швидкості кристалізації. Переважна кількість включень характеризується діаметральними розмірами в межах 100...150 мкм, що було встановлено послідовним споліровуванням поверхні мікрошліфа.

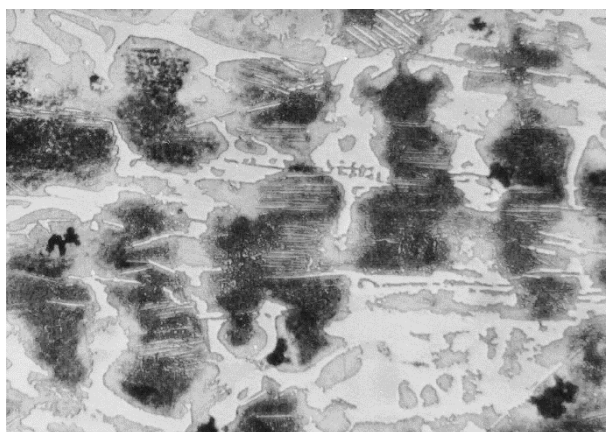


Рис.3.13 – Евтектичне зерно плитоподібного ледебуриту в чавуні плавки (8,53 % мас. Cu). $\times 400$

Такі експериментальні результати вказують на те, що високоміди́ста ϵ -фаза при виділенні навколо графітного каркасу може гальмувати розвиток аустеніто-графітної евтектики. Формування мідистої рідини на границях “аустеніт–розплав” та “графіт–розплав” в деяких випадках приводить до зменшення інтенсивності росту графіту як ведучої фази евтектики. При цьому процес росту кулястого кристаліта графіту вироджується (рис. 3.14). А графітні кристаліти в середині та на границі включення $\Gamma + \epsilon$ можуть формуватись внаслідок відтісняючого ефекту мідистої оболонки і в кінцевому результаті у виливках на краю включення $\Gamma + \epsilon$ структурно виявляються відокремленні виділення графіту (рис. 3.15).

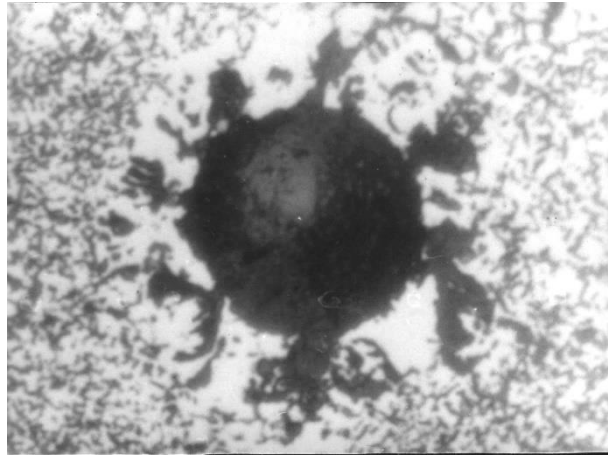


Рис.3.14 – Центр сфероїдних включень $\Gamma+\epsilon$. $\times 1000$.
Виродження первинного кристаліта графіту.

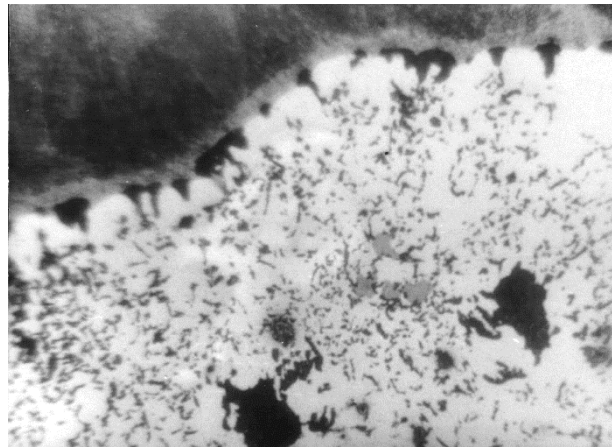


Рис. 3.15 – Кристаліти графіту на краю сферолітного включення $\Gamma+\epsilon$ чавуну плавки (8,53 % мас. Cu). $\times 1000$.

На розмір включення може також впливати факт зменшення діаметру аустеніто-графітної евтектики при концентрації міді в кремнієвих чавунах понад 3,0...4,0 % мас., що встановлено в роботах [13, 15, 16].

Обмежений розвиток включень $\Gamma+\epsilon$ пов'язаний також з швидкою кристалізацією розплаву навколо цього включення, з утворенням кристалів аустеніту. Схильність до виникнення кристалів аустеніту обумовлена хімічним складом даних сплавів, про що можна також судити з визначеного раніше ступеня евтектичності. Утворення окрайки аустеніту, як твердої фази навколо сферолітних включень $\Gamma+\epsilon$, обмежує вільний приток до них атомів вуглецю та міді і, відповідно, гальмує подальший розвиток включення. Структурними дослідженнями показано, що формування аустенітної оболонки

навколо сфероїдів $\Gamma+\epsilon$ (рис.3.16) при кристалізації високомідистих чавунів є закономірним явищем.

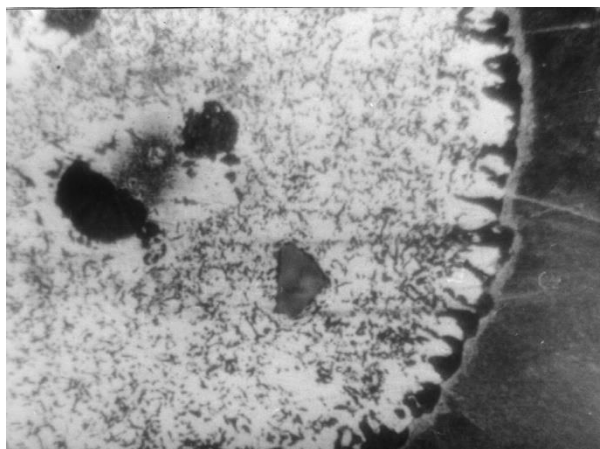


Рис.3.16 – Тонка аустенітна окрайка навколо включення $\Gamma+\epsilon$. $\times 1000$.

Наступним етапом вивчення особливостей високомідистої ϵ -фази було дослідження її хімічної природи. Зондування за допомогою мікроскопа мікроаналізатора РЭММА-102А показало, що у морфологічних типах включень ϵ -фази розчиняються практично всі елементи чавунів. Проте за приведеними в таблиці 3.2 даними видно деякі розбіжності. Найбільше це стосується розчинності заліза.

Таблиця 3.2 – Дані по розчинності основних елементів чавунів у високомідистій фазі

Елемент	Об'єкт аналізу			
	краплі ϵ -фази (<10 мкм)	компактні включення (30...50 мкм)	сфероїди $\Gamma+\epsilon$ (100...150 мкм)	включення неправильної форми
Fe	1,608	1,588	4,758	2,034
Cu	97,954	97,939	90,841	97,523
Mn	0,145	0,203	0,675	0,110
Si	0,192	0,180	1,221	0,205
S	—	—	2,064 (сульфіди)	0,013(сульфіди)
P	0,101	0,090	0,441	0,115

У сферолітних включеннях $\Gamma+\epsilon$ високомідиста фаза містить в 2...2,5 рази більше заліза в порівнянні з краплями та ліквіційними утвореннями. Те саме спостерігається і для деяких інших елементів чавунів, зокрема, кремнію та сірки. В той же час дослідженнями

встановлена незалежність ступеня розчинення елементів чавунів в ϵ -фазі від вмісту міді у сплавах. Це дає можливість зробити заключення, що підвищення кількості ϵ -фази, особливо у вигляді сфероїдів $\Gamma+\epsilon$, буде сприяти зменшенню розчинення Si, S та ін. елементів в залізовуглецевій матриці.

Однією з структурних особливостей сфероїдів $\Gamma+\epsilon$ є присутність в даних включеннях сульфідів (рис.3.17). Дослідженнями встановлено, що захоплення сульфідних включень ϵ -фазою є характерним явищем для даної категорії сплавів. Включення сульфідів спостерігаються практично у всіх морфологічних типах ϵ -фази. В утвореннях $\Gamma+\epsilon$ такі включення можуть формуватися в будь-якому місці, а в інших типах виділень ϵ -фази вони концентруються переважно біля краю включення.

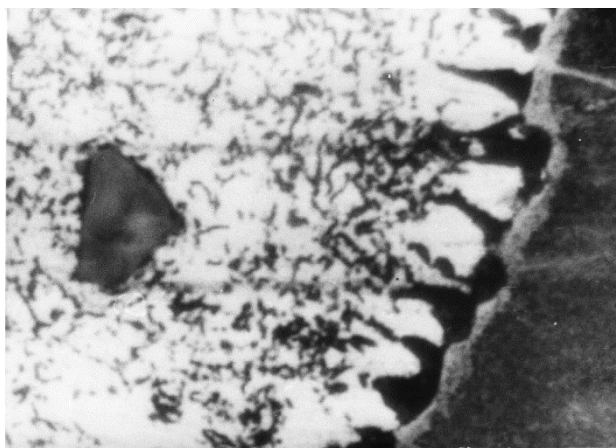


Рис.3.17 – Сульфідне включення у сфероїдах $\Gamma+\epsilon$. $\times 1600$.

Факт більшого розчинення заліза сфероїдами $\Gamma+\epsilon$ підтверджує описаний раніше механізм утворення даного морфологічного типу виділення високомідиної фази, який суттєво відрізняється від механізмів формування інших типів включень ϵ -фази. Захоплення мідистою рідиною кристалітів аустеніту в аустеніто-графітній евтектиці і наступна перитектична реакція сприяють підвищенню концентрації заліза в ϵ -фазі сферолітних включень $\Gamma+\epsilon$. Більша розчинність заліза обумовлена також незавершеністю процесу розчинення аустеніту, що може бути викликано малим розвитком дифузії атомів заліза через мідисту оболонку. Таке явище також призводить до виникнення відокремлених мікрокристалічних включень графіту, які досить щільно насичують ϵ -фазу включень $\Gamma+\epsilon$. Поява їх можлива внаслідок значного розчинення вуглецю в аустеніті.

Проте у всіх включеннях $\Gamma + \epsilon$ близько центру присутні кристаліти графіту кулястої форми, що вказує на початок їх формування ще в рідкому розчині чавуну. Схильність вибраної в роботі категорії сплавів до формування в розплаві кристалітів графіту дозволяє досягнути порівняно рівномірного розподілення розглядуваного морфологічного типу включень ϵ -фази.

Мікроаналізом також встановлена, значна неоднорідність розподілення сірки в об'ємі сфероїдів $\Gamma + \epsilon$. Як видно з даних рисунку 3.18 та таблиці 3.3 в центрі сфероїдів спостерігається суттєве зростання вмісту сірки до 2,5...3,0 мас.% в порівнянні з периферійними її ділянками. Такий градієнт концентрації сірки пов'язаний з відомим в металографії сірих чавунів явищем адсорбції сірки кристалітами графіту. Це може сприяти притоку мідистої рідини до первинного графіту та відповідно формуванню тут оболонки з міді в подальшому. При кристалізації, крім того, підвищений вміст в оболонці сірки посилює можливість виникнення сульфідних включень з малим вмістом заліза.

В інших морфологічних типах включень ϵ -фази, присутність сірки виявляється рідше. Природа їх відповідає з'єднанням MnS , але з більшим вмістом заліза (див. табл.3.2). Тобто сульфідні в даному випадку не формуються в ϵ -фазі, а захоплюються мідистою рідиною за рахунок більшого ступеня ізоморфності цих складових ЛКМ. Слід відмітити також, що в даному випадку сульфідні включення завжди намагаються розміститись на границі фаз " $Fe-C$ матриця – ϵ -фаза" (рис. 3.18 б). В той же час у сфероїдах $\Gamma + \epsilon$ включення MnS виникають в середині.

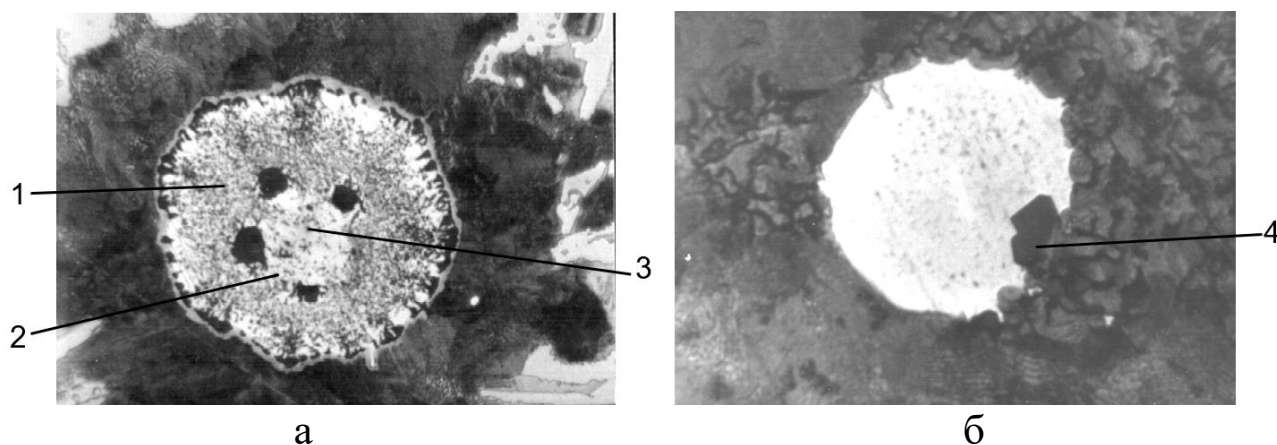


Рис.3.18 – Точки у сфероїдах $\Gamma + \epsilon$ для мікроаналізу. $\times 400$.

Таблиця 3.3 – Результати мікрорентгеноаналізу за точками рис.3.18

Елемент	Точки			
	1	2	3	4
Fe	4,513	4,758	4,723	–
Cu	93,010	89,941	90,285	2,584
Mn	0,335	0,675	0,560	60,668
Si	1,787	2,221	2,015	–
S	-	2,064	1,997	37,397
P	0,355	0,441	0,420	–

Таким чином, можливі морфологічні типи включень ε -фази по різному здатні розчиняти елементи чавунів. Найбільша здатність до розчинення характерна сферолітним включенням $\Gamma + \varepsilon$. ε -фаза цих включень схильна до значного поглинання сірки як шкідливої домішки чавунів. Більша розчинність заліза та інших елементів сфероїдів $\Gamma + \varepsilon$ пов'язана з особливим механізмом їх формування та росту в розплаві.

3.4 Особливості евтектичного перетворення у процесі кристалізації високомістих чавунів

В практиці ливарного виробництва особливого значення надають ливарним властивостям того чи іншого сплаву. Як відомо ці властивості визначаються комплексом характеристик: рідкотекучістю, інтервалом кристалізації сплаву, усадкою та ін. Відомо, що для чавунного литва найкращими ливарними властивостями буде характеризуватися сплав евтектичного складу, з найменшим інтервалом кристалізації.

Для оцінки ливарних властивостей чавунів часто користуються значенням ступеня евтектичності S_e [3, 4, 25], котрий, в першу чергу, залежить від вмісту вуглецю та кремнію. На значення S_e мають вплив і інші постійні домішки чавунів: P, Mn, S і т.д. Вплив домішок зводиться до збільшення чи зменшення ступеня розбавлення вуглецю, що приводить до зміни значення вуглецевого еквіваленту C_e , за яким можна встановити ступінь евтектичності S_e :

$$S_e = 4,26 - C_e .$$

При легуванні сплавів вміст приведених елементів базового чавуну має змінюватись в сторону зниження їх концентрації. Цей факт пов'язаний головним чином з розбавленням рідкого розчину порціями міді, які послідовно збільшували. В цьому аспекті звертає на себе увагу поведінка вуглецю в дослідних сплавах. Так, за хімічним аналізом видно, що для вуглецю експериментальні значення розбавлення цього компонента високомідистих чавунів співпадають з розрахунковими значеннями як свідчать дані представлені на рисунку 3.19. На рисунку проміжок концентрацій вуглецю для кожної плавки відповідає можливим коливанням його вмісту в шихтових матеріалах.

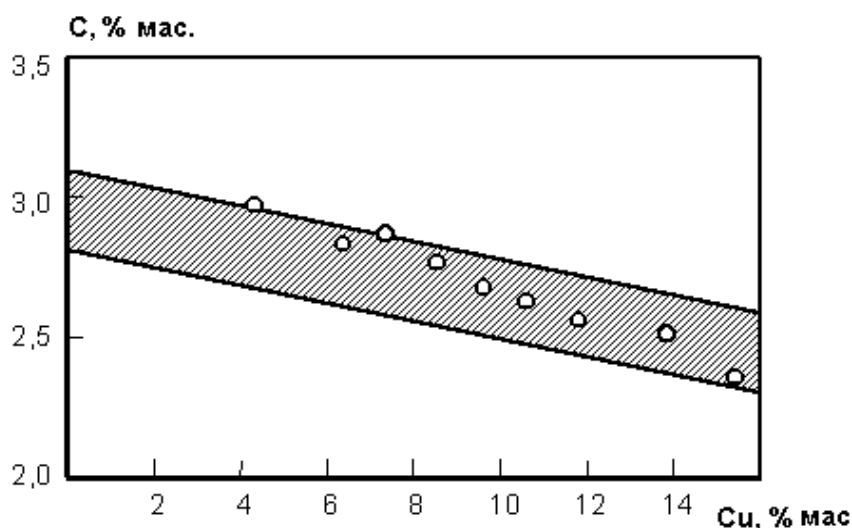


Рис. 3.19 – Залежність вмісту вуглецю в ЛКМ від кількості міді (на теоретичний інтервал розбавлення вуглецю нанесені експериментальні точки його вмісту у виливках).

В емпіричних залежностях для визначення вуглецевого еквіваленту вплив легуючого елементу враховується числовим коефіцієнтом. Для міді цей коефіцієнт становить 0,074 [23]. Проте, для досліджуваних в роботі високомідистих чавунів він може суттєво відрізнятись від цього значення. В роботах Гіршовича вказується, що при високих концентраціях легуючого елементу відповідний йому коефіцієнт може змінюватись в сторону зменшення. Таким чином, формулу для визначення вуглецевого еквіваленту для досліджуваних ЛКМ можна записати в наступному вигляді:

$$C_e = C + 0,3(Si + P) + 0,4S - 0,03Mn \pm nCu,$$

де: C, Si, P, S, Mn, Cu – масові відсотки вмісту відповідних легуючих елементів;

n – коефіцієнт, що відповідає легуючому елементу (для Cu $n=0,074$).

Розрахунки проведенні для отриманих чавунів з використанням традиційного значення коефіцієнта n (0,074) показали, що в межах концентрації міді до 10,0 % мас. значення вуглецевого еквіваленту відповідають доєвтектичному проміжку. Проте, структурні дослідження вказують на деяку розбіжність відносно розрахованого ступеня евтектичності сплавів, яка зростає при збільшенні вмісту міді в чавунах. При концентраціях міді близьких до 10,0 % мас. структурно встановлено меншу кількість евтектичних зерен, в порівнянні з розрахунковим значенням вуглецевого еквіваленту.

Для високомідистих чавунів з вмістом міді понад 10,0 % мас., проведені розрахунки вказують на заєвтектичний склад сплавів, що взагалі суперечить структурним дослідженням. Лита структура чавунів всіх плавов відповідає доєвтектичним чавунам, з явною присутністю перлітних ділянок, що утворились в місцях існування первинного аустеніту. На користь суттєвої похибки розрахунків вказують також дані фазового та кількісного аналізу ЛКМ (табл. 3.4). Як видно з представлених результатів в усіх зразках виявляється присутність в структурі залишкової γ -фази. Причому кількість аустеніту спочатку зменшується з ростом вмісту міді до 10,0...12,0 % мас., а далі різко збільшується до значень, що відповідають плавкам з концентрацією міді 4,0...6,0 % мас. Подібний характер властивий і зміні кількості ледебуриту в плавках, що є дуже збіжним з врахуванням того, що залишковий аустеніт в даних сплавах може існувати лише в ледебуриті.

Таким чином, проведений аналіз підтверджує необхідність корекції значення числового коефіцієнту n у формулі вуглецевого еквіваленту для високомідистих чавунів. Великі концентрації міді ускладнюють вплив цього елементу на структуроутворення чавунів та на ступінь евтектичності. При малому вмісту міді її вплив на евтектичність пов'язаний, головним чином, з значним ступенем розчинності в Fe–C розчині. В таких умовах мідь, як графітизатор, сприяє частковому збідненню при первинній кристалізації рідкого розчину атомами вуглецю, що зменшує можливу кількість рідини здатну зазнавати евтектичного розпаду. Часткова графітизація сприяє

виділенню значної кількості γ -фази. При цьому, переважна кількість міді ліквує в зоні утворення аустеніту, сприяючи його стабілізації.

Таблиця 3.4 – Дані фазового рентгенівського та кількісного металографічного аналізів

№№ плавов	Вміст міді, % мас.	Кількість γ -фази, % об.	Кількість евтектичних зерен в металічній матриці, % об.
1	3,72	2,2	32,81
2	4,61	5,0	44,16
3	6,20	27,5	79,87
4	7,30	14,9	74,29
5	8,53	7,2	62,38
6	9,73	8,8	70,29
7	11,15	17,1	72,34
8	12,85	21,5	73,91
9	13,90	23,4	75,53
10	15,40	29,4	77,10

При дослідженні структури отриманих високомідистих чавунів було встановлено, що під впливом легуючої домішки формування їх литої структури має певні особливості. Ці особливості обумовлені, головним чином, відомим фактом [12,23,26,93] виділення в структурі даної категорії сплавів високомідистої ε -фази у вигляді сфероїдних включень. Причому використанні в роботі технологічні методи впливу на стан розплаву чавунів дозволили отримати частину сфероїдних включень, які за структурними ознаками являють собою суміш фаз $\Gamma + \varepsilon$. Характерною особливістю структури цих включень є наявність в центральній частині графітних кристалітів, компактної, практично, кулястої форми, що підтверджується пошаровим споліровуванням сфероїдів такого типу. Цей тип включень суттєво впливає на евтектичну кристалізацію високомідистих чавунів, викликаючи формування в структурі виливків двох типів евтектик: графітної ($\Gamma + A$) та ледебуритної ($A + \text{Ц}_I$).

Структурно-гартувальним методом встановили, що при утворенні стабільної евтектики $\Gamma + A$, в отриманих чавунах, ведучою фазою є графіт. У випадку високих концентрацій міді процес

утворення такої евтектики ускладнюється протіканням його в оточенні розчину з високим вмістом міді.

Основним явищем, яке супроводжує утворення такої суміші є виділення значної частини мідистої рідини на фронті кристалізації графіту та аустеніту евтектики. При цьому створюються сприятливі умови для протікання перитектичної реакції $P+A \rightarrow \epsilon$, за відомим механізмом [115]. Формування ϵ -фази як результату перитектичної реакції навколо графіту суттєво змінює його подальший розвиток і в цілому процес графітизації в таких чавунах гальмується.

Результатом вказаних явищ є формування у виливках ЛКМ суміші фаз $\Gamma + \epsilon$ у вигляді сфероїдного включення порівняно значних розмірів (100...150 мкм) як прообразу графітної евтектики в звичайних чавунах, схильних до графітизації [115,116,118]. Складність умов протікання перитектичного перетворення приводить до існування в середині цих включень залишків аустеніту, які виявляються металографічно. Тобто дана реакція проходить частково в локальних місцях і носить незавершений характер. Враховуючи особливості перитектичних реакцій вказане перетворення може гальмувати ріст аустеніто-графітного каркасу. При цьому на заключній стадії його росту навколо сферолітного включення $\Gamma + \epsilon$ формується суцільна аустенітна оболонка, яка чітко розрізняється після травлення литих зразків (рис. 3.20). На представленому фрагменті структури ЛКМ дана оболонка, внаслідок вторинної кристалізації, являє собою перліто-сорбітну суміш та виглядає темною. Мікрорентгеноаналізом показано, що розчинність міді в даних ділянках структури чавунів (табл. 3.5) майже вдвічі менша ніж в зернах ледебуриту. Таким чином в ділянках віддалених від сфероїдів $\Gamma + \epsilon$ ступінь розбавлення вуглецю в розплаві є більшим, що понижує його термодинамічну активність та зменшує схильність до графітизації. Такий ефект посилюється, також, внаслідок формування порівняно великих включень $\Gamma + \epsilon$, на які витрачається значна частка вуглецю.

Все це створює сприятливі умови для кристалізації залишку Fe-C розплаву за метастабільної схемою з утворенням плитоподібного ледебуриту [1, 15]. Такий процес є вигідним завдяки практично повній відсутності в даних об'ємах рідини вільних кристалітів графіту, які б могли відігравати роль підкладки та стимулювали б процес графітизації.

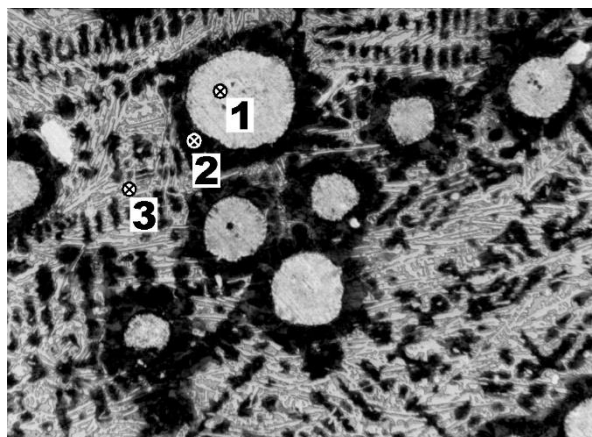


Рис. 3.20 – Точки для мікрорентгеноаналізу ЛКМ (8...10 % мас.Сu). $\times 100$. Точки: 1 – сфероїди $\Gamma + \epsilon$; 2 – евтектоїдна оболонка; 3 – евтектичне зерно.

Таблиця 3.5 – Вміст елементів в структурі ЛКМ по даним мікрорентгеноаналізу.

Точки аналізу	Вміст елементів, % мас.				
	Fe	Cu	Si	Mn	S
1	4,274	93,285	0,437	0,184	1,820
2	93,906	4,263	1,512	0,318	0,001
3	90,420	7,614	1,667	0,298	0,001

Отримані в роботі експериментальні дані, як видно з рис. 3.21, вказують, що процес утворення метастабільної евтектики високомідистих чавунів, при збільшенні в них вмісту міді, являється немонотонним. На рисунку, крива, яка характеризує залежність кількості ледебуриту (K_L) від вмісту міді має суттєвий перегин в області 8...10 % мас. Сu до менших значень K_L . При цьому в структурі виливок разом з ледебуритом можна виділити появу особливого типу стабільної евтектики, коли в механічній суміші $\Gamma + A$ аустеніт замінюється високомідистою фазою. Кількісне співвідношення таких евтектичних сумішей зворотно пропорційне.

Представлена частина структурних досліджень знаходить підтвердження з результатів рентгеноструктурного аналізу литих зразків. Дані отримані за допомогою установки ДРОН-3М вказують на наявність залишкового аустеніту в структурі виливків. Як видно з рис.

3.21 зміна кількості γ -фази від вмісту міді в чавунах дуже подібна до зміни кількості ледебуриту. Тобто отримані результати таких досліджень є досить збіжними враховуючи те, що залишковий аустеніт в даних сплавах може формуватись лише в ледебуриті.

Для представлених результатів цікавими є також результати оцінки кількості оболонки навколо кристалітів графіту на основі високомідиної ε -фази. Крива, що характеризує зміну кількості сфероїдів $\Gamma+\varepsilon$ від вмісту міді в чавунах має максимум в зоні 8...10 % мас.

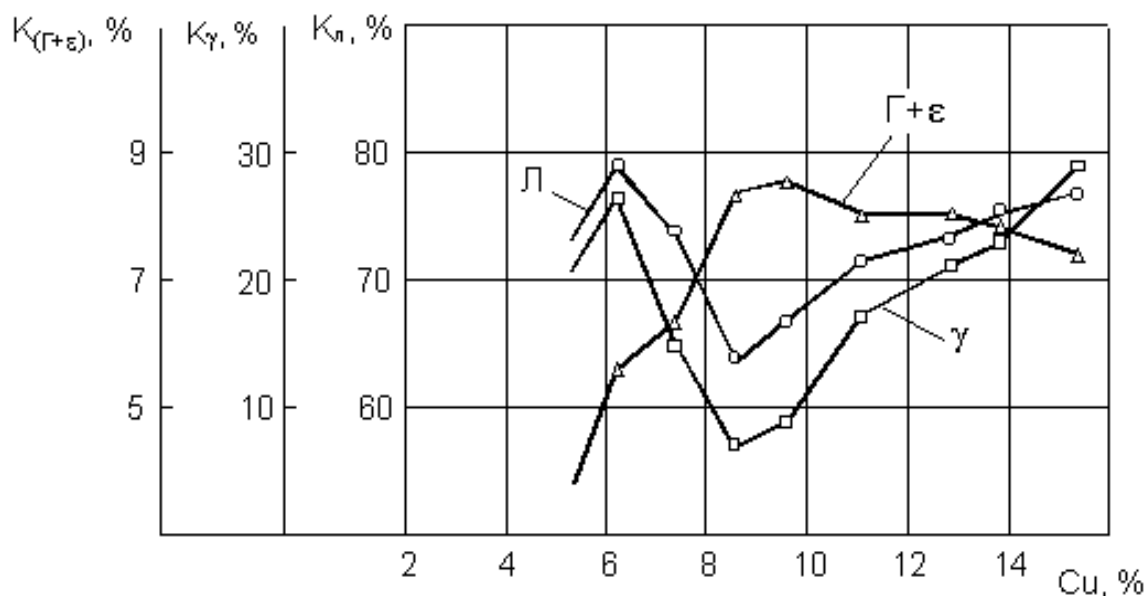


Рис.3.21 – Вплив міді на відбілювання литої структури високомідицих чавунів (швидкість кристалізації 120 °С/с).

Л – кількість евтектичних зерен (ледебурит) за даними кількісного металографічного аналізу; γ – кількість залишкового аустеніту (γ -фаза) за даними рентгеноструктурного аналізу; $\Gamma+\varepsilon$ – кількість сфероїдних включень $\Gamma+\varepsilon$ за даними кількісного металографічного аналізу.

При детальному аналізі залежностей можна досягнути чіткого узгодження отриманих результатів. Зокрема, встановлено, що більша кількість кулястих включень ε -фази викликає більшу кількість перлітних зон, які формуються навколо цих включень. Металографічні дослідження сплавів показують, що формування перлітних зон в цих місцях є закономірним явищем. Якраз з їх появою можна пов'язати зменшення евтектичних зерен і відповідно ступеня відбілювання структури високомідицих чавунів.

Схильність до зменшення кількості кулястих включень $\Gamma+\epsilon$ в чавунах з більшим вмістом міді (>10 % мас.) пов'язана з суттєвим розвитком явища ліквації даного елементу. Крім того значний ступінь розбавлення вуглецю при великих концентраціях міді приводить до зменшення кількості первинних кристалітів графіту, які б могли відігравати роль підкладки в процесі графітизації.

У відповідності з діаграмою стану залізо-мідь [89-92] максимальна розчинність міді в γ -залізі може складати 8..10 %, що зменшує можливість розвитку процесів ліквації. При великих концентраціях міді розвиток лікваційних процесів посилює здатність сплавів до зональної ліквації. В об'ємах виливка, що розташовані поблизу усадочної раковини виявляються коагульовані сфероїди ϵ -фази порівняно великих розмірів (1,5...2 мм). Присутність таких включень суттєво підвищує схильність високомідистих чавунів до відбілу литої структури, що можна пов'язати з значним розчиненням в цих включеннях кремнію [92].

Таким чином, мідь при підвищених її концентраціях неоднозначно впливає на ступінь евтектичності сірих чавунів з компактим графітом. При незначних її концентраціях в межах 6...10 мас.% вона зсуває значення вуглецевого еквіваленту майже до евтектичної точки. Подальше збільшення концентрації міді значно послаблює вплив міді практично повністю виключаючи його. При цьому, для отриманих в роботі високомідистих чавунів вуглецевий еквівалент зменшується до значень, що відповідають чавуну базового складу.

3.5 Узагальнені особливості мультифазного стану ЛКМ

Як узагальнення, слід зазначити, що рідкий розплав високомідистих чавунів в прийнятому інтервалі вмісту міді характеризується дисперсним станом і являє собою емульсію. В даному випадку дисперсійними середовищем виступає Fe-C розплав, а диспергованою фазою є краплі рідкої міді. Встановлено, що емульсійний стан є стабільним в широкому інтервалі температур. Елементами емульгаторами в розроблених ЛКМ виступають вуглець та кремній. Наявність емульсії сприяє виділенню частини міді в литих сплавах у вигляді рівномірно розподілених крапель ϵ -фази.

Підвищення концентрації міді змінює первинну структуру виливків. Легування міддю вище 6,0 % мас. приводить до формування в литій структурі чотирьох морфологічних типів ε -фази:

- краплеподібні дрібні ($<10\text{мкм}$) кулясті включення (емульсія міді);
- компактні включення середніх розмірів (30...60 мкм);
- включення ε -фази неправильної форми (затиснення крапель при кристалізації Fe-C розплаву);
- оболонка ε -фази навколо первинних кристалітів графіту з розміром утворення 100...150 мкм (сфероїдні включення $\Gamma+\varepsilon$).

Встановлено, що три перших типи включень є вільноструктурними і характеризуються монокристалічною будовою, в той час як сфероїди $\Gamma+\varepsilon$ являють собою суміш фаз, в якій крім графітної фази присутні різного роду виділення: сульфіді, оксиди, фосфіди та ін. Це доказується присутністю багатьох хімічних елементів у сфероїдах при проведенні мікрорентгеноаналізу.

За відомими принципами, що ставляться до структури триботехнічних матеріалів, найбільш важливим результатом легування та прийнятих методів обробки розплавів є поява в литій структурі високомідистих чавунів сфероїдних вкालючень $\Gamma+\varepsilon$. Встановлено, що формування даного морфологічного типу включень носить дифузійний характер і пов'язане як з ростом стабільної евтектики та існуванням емульсії, так і розвитком перитектичної реакції $A+LCu \rightarrow \varepsilon$.

За хімічною природою включення мідистої ε -фази ЛКМ можна віднести до залізистої бронзи, причому більша розчинність заліза (Fe 4 % мас.) властива сфероїдним включенням $\Gamma+\varepsilon$. Крім заліза в ε -фазі розчиняються на незначному рівні практично всі елементи чавунів та домішки. В сфероїдах $\Gamma+\varepsilon$ виявлена значна присутність сірки у вигляді сульфідів (переважно MnS), що сприяє рафінуванню чавунів при кристалізації.

В дослідженнях встановлено, що мідь не монотонно впливає на ступінь відбілу первинної структури ЛКМ. З появою значного числа сфероїдів $\Gamma+\varepsilon$ (Cu в сплаві 8...10 % мас.) спостерігається зменшення кількості ледебуриту та твердості ЛКМ. Показано, що дане явище пов'язане з формуванням в процесі кристалізації сплавів двох евтектик: стабільної $\Gamma+A$ і метастабільної $L+A$.

Таким чином, рідкий розплав Cu-чавунів за своєю природою являє собою емульсію: в Fe-C розчині присутні краплеподібні

включення високомідиної рідини. Емульсійний стан у багатокомпонентних металевих розплавах добре відомо металургам. Зокрема, про взаємодію типу “крапля-розплав” вказував Л.Л.Кунін при вивченні процесу емульгування шлаків у рідких металах. Емульсійний стан розплаву Cu -чавунів підтверджується результатами металографічних досліджень загартованих від $1500...1520\text{ }^{\circ}\text{C}$ крапель рідини.

Наявність крапель високомідиної рідини в розплаві ЛКМ приводить до появи дрібних кулястих включень ϵ -фази після затвердіння виливків. Такі включення кристалізуються у вигляді монокристалу, що викликає виникнення значних внутрішніх напружень. При впливі на краплю, зокрема, при термічній обробці, напруги релаксують з поділом краплі на кристали та утворенням границь. Чітку фрагментацію можна спостерігати, також, при пластичній деформації краплі.

Ліквацийні включення ϵ -фази є результатом об'єднання крапель мідиної рідини при відтискаючому ефекті зростаючих дендритів в Fe-C матриці. Структурний стан таких включень збігається зі станом крапель ϵ -фази, а їхня форма обумовлена кристалізацією металевої матриці. З цієї причини ліквацийні включення ϵ -фази мають довільну, часто неправильну форму. Утворення мідиної оболонки навколо первинних кристалітів графіту і формування кулястих включень $\Gamma+\epsilon$, не пов'язано явно з емульсійним станом рідини Cu -чавунів. Оболонка ϵ -фази виникає в результаті прояву особливих флуктуаційних явищ, обумовлених кристалізацією первинних кристалітів графіту кулястої форми. Утворення високовуглецевих фаз приводить до розвитку інтенсивних дифузійних потоків, пов'язаних з переносом атомів міді в Fe-C рідини. Тобто початок кристалізації схильних до графітизації Cu -чавунів викликає виникнення нових нерівноважних станів сплаву, що приводять до упорядкування – самоорганізації структури.

Таким чином, у розроблених ЛКМ можна виділити два різних по механізму утворення типу включень ϵ -фази: краплевидні включення чи ліквати й оболонка ϵ -фази навколо первинних кристалітів графіту. Відмінності в механізмі утворення обумовлює різний фізико-механічний і механічний стан таких включень, що можна оцінити за даними таблиці 3.6. Формування оболонки високомідиної фази як результат монотектичної реакції приводить до більшої розчинності в ній заліза, що підвищує твердість ϵ -фази (бронзи).

Таблиця 3.6 – Мікротвердість ε -фази ЛКМ

№№ плавов	Мікротвердість $H_{\mu 0,01}$, МПа		
	Ліквацийні включення ε -фази	Включення ε -фази неправильної форми	Кулясті включення ε -фази
1	960...1120	—	1550...1640
2	980...1150	1450...1570	1430...1530
3	1000...1100	1540...1620	1450...1550
4	990...1170	—	1550...1630
5	1030...1200	—	1610...1850

Підвищення твердості кулястих включень ε -фази у виливках легованих оловом може бути пов'язане з утворенням впорядкованих твердих розчинів на базі міді.

4 Вплив параметрів термічної обробки на морфологічні типи мідистої фази та структуру литих композитів

4.1 Вплив різних режимів відпалу на включення ϵ -фази

Дослідження мікроструктури литих високомідистих чавунів показують неоднорідність об'ємної частки карбідної фази в них, особливо в сплавах з різним вмістом міді. Така структура, як відомо, не є оптимальною з точки зору технологічних властивостей, оброблюваності різанням, подальшої термічної обробки, особливо отримання бейнітних структур при гартуванні в зоні проміжних перетворень, тощо.

З метою усунення карбідної фази та для отримання однорідної структури металевої основи перед ізотермічним гартуванням, проводили попередню (пом'якшуючу) термічну обробку, а саме нормалізаційний відпал. У дослідженнях досліджували стійкість структурних складових композитів на основі високомідистої фази.

Прийнятий, з врахуванням рекомендацій [128-131], температурно-часовий режим нормалізаційного відпалу обумовлює значний розвиток дифузійних процесів. Такі процеси, в більшості випадків термообробки, приводять до інтенсивного обміну різними елементами сплаву між існуючими в структурі фазами. Це може викликати не лише структурні зміни окремих фаз, а і зміни їх морфології, що приведе до зміни фазового складу сплаву.

В першому наближенні при нормалізації ЛКМ оцінювали структурні та морфологічні зміни високомідистої ϵ -фази з використанням металографічних методів досліджень.

Слід відмітити, що для переважної більшості експериментальних ЛКМ процес розпаду первинного евтектичного цементиту проходить без ускладнень, що особливо характерно для сплавів з більшим вмістом міді. Як видно з рисунку 4.1 при зростанні вмісту міді час розпаду евтектичних карбідів зменшується, що спрощує технологію нормалізації даних ЛКМ.

Більша схильність до графітизації евтектичного карбіду в чавунах з вищим вмістом міді ймовірно пов'язана з більшою розчинністю в ньому цього елемента. Причиною цього є більше насичення міддю евтектичного карбіду при вищих концентраціях міді. Це приводить до підвищення термодинамічної активності вуглецю, що стимулює первинну графітацію в чавуні.

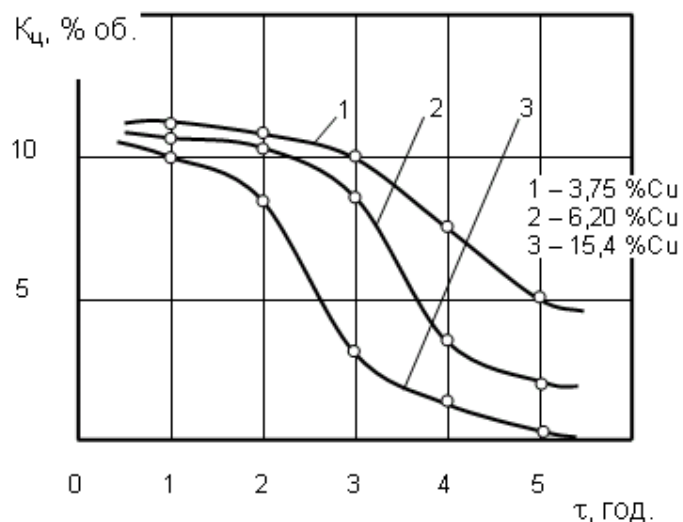


Рис. 4.1 – Залежність кількості первинного цементиту в структурі нормалізованих ЛКМ від часу та температури нормалізаційного відпалу.

Такі припущення підтверджуються даними локального мікрорентгеноаналізу, отриманні з допомогою мікроаналізатора РЭММА–102А. Встановлено, що кількість міді в евтектичному цементиті зростає до значень 1,5...2,0 % при вмісті міді в сплаві 12...15 мас.% цими ж дослідженнями встановлено, що присутність її в перлітних ділянках значно більша: досягає 7...8 % мас. Певна кількість міді концентрується, скоріше за все, на границях пластин евтектоїдного цементиту, що пояснює значну термодинамічну стійкість останнього при графітизації. Крім того, високий ступінь дисперсності евтектоїду, викликає зменшення інтенсивності дифузійних процесів відносно атомів міді. Як показують результати мікроаналізу використані в роботі режими нормалізаційного відпалу не приводять до змін вказаної концентрації міді в перліті.

Окремі результати точкового мікроаналізу вказують на аномальне підвищення концентрації міді в кристалах евтектичного карбіду. Це пов'язано з захватом електронним променем крапель високомідистої ε -фази, присутність яких виявляється мікроструктурно (рис. 4.2). Такі включення ε -фази спостерігаються, практично у всіх евтектичних ділянках структури виливків ЛКМ. Кількість їх підвищується при зростанні вмісту міді в чавунах. У виливках з вмістом міді більше 6...8 % мас. можуть зустрічатись прошарки ε -фази між плитами евтектичного карбіду.

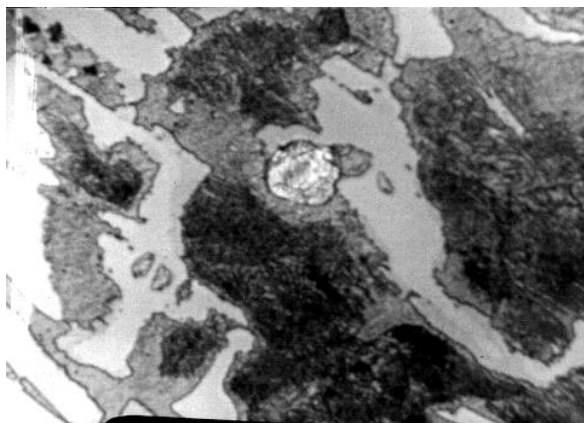


Рис.4.2 – Включення ε -фази в кристалах евтектичного карбіду. $\times 1000$.

Незважаючи на безпосередній контакт таких включень ε -фази з кристалами евтектичного цементиту нормалізаційний відпал мало впливає на їх форму та розміри. Це пов'язано з малою розчинністю міді в цементиті ледебуриту. Як показують результати кількісного металографічного аналізу помітних змін за кількістю ε -фази не відбувається (табл. 4.1). Зменшення кількості евтектичного карбіду при температурах нормалізаційного відпалу може викликати зменшення кількості ε -фази внаслідок збільшення частки аустеніту в металічній матриці ЛКМ. Більша здатність аустеніту до розчинення міді може приводити до поглинання дрібних крапель ε -фази, які існували в евтектичному цементиті, т.т. в місцях з незначною концентрацією міді. Витримка ЛКМ при температурах аустенізації сприяє зрівноваженню розподілення міді в металічній матриці. В той же час після охолодження в перліті нормалізованих чавунів концентрація міді зменшується до 5...6 % мас.

Нормалізаційний відпал мало впливає на форму різних типів включень високомідистої ε -фази. В той же час кількість дрібних краплевидних включень може зменшуватись внаслідок збільшення кількості перліту. При цьому на границях сфероїдних включень $\Gamma + \varepsilon$ можна спостерігати виділення міді (рис. 4.3). Ці виділення формуються по всій поверхні сферичного включення та не спотворюють його форму. Проходження цього процесу пов'язано з дифузією атомів міді та зрівноваженням концентрації міді в аустеніті. Внаслідок більшої термічної стійкості порівняно великих включень $\Gamma + \varepsilon$ при аустенізації відбувається поглинання цими включеннями більш дрібних за рахунок процесів дифузії. Дифузійний характер

цього явища підтверджується даними мікрорентгеноаналізу, які вказують на різницю за хімічними складом мідистих полів та ϵ -фази у включеннях $\Gamma + \epsilon$. Вміст заліза в мідистих виділеннях становить 2...2,5 мас.%, що приблизно в 2 рази менше ніж у включеннях, які виділилися при кристалізації.

Таблиця 4.1 – Дані кількісного металографічного аналізу ЛКМ після нормалізаційного відпалу

№№ плавов	Кількість фаз та структурних складових, %					
	Перліт	Ферит	Графіт	Сфероїд и $\Gamma + \epsilon$	Вільноструктурні включення ϵ -фази	Лікваці я ϵ -фази
1	86,5	8,2	4,8	—	0,5	—
2	85,6	7,6	5,1	0,9	0,8	—
3	81,0	7,0	5,8	5,2	1,3	—
4	81,1	6,6	4,7	6,1	1,2	—
5	76,4	8,0	5,6	8,0	2,0	—
6	75,7	7,9	5,5	8,4	2,5	—
7	77,2	7,2	5,0	7,9	2,7	—
8	77,2	6,4	4,9	8,0	2,6	0,9
9	77,2	6,0	4,4	7,4	2,8	2,2
10	77,0	6,1	4,0	7,0	2,9	3,0



Рис.4.3 – Структура сфероїда $\Gamma + \epsilon$ нормалізованого високомідистого чавуну $\text{Cu}=8,53\%$ мас. $\times 400$

Інтенсивність виділення мідистих полів по границі включень $\Gamma + \epsilon$ залежить від температури та часу аустенізації чавунів і спостерігається лише після 5...6 годин витримки при температурах 880...900 °С. Це пов'язано з насичення аустеніту міддю. При вищих температурах аустенізації концентрація міді в аустеніті вища, що підвищує

ймовірність виділення міді на готових включеннях $\Gamma + \epsilon$. Такий механізм набуває більшого розвитку під час евтектоїдного перетворення, коли в процесі $\gamma \rightarrow \alpha$ переходу здатність до розчинення міді металічної матриці ЛКМ значно зменшується.

Водночас значне насичення аустеніту міддю сприяє більшому його переохолодженню при перетворенні $\alpha \rightarrow \gamma$. В результаті цього евтектоїдна реакція буде проходити прискорено, що не приведе до суттєвого зменшення міді в перліті металічної матриці. Це також викликає утворення більш дрібнодисперсної евтектоїдної суміші в порівнянні з перлітними ділянками литого чавуну. Прискорений характер протікання перетворення $A \rightarrow P$ запобігає помітним змінам в морфології всіх типів включень ϵ -фази високомідистих чавунів.

В експериментах встановлено, що нормалізаційний відпал викликає фрагментацію вільноструктурних включень ϵ -фази. Це особливо характерно для затиснених включень високомідистої фази спотвореної форми (рис. 4.4), які при кристалізації зазнавали тиску з боку металічної матриці. Травленням поверхні таких включень, на відміну від литих сплавів, виявляються границі зерен. Виявлення полікристалічної структури свідчить про процеси релаксації напружень в спотворених включеннях ϵ -фази, які в литій структурі характеризувались полікристалічністю.

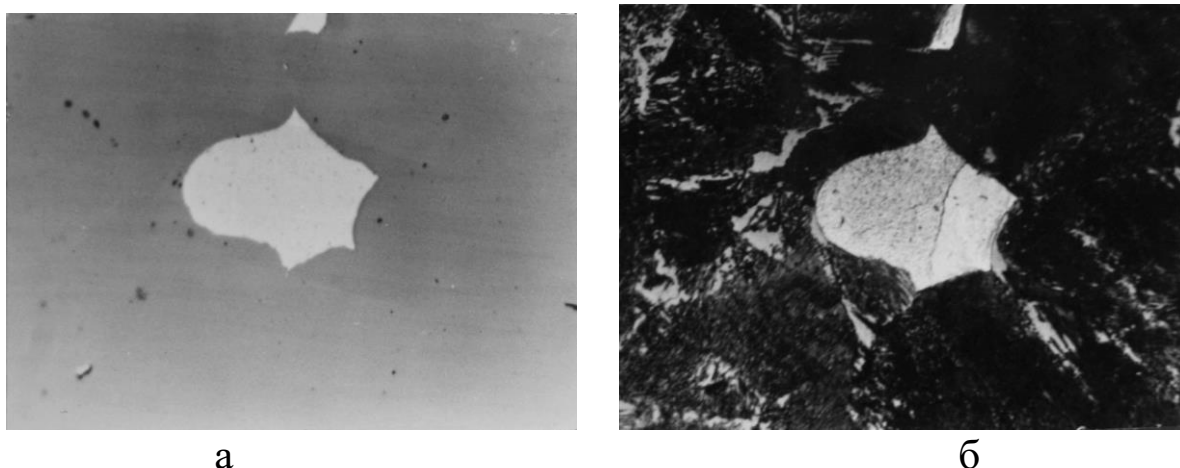
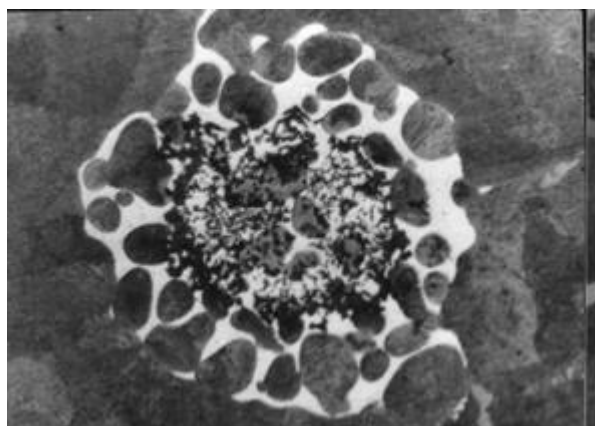


Рис. 4.4 – Типовий вигляд вільноструктурних включень ϵ -фази нормалізованих високомідистих чавунів (температура відпалу 880 °С, час витримки 4 години). $\times 1000$.
а – до травлення, б – після травлення реактивом Гарда.

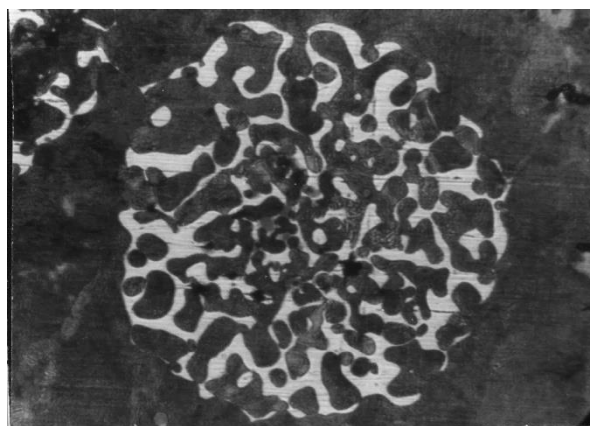
Значні зміни в морфології включень високомідистої ϵ -фази можуть спостерігатись при підвищенні температури аустенізації. В роботі проводили нагрів спеціальної серії зразків до температури 900...1000°C.

Структурні дослідження показали, що при високих температурах відбувається розтікання ϵ -фази по границях зерен аустеніту. Такий процес може бути пов'язаний як з більшою розчинною здатністю аустеніту, так і з можливістю локального розплавлення ϵ -фази, внаслідок наближення до температури плавлення. Явище розтікання з'являється вже при 900...910°C (рис. 4.5 а), а найбільший його прояв спостерігається при температурах $\approx 950^\circ\text{C}$ (рис. 4.5 б).

Слід відмітити, що в процесі розтікання ϵ -фази сфероїдів $\Gamma+\epsilon$ включення графіту, які є структурною складовою даного типу включень, поступово переходять в безпосередній контакт з аустенітом. Це пов'язано з розм'ягченням при високих температурах ϵ -фази як каркасу включення $\Gamma+\epsilon$. При цьому графітні мікрокристаліти набувають рухливості і можуть взагалі витіснитись ϵ -фазою на границю її контакту з аустенітом. Попадаючи в контакт з аустенітом дрібні графітні включення розчиняються в ньому, що обумовлено високими температурами аустенізації. Підвищена схильність до розчинення мікрокристалітів графіту в цих місцях пов'язана з існуванням в литих чавунах потовщеної перлітної оболонки навколо сфероїдів $\Gamma+\epsilon$. При аустенізації дані об'єми ЛКМ збіднені вуглецем, що стимулює процес розчинення графітної фази.



а



б

Рис. 4.5 – Розтікання ϵ -фази включень $\Gamma+\epsilon$

при перегріванні чавунів в процесі відпалу. $\times 400$.

а – температура відпалу 910°C, б – температура відпалу 980°C.

При охолодженні високомідистих чавунів зворотного процесу виділення графіту на границі “високомідиста фаза – аустеніт” не відбувається. Як правило розчинений в аустеніті вуглець прагне виділитись на великих термостабільних включеннях графіту, що існують в металічній матриці. Така ситуація приводить до формування вільноструктурних розрізнених включень ε -фази у вигляді пелюсток (див. рис. 4.5 б). Розглядаючи угруповання цих включень легко бачити, що розміщення пелюсток відповідає геометричному місцю розташування та формі початкового включення $\Gamma + \varepsilon$. Виключення можливості формування мікрокристалітів графіту у пелюстках ε -фази в процесі подібної термообробки підтверджує факт утворення сфероїдів $\Gamma + \varepsilon$ з рідкого стану чавунів.

Високі температури нагріву та тривалі витримки приводять до зміни хімічного складу пелюсток ε -фази, що формуються в місцях розташування колишніх сфероїдів $\Gamma + \varepsilon$. Як показують дані представленні на рис. 4.6 відбувається помітне зменшення вмісту кремнію в ε -фазі. Це може бути пов'язане з малим його вмістом в зернах ледебуриту литих ЛКМ. Слід відмітити, що тенденція до зменшення розчинення в пелюстках ε -фази властива і залізу. Тобто за хімічною природою пелюстки ε -фази, що утворюються на місці існування включень $\Gamma + \varepsilon$, наближаються до крапель ε -фази чи лікваційних включень. Дані зміни залежать від часу витримки зразків при високих температурах аустенізації.

Чисельні експерименти показують, що при звичайних температурах нормалізаційного відпалу чавунів явища розчинення включень $\Gamma + \varepsilon$ та розтікання високомідистої ε -фази не спостерігається, навіть при досить тривалому режимі аустенізації. Таким чином, при традиційних режимах нормалізації високомідистих чавунів первинна лита структура виливків повністю зберігається.

Дослідження впливу повного графітизуючого відпалу на морфологію та структуру включень ε -фази проводились з використанням двох режимів термообробки: графітизація нормалізованих зразків з нагрівом до субкритичного інтервалу $680 \dots 700^\circ\text{C}$; графітизація литих зразків з проведенням двох стадій відпалу аустенізацію з нагрівом до $880 \dots 900^\circ\text{C}$ та феритизація з охолодженням зразків разом з піччю до субкритичного інтервалу

680...700°C. Час витримки за цими режимами при температурі феритизації (680...700°) змінювали від 3 до 10 годин.

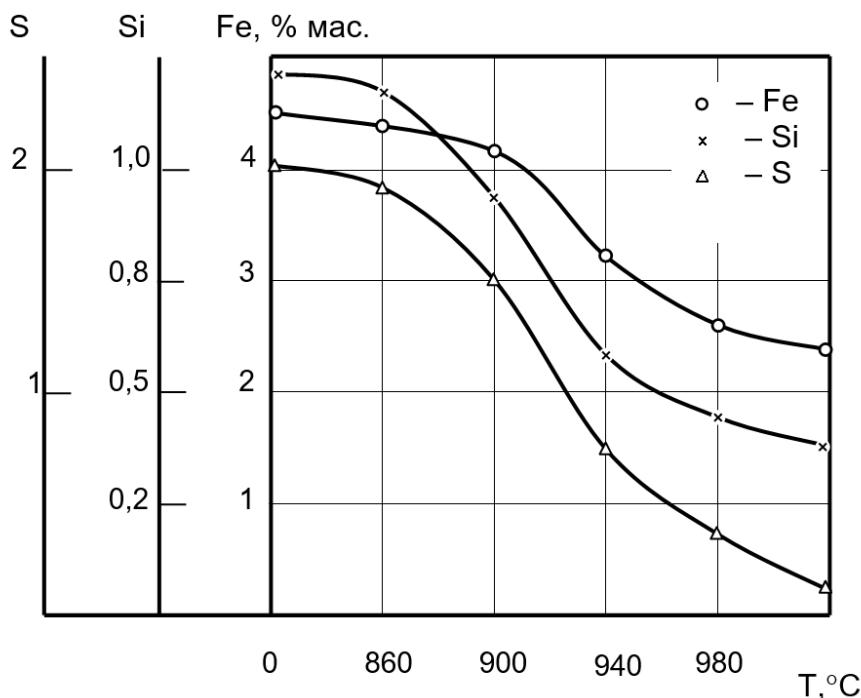


Рис. 4.6 – Зміна концентрації (μ) деяких хімічних елементів ЛКМ в ϵ -фазі сфероїдів $\Gamma+\epsilon$ при нормалізаційному відпалі. Представленні усередненні дані за січенням включення. Час витримки при відпалювання 4 години.

Виходячи з відомих експериментальних робіт [13, 21, 23] присутність міді навіть на рівні 1...2 %, сприяє стабілізації перлиту і суттєво гальмує проходження процесу феритизації структури металічної матриці чавунів. Для досліджуваних в роботі сплавів значна частина міді зосереджується в евтектоїдній суміші. При цьому в чавунах, які початково піддавались нормалізаційному відпалу мідь в перліті переважно зосереджена на границях цементиту та фериту. Великі концентрації міді при нормалізації чавунів приводять до охоплення атомами міді пластин цементиту практично по всій їх границі. Таким чином евтектоїдний цементит практично повністю відокремлений міддю від фериту, що значно гальмує феритизацію нормалізованих високомідистих чавунів з нагрівом лише до зони субкритичних температур. Ускладнення феритизації пов'язане також з більшою термодинамічною стабільністю евтектоїдного цементиту, внаслідок більшого розчинення в ньому міді.

Структурні дослідження нормалізованих зразків після відпалу феритизації показують, що навіть при 8 годинній витримці неможливо досягнути зникнення перліту в структурі чавунів. Причому, як видно з даних представлених на рис. 4.7 при підвищенні тривалості витримки швидкість розпаду евтектоїду зменшується. Найбільша швидкість процесу розпаду перліту характерна для перших 2...4 годин феритизуючого відпалу.

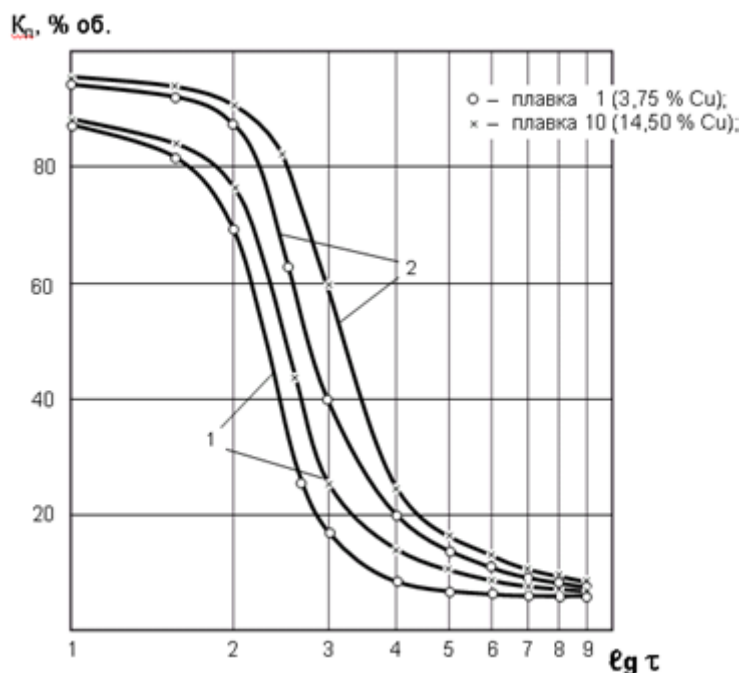


Рис. 4.7 – Кінетика розпаду евтектоїдного цементиту високомідистих чавунів:

- 1 – феритизація литих чавунів (880→680→20°C);
- 2 – феритизація нормалізованих чавунів (680→20°C).

Від вмісту міді в чавунах процес феритизації мало залежить, що видно з рис. 4.8. Однак при найвищих швидкостях процесу феритизації, для даних умов (680°C, витримка ≈ 3 год.), вплив міді найбільш помітний. З побудованих кривих видно, що мідь гальмує процес феритизації при її вмісті більше 10 % мас.

Феритизація литих чавуні проходить з більшою швидкістю в порівнянні з нормалізованими. Попередня аустенізація металічної матриці сприяє більшому розчиненню міді в аустеніті. При цьому неповне охолодження зразків після розпаду евтектичного карбіду виключає можливість інтенсивного виділення атомів міді по границям

евтектоїдного цементиту. В результаті процес його розчинення при такому режимі термообробки проходить швидше.

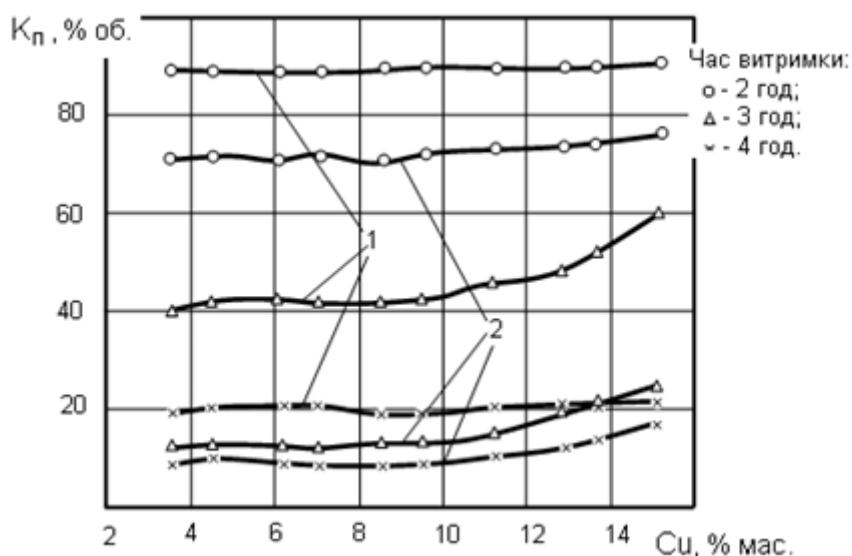


Рис. 4.8 – Залежність кількості перліту від вмісту міді в ЛКМ:

- 1 – феритизація литих чавунів (880→680→20°C);
- 2 – феритизація нормалізованих чавунів (680→20°C).

На рисунку 4.9 представлені типові структури зразків після феритизації нормалізованого високомідиного чавуну та литого з початковим процесом розпаду евтектичного цементиту під час аустенізації. Як видно кількість перліту в структурі чавунів, що зазнавали аустенізацію значно менша ніж в нормалізованих чавунах. Залишки перліту концентруються переважно навколо сфероїдів $\Gamma+\epsilon$. Більша стабільність перліту в даних місцях пов'язана з суттєвим насиченням цих ділянок міддю. Це відбувається внаслідок постійного процесу дифузії атомів міді до сфероїдних включень $\Gamma+\epsilon$, що підвищує термодинамічну стійкість в даних місцях евтектоїдного цементиту. Підвищенню стійкості останнього сприяє також більша концентрація навколо включень $\Gamma+\epsilon$ марганцю. За даними локального мікрорентгеноаналізу його кількість в даних місцях може становити 0,8...1,0 %.

Таким чином отримання практично повністю феритної структури металічної матриці високомідистих чавунів більш раціонально проводити з литого стану з нагрівом до температури аустенізації для

розпаду евтектичного цементиту. Даний режим дозволяє зменшити тривалість другої стадії графітизації чавунів – феритизацію.

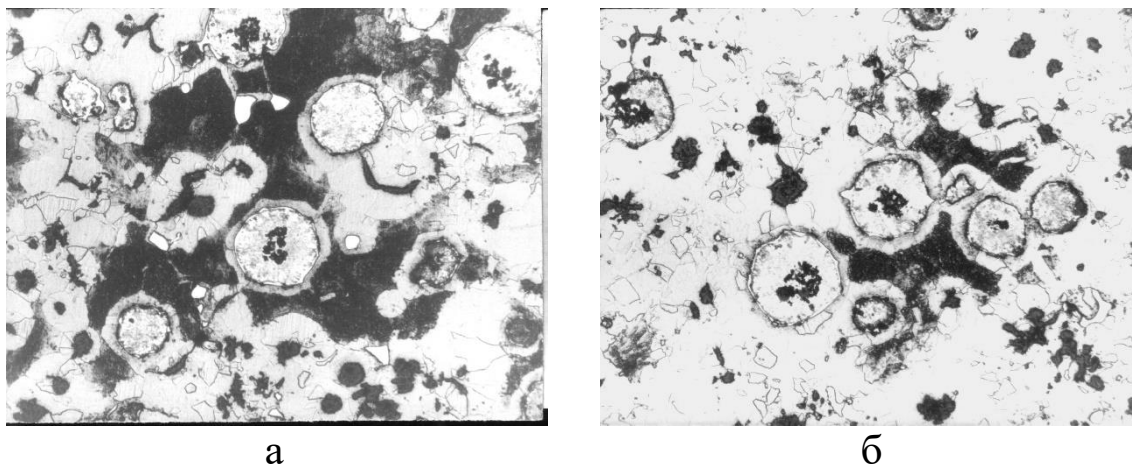


Рис. 4.9 – Структури високомідистого чавуну (8,53 % мас. Si) після феритизації: а – нормалізованого чавуну з нагрівом до 680...700°C і витримкою 4 год; б – литого чавуну з нагрівом до 880...900°C (витримка 3 год), охолодження до 680...700°C (витримка 4 год).

Суттєве зменшення кількості перліту в структурі ЛКМ приводить до збільшення загальної кількості ϵ -фази. Основною причиною цього є значне зменшення розчинюючої здатності металічної матриці ЛКМ: як відомо [23] розчинність міді в фериті обмежується значеннями 1,5...2,0 % мас.

Однак в залежності від вмісту міді в чавунах кількість включень ϵ -фази різної морфології змінюється не адекватно (рис. 4.10). Зокрема легко бачити, що при концентраціях міді більше 10,0 % мас. кількість включень ϵ -фази в феритних чавунах менше по відношенню до загального вмісту міді за даними хімічного аналізу. Таке явище особливо характерне у випадку переведення феритизації литих чавунів за режимом: 880→680→20°C.

Зменшення можливої чисельності включень ϵ -фази пов'язане з встановленим в експериментах явищем витиснення міді на поверхню зразка. В умовах значного насичення міддю металічної матриці ЛКМ надлишок міді дифундує за механізмом міграції вакансій на границі зерен фериту і далі атоми міді можуть витіснятись на поверхню зразка. При зовнішньому огляді відпалених зразків плавок 9 та 10 на їх поверхні помічені ділянки міді.

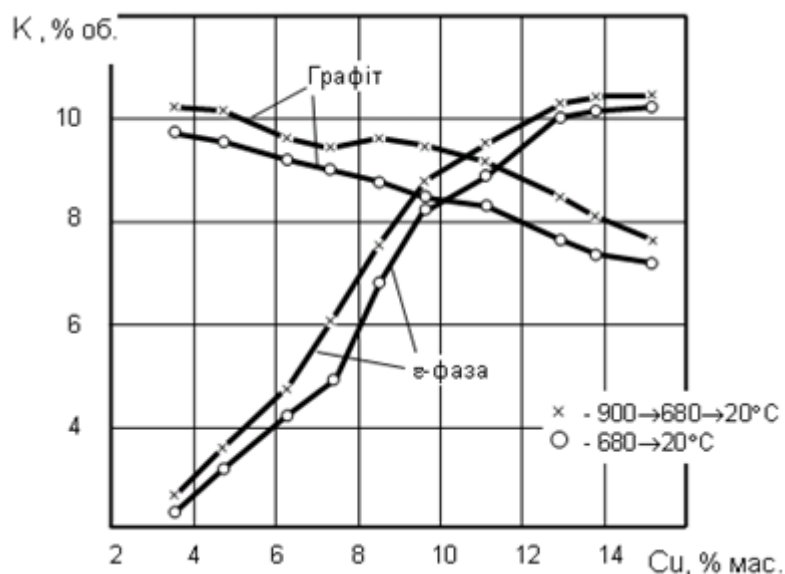


Рис. 4.10 – Залежність кількості ε-фази та вуглецю відпалу від концентрації міді та режиму феритизації.

Структурні дослідження показують, що суттєвого спотворення домінуючого типу ε-фази, а саме сфероїдів $\Gamma + \epsilon$ не відбувається. Повна графітизація чавунів приводить до незначного збільшення розмірів даного типу включень, що пов'язано з виділенням по контуру включення міді (рис. 4.11). На відміну від нормалізаційного відпалу виділення міді при феритизації є більш помітними та практично повністю охоплюють включення.

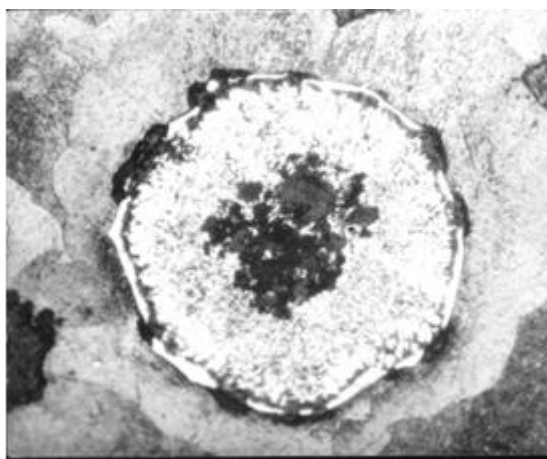


Рис. 4.11 – Типова структура сфероїдів $\Gamma + \epsilon$ у високомідистих чавунах після відпалу феритизації. $\times 400$.

Крім вказаного явища в досліджах спостерігали також інтенсивне виділення по границі сфероїда $\Gamma + \epsilon$ вуглецю відпалу. При цьому

кількість міді, що виділяється в цих же місцях, значно менша. З детального розгляду структури такого сфероїдного включення $\Gamma + \epsilon$ (рис. 4.12), чітко видно вторинні нашарування графітної фази по контуру первинної границі сфероїду, сформованого в литому стані. Спостереження показують, що дане явище є характерним лише для включень, в яких при кристалізації чавунів на границі з металічною матрицею формується значна частина графіту. При феритизації ці включення графіту відіграють роль готових центрів кристалізації вуглецю відпалу.

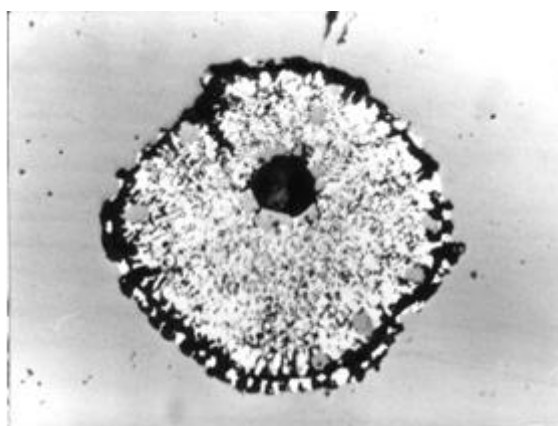


Рис. 4.12. Нашарування вуглецю відпалу та ϵ -фази по контуру включення $\Gamma + \epsilon$ при графітизації нормалізованих чавунів. $\times 400$.

Утворення графітного шару по контуру сфероїда $\Gamma + \epsilon$ не спостерігається при початковій аустенізації металічної матриці чавуну з нагрівом до температур $880 \dots 900^\circ\text{C}$. Аустенізація сприяє розчиненню графітних ділянок, контактуючих з аустенітом. Наступна феритизація, без повного охолодження зразків, приводить, в першу чергу, до формування мідистих полів навколо сфероїду $\Gamma + \epsilon$. Таким чином феритизацією литих чавунів можна повністю уникнути значного виділення графітної фази по контуру включення $\Gamma + \epsilon$ та зберегти переважно металічний контакт між ϵ -фазою та залізовуглецевою матрицею.

У випадку перегріву чавунів на стадії аустенізації, при розпаді первинного карбіду, процес розчинення ϵ -фази в металічній матриці може приводити до деградації сфероїдів $\Gamma + \epsilon$ з розтіканням міді по границям зерен аустеніту (рис. 4.13). Особливо це характерно для сплавів з середнім вмістом міді: $6,0 \dots 9,0\%$ мас. Механізм спотворення

включень $\Gamma + \epsilon$ в даному випадку є аналогічним до механізму розтікання міді при перегріві високомідистих чавунів в процесі нормалізації.

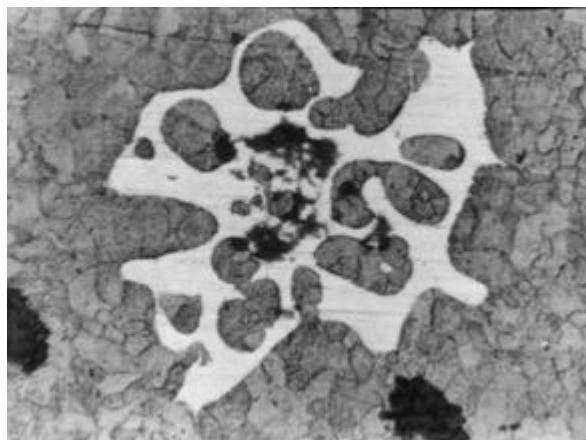


Рис. 4.13 – Деградація сфероїдів $\Gamma + \epsilon$ при перегріванні високомідистих чавунів при аустенізації $\text{Cu} = 8,53 \text{ \% мас.}$

Краплевидні включення ϵ -фази як морфологічний тип структури ЛКМ при феритизації не зазнають змін форми та розмірів (рис. 4.14). Розчинення збідненого на мідь евтектичного карбіду у випадку аустенізації приводить до формування в місцях існування карбіду ділянок аустеніту з малою концентрацією міді. В таких умовах краплі міді, що існували в евтектичних зернах чавуну можуть частково розчинятись чи зменшувати розміри. Встановлене ж в роботі явище збільшення кількості ϵ -фази у феритизованих чавунах пов'язане з виникненням нових включень ϵ -фази, які формуються саме в процесі утворення α -фази. Такі включення чітко розрізняються в структурі сплавів. На фоні зерен фериту виникають короткі мідисті прошарки, які при завершенні феритизації формуються у компактні включення (рис. 4.14). Морфологія таких включень підтверджує дифузійний характер їх виділення, який пов'язаний з переміщенням атомів міді переважно по границям зерен.

В чавунах з малим вмістом міді феритизація металічної матриці може приводити до нашарування ϵ -фази на графітних кристалах з утворенням тут дрібнодисперсних включень (рис. 4.15). Таке явище викликане незначною кількістю вільноструктурних термостабільних включень ϵ -фази, які б могли бути підкладкою для вторинних виділень міді.

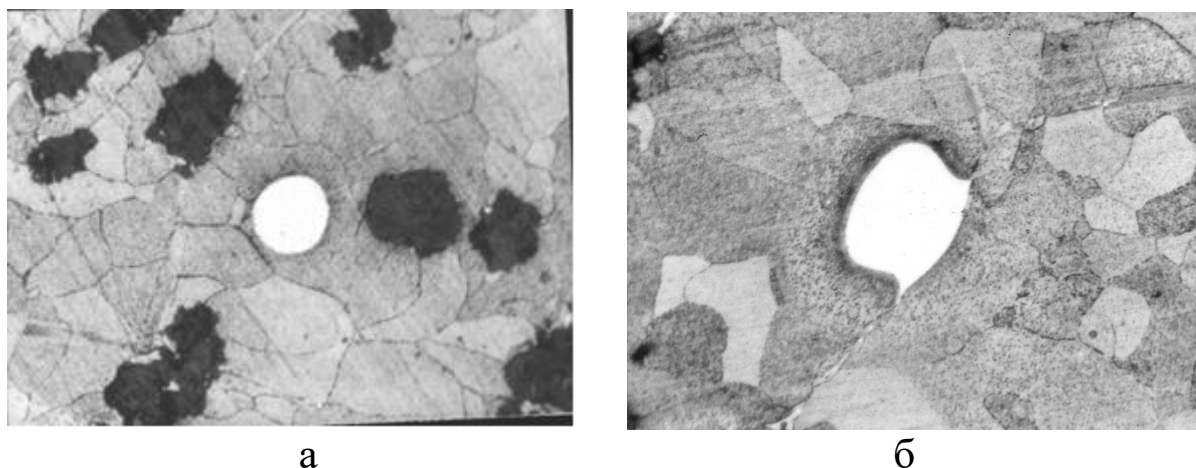


Рис. 4.14 – Типова форма первинних (а) та вторинних (б) виділень ϵ -фази при феритизації металічної матриці ЛКМ (кількість перліту <10 %). $\times 800$

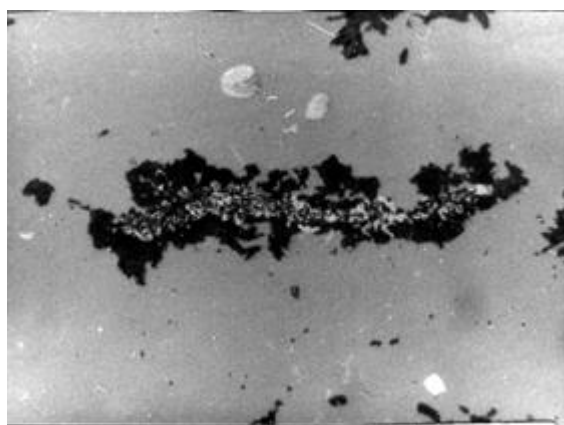


Рис. 4.15 – Виділення ϵ -фази у включеннях вуглецю відпалу. $\times 600$.

При травленні дрібних краплевидних включень ϵ -фази встановлено, що суттєвих змін їх структури не відбувається навіть при тривалих витримках в області субкритичних температур. Слідів полізернистої структури не виявлено (рис. 4.16) як в краплях ϵ -фази сформованих з литого стану, так і у вторинних виділеннях, що з'являються внаслідок зменшення розчинності міді у металічній матриці ЛКМ. В той же час при травленні включень ϵ -фази ліквідаційного походження в деяких випадках в їх структурі можна виявити явище фрагментації включень та появу окремих зерен (рис. 4.17). Даний випадок особливо характерний для включень спотвореної, розгалуженої форми, у яких в процесі кристалізації виникають значні внутрішні напруження. Появу границь фрагментів в цих включеннях, при відпалі чавунів, можна пов'язати з релаксацією

цих напружень шляхом утворення текстур відпалу, характерних для міді та її сплавів [90, 91].

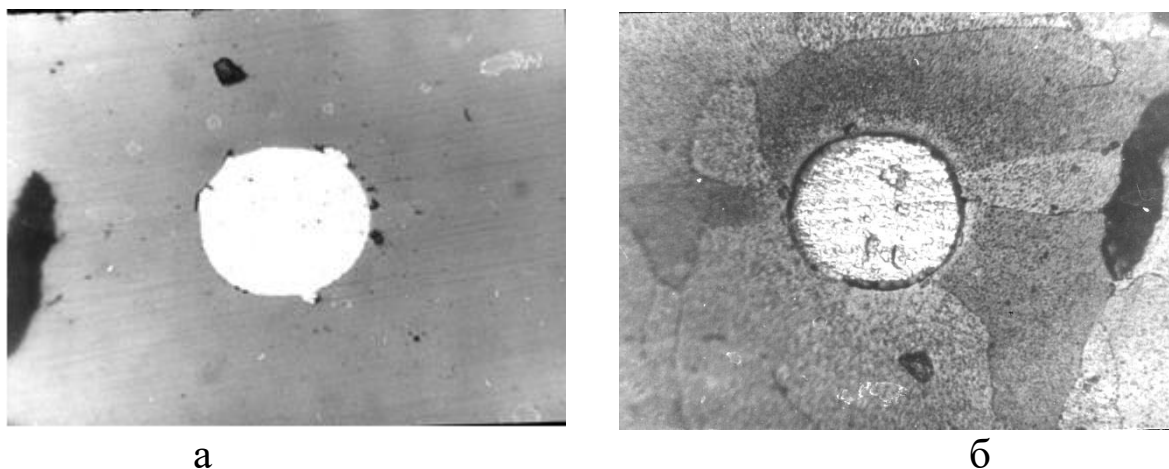


Рис. 4.16 – Краплі ε -фази ЛКМ після феритизації металічної матриці ($880 \rightarrow 700 \rightarrow 20^\circ\text{C}$).

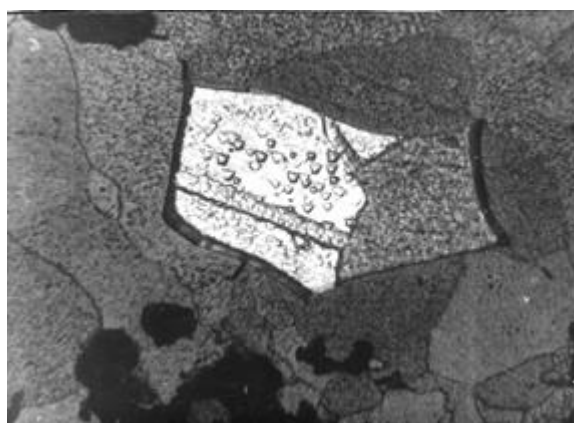


Рис. 4.17 – Фрагментація спотворених включень ε -фази ЛКМ після феритизації ($880 \rightarrow 700 \rightarrow 20^\circ\text{C}$).

Ефекту фрагментації сприяє також хімічна природа включень ε -фази ліквацийного походження. При кристалізації сплавів в дані включення ліквують різні елементи чавуну та домішки. В процесі відпалу відбувається перегрупування цих елементів з переважною їх орієнтацією на периферії включення ε -фази. Локальне підвищення їх концентрації веде до утворення чіткої границі, що незалежно ініціюється явищем полігонізації дислокаційних дефектів, яке пов'язане з текстуруванням ε -фази.

Як при нормалізаційному відпалі так і при відпалі феритизації відбувається зменшення кількості дефектів в кристалічній будові ε -фази. Спеціальним травленням структури різних типів включень

виявлені ямки травлення на їх поверхні. Найбільш чіткої картини можна досягнути на вільноструктурних включеннях ε -фази (рис.4.18). З представлених типових картин розподілення ямок травлення видно, що їх кількість менша у випадку феритизації. На це вказують також розрахунки з визначення енергії дислокацій [109]. Останню розраховували за групою зразків з визначенням кількості ямок травлення в декількох включеннях ε -фази з наступним усередненням отриманих результатів.



Рис. 4.18 – Ямки травлення у ліквацийному включенні ε -фази. $\times 1600$.

Енергія дислокаційних дефектів ε -фази в порівнянні з литим станом на декілька порядків зменшується при проведенні відпалу. Найменше її значення характерне феритним чавунам, які піддавались попередній аустенізації за режимом $880 \rightarrow 680 \rightarrow 20^\circ\text{C}$. Зменшення значення енергії дислокацій ε -фази у феритних чавунах пояснює її високу здатність до пластичної деформації в початковий період деформування, що було встановлено в попередніх роботах [12, 24].

4.2 Кінетика процесу проміжного перетворення литих сплавів

Практика термічної обробки свідчить про те, що найбільш сприятливе поєднання різних властивостей досягається на деталях із чавуну за умови отримання в їх структурі продуктів проміжного перетворення аустеніту [17, 18]. В останні роки сучасні уявлення про природу процесів, що протікають в проміжній області переохолоджених чавунів значно розширились. Тим не менше, відомості про вплив міді на це важливе перетворення в залізовуглецевих сплавах залишаються суперечливими. Хоча

підвищення прогартуваності дослідниками не заперечується. Суперечливість торкається впливу міді на можливість формування бейнітних структур у легованих міддю Fe-C сплавах.

Питання про особливості структури мідистих високоміцних чавунів сформованої в проміжній області практично мало вивчене. А відомості про формування структури в мідистих високоміцних чавунах з вмістом міді, що переважає межу розчинності в літературних джерелах відсутні.

Переслідуючи кінцеві цілі досліджень були поставлені спеціальні досліді щодо якісної оцінки кінетики процесу ізотермічного перетворення переохолодженого аустеніту при температурах ізотермічного гартування 350...450°C. Відомо, що постановка таких досліджень дозволяє судити більш чітко не тільки про кінетику проміжного перетворення, але і кінцеві структури, які виникають при цих режимах термічної обробки, що неможливо зробити використовуючи тільки СС-діаграми. Для цього були поставлені спеціальні дослідження магнітних характеристик, твердості на зразках мідистого чавуну (6,25 % мас., Cu) загартованих у воді до кімнатної температури із різних стадій перетворення при вибраних ізотермах 450 С, 350 С. Результати досліджень представлені на рис. 3.10 напівлогарифмічною кривою зміни кількості залишкового аустеніту і твердості від часу витримки в ізотермічній ванні.

Із аналізу термодіаграм помітно, що процес проміжного перетворення розвивається із різною швидкістю у часі. В початковий період процес розвивається прискорено далі гальмується, а кінцевим етапом розпаду переохолодженого аустеніту є його стабілізація. При цьому стабілізована частина аустеніту не чутлива до швидкості охолодження після завершення процесу. Цей ефект стабілізації підтверджується також результатами охолодження термічно загартованих зразків до температури -60°C. При цьому суттєвих змін в кількості аустеніту і твердості не спостерігалось.

Як видно з приведених на рисунку 4.19 термодіаграм охолодження до кімнатної температури фіксує структуру металевої основи, яка складається із двох фаз α та γ .

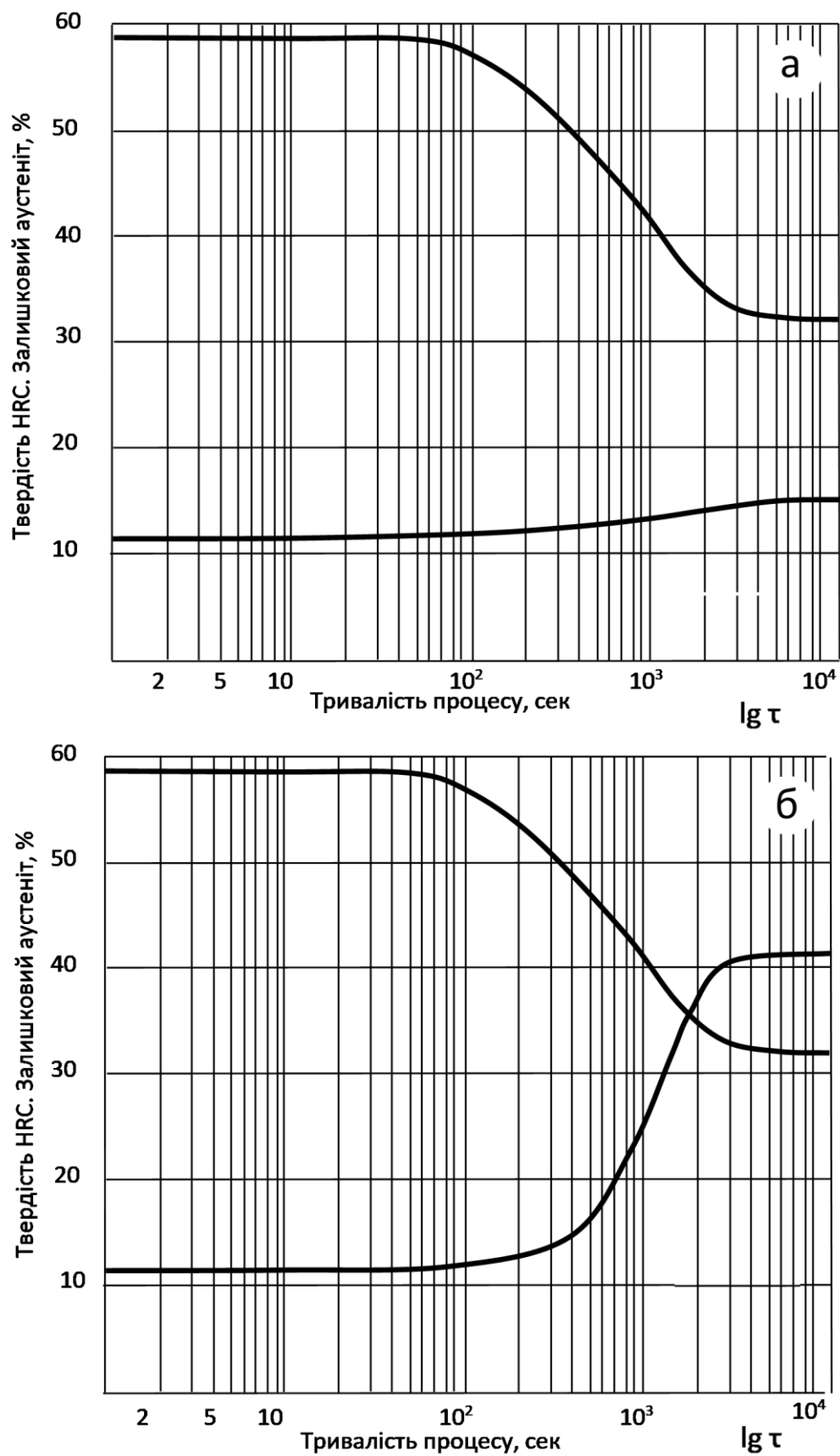


Рис. 4.19 – Вплив часу витримки на кількість залишкового аустеніту і твердість чавуну високоміцного чавуну з 6,23 %мас., Si при температурі аустенізації $860\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$: а- $t_{i3}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, б- $t_{i3}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$

При ізотермі 450 °С перетворення частково відновлюється без його повного завершення. Тобто, частина аустеніту при охолодженні перетворюється в перлітні структури.

Із співставлення даних отриманих в цій частині досліджень слід відмітити, що найбільш важливою ділянкою кінетичної кривої процесу проміжного перетворення є його завершальна частина, зв'язана з ефектом стабілізації залишкового аустеніту без поновлення перетворення.

З літературних джерел [127-129], відомо, що високими фізико-механічними властивостями і серед них зносостійкістю характеризуються чавуни, металева матриця яких містить значну кількість стабілізованого аустеніту (до 50 % мас.). Тому цікавим в даному випадку є формування проміжних структур в діапазоні температур ізотермічного гартування 350...450 °С. Оскільки при цих температурах ізотермічного загартування 350 °С спостерігається повне затухання проміжного перетворення ще на стадії розпаду аустеніту. А температура ізотермічного гартування 500 °С не забезпечує в структурі металічної матриці стабілізації γ -фази. В зв'язку з чим діапазон температур проміжного перетворення вибрали 350, 400, 450 °С.

4.3 Вплив ізотермічного гартування на мікроструктуру сплавів

Для уніфікації мікроструктури сплави проходили попередню термічну обробку, а саме нормалізацію від температури 860±5°C та ізотермічне гартування згідно з режимом, який вважається оптимальним для отримання верхнього бейніту у сірих чавунах [130]. Використовували наступну схему ізотермічного гартування:

- аустенізація при 860±5°C;
- гартування при температурах ізотермічного гартування 450, 400, і 350 °С з витримуванням впродовж 2,5 год;
- наступне охолодження на повітрі.

Після ізотермічного гартування високомідиста ϵ -фаза не змінює свою кулясту форму з графітним кристалітом в середині, і рівномірно розташовується в об'ємі вилівка (рис 4.20). Закономірність такої будови ϵ -фази у вигляді мідистої оболонки навколо графітного кристаліту підтверджено багаторазовим шліфуванням та поліруванням поверхні шліфа з аналізом отриманих зображень.

Встановлено, також що після проведеного режиму термічної обробки сфероїди $\Gamma + \epsilon$ не зазнають змін у відношенні до структури “нижнього” бейніту, зберігаючи компактну форму і розміри, які змінюються з $\varnothing 100 \text{ мкм} \leq$ при 6,25 % мас., Cu до $\varnothing 220 \text{ мкм} \leq$ при 8,53 % мас., Cu (див. рис. 4.20, а). Відмічено незначне зниження мікротвердості ϵ -фази таких включень на 30...40 МПа, що ймовірно пов’язано з процесом врівноваження структури мідистої складової при ізотермічній витримці. Для “ ϵ - фази” цей показник складає $H_{\mu,1} = 1380 \dots 1570 \text{ МПа}$, для “лікватів” $H_{\mu,1} = 760 \dots 1190 \text{ МПа}$. Проте, є зміни в формуванні морфології цих складових незначні. Спостерігається зникнення мідистого нашаруванням «золотистого» кольору товщиною до 5 мкм, присутнього на границі включення з металевою матрицею в литих чавунах з перлітною матрицею. Таке явище характерне чавунам із структурою всіх типів бейніту отриманою при вибраному діапазоні температур ізотермічного гартування.

Погоджуємось з думкою [131] про те, що повне зникнення мідистого нашарування ϵ -фази пов’язане з перебігом дифузійних процесів в чавунах за умов нагріву до температур аустенітного стану та ізотермічної витримки. Наслідком таких процесів є розчинення міді в бейнітній матриці. Як відомо [7, 11] бейнітне перетворення забезпечує формування в структурі залізовуглецевої матриці значної кількості залишкового аустеніту, в зв’язку з чим більша кількість міді залишається зафіксована в твердому розчині аустеніту.

З аналізу морфології бейнітних агрегатів, сформованих при температурі ізотермічного гартування 350 °С, встановлено, що отримана структура відноситься до «нижнього» типу бейніту і характеризується голчастою, подібною мартенситу будовою, що співпадає з висновками роботи [127]. Вміст міді у вибраному для досліджень концентраційному діапазоні (6,2...8,53 мас.%) не вносить суттєвого впливу в морфологію «нижнього» бейніту. Голчастоподібна морфологія бейніту сформованого при температурі ізотермічного перетворення 350 °С складається з пакету тонких, напрямлених пластин α -фази, які ростуть в вздовж визначених площин аустеніту і розділені тонкими проміжками аустеніту (рис. 4.21, а). Голчаста α -фаза заклинює ділянки аустеніту.

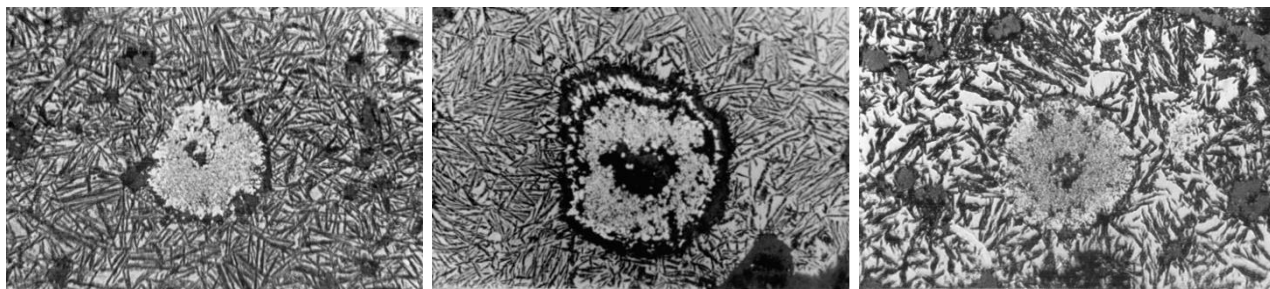


Рис. 4.20 – Мікроструктура ізотермічно загартованого високоміцного чавуну з характерним включенням мідистої фази (8,53% мас., Cu):
а – $t_{iz}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $t_{iz}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – $t_{iz}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Підвищення температури ізотермічного гартування до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ забезпечує формування структури «верхнього» бейніту, дещо змінюючи морфологію бейнітних агрегатів (рис. 4.21, б). Бейніт має яскраво виражену лінзоподібну морфологію. Вершини голчатої фази набувають більш округлої (тупішої форми), а пакети α -фази потовщуються

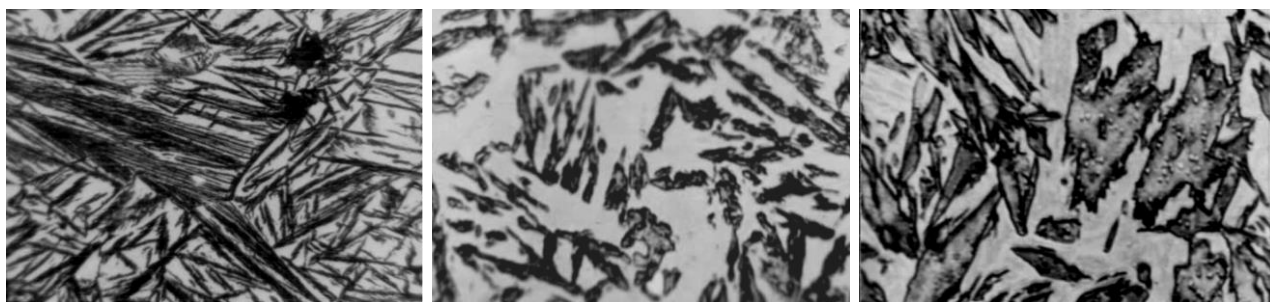


Рис. 4.21 – Структура бейніту мідистих чавунів (Cu – 6...12 мас.%):
а – $t_{iz}=350^{\circ}\text{C}$; б – $t_{iz}=400^{\circ}\text{C}$; в – $t_{iz}=450^{\circ}\text{C}$. $\times 1200$.

За допомогою мікроаналізатора встановлено, що структура «верхнього» та «нижнього» бейніту одержаного при вибраних температурах ізотермічного перетворення складається із α/γ -фаз (табл. 4.2). Морфологічні особливості аустеніту (γ -фази) в бейніті дослідних чавунів мало залежать від вмісту міді в твердому розчині і визначається, головним чином, температурою ізотермічного гартування.

Співставлення результатів металографічного аналізу з даними дилатометричних досліджень дозволяє зробити висновок, що при температурі ізотермічного перетворення $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ структура залізної матриці складається 50 % α - і 50 % γ -фаз. Температура ізотермічного перетворення $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідає переходу від «нижнього» до «верхнього» бейніту. На користь цього свідчить також зміна

морфології бейніту і різке зменшення кількості залишкового аустеніту в структурі після ізотермічного перетворення при 400 °С.

Таблиця 4.2 – Визначення кількості стабілізованого аустеніту у мідистому високоміцному чавуні із структурою нижнього бейніту

Температура ізотермічного гартування, °С	№ плавков	Вміст Cu, % мас.	Характеристика структури	
			Стабілізована кількість γ -фази, %	Мікроструктура
350	1,2	6,25	46	бейніт ($\alpha + \gamma$)
	1,3	7,23	49,6	
	1,4	8,53	51,6	
400	1,2	6,25	32,0	бейніт ($\alpha + \gamma$)
	1,3	7,23	32,7	
	1,4	8,53	32,9	
450	1,2	6,25	15,4	бейніт ($\alpha + \gamma$) + +тростит

З підвищенням температури ізотермічного 450 °С перетворення формується структура матриці «верхнього» бейніту з яскраво вираженою подібною «пір'ю» α -фазою (див. рис. 4.21, в). Периферійна частина бейнітної α -фази травиться сильніше ніж її серцевина. Це говорить про формування карбідної фази на границях α/γ -фаз, що не суперечить літературним даним [127, 128]. Кількість стабілізованої γ -фази суттєво зменшується при підвищенні температури ізотермічного гартування до 450 °С (див. Таблиця 3.4). У порівнянні з її вмістом в мікроструктурі матеріалів, загартованих при більш низьких температурах.

Бейнітна структура сформована при температурах ізотермічного перетворення 350 °С і 400 °С характеризується суцільністю, і незмінністю по всьому перетину матриці, тоді як при температурі ізотермічного перетворення 450 °С структура бейнітної складової неоднорідна (рис. 4.22). Навколо ϵ -фази присутні ділянки бейнітної структури, які погано травляться, і містять значну кількість неперетвореного аустеніту. Наявність таких ділянок, ймовірно, пов'язана з неоднорідністю розподілу міді, яка гальмує перебіг

бейнітної реакції, і, як наслідок, підвищеним вмістом вуглецю в них. Насиченість цих ділянок міддю призводить до стабілізації значної кількості аустеніту в об'ємах навколо мідистих включень. В об'ємах аустеніту віддалених від мідистих включень формується троститно-бейнітна структура, яка травиться значно сильніше. Помічено, що такі ділянки концентруються переважно навколо графітних кристалітів не оточених мідистою оболонкою. Така ситуація нами пов'язується з підвищеним вмістом кремнію, і пониженим вмістом вуглецю в цих об'ємах, що, в свою чергу, сприяє суттєвій активізації бейнітної реакції.



Рис. 4.22 – Типова структура бейніту для сплавів
Cu – 6...12 мас.%, $t_{iz}=450^{\circ}\text{C}$. Травл. $\times 100$

За металографічними дослідженнями мікроструктур чавунів з вмістом нижнього бейніту встановлено наявність вторинної ε -бронзи у вигляді точкових вкраплень ($\varnothing 1\text{мкм} \leq$) на периферійних ділянках α -фази (рис. 4.23).

Це пов'язано із зміною розчинності міді у α -фазі при температурі ізотермічного гартування 350°C , навіть з незначним її вмістом в цій структурній складовій. У процесі кристалізації бейнітних α -пластин, атоми міді виштовхуються у навколишній аустенітний простір, однак перенасичення міддю останнього блокує на межі розділу α/γ -фаз їх подальший рух і призводить до утворення точкових вкраплень ε -фази. Така ситуація сприяє штучному підвищенню степеня гетерогенності системи.



Рис. 4.23 – Мікроструктура нижнього бейніту з характерними точковими вкрапленнями ε -фази для сплавів $\text{Cu} > 6$ мас.%, $t_{\text{із.}} = 350$ °C. $\times 1000$

Сканування поверхні на рентгенівському мікроаналізаторі в характеристичному мідному K_{α} -випромінюванні показало наявність яскраво вираженої неоднорідності в розподілі міді між фазами в бейнітній структурі (рис. 4.24). Виходячи з кривих інтенсивності K_{α} -випромінювання можна сказати, що більша частина міді вміщуються в об'ємах зайнятих γ -фазою, і в об'ємах навколо графітних кристалітів.

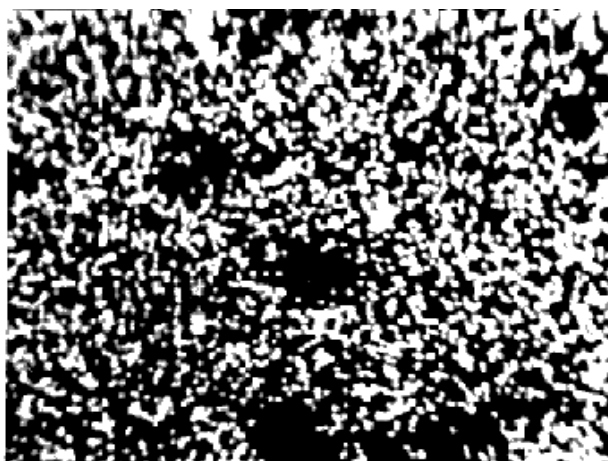


Рис. 4.24 – Контраст ділянки мікроструктури бейнітного мідистого високоміцного чавуну ($860^{\circ}\text{C} \rightarrow 350^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$) у K_{α} -випромінюванні

Використовуючи дані і результати кількісної металографії, вміст міді в стабілізованому аустеніті бейнітного мідистого високоміцного чавуну ($860^{\circ}\text{C} \rightarrow 350^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$) з 8.53 % мас., Cu складає ≈ 7.0 % мас. (рис. 4.25). Приблизно така кількість міді (6,23 % мас.) у твердому

розчині металевої матриці сірих чавунів встановлена при точковій і лінійній оцінці її розподілення, за допомогою рентгенівського мікроаналізатора. Вміст міді в стабілізованому аустеніті складає $\approx 7\%$ мас., це суттєво відрізняє його від відомих бейнітних структур в Fe–X–C сплавах.

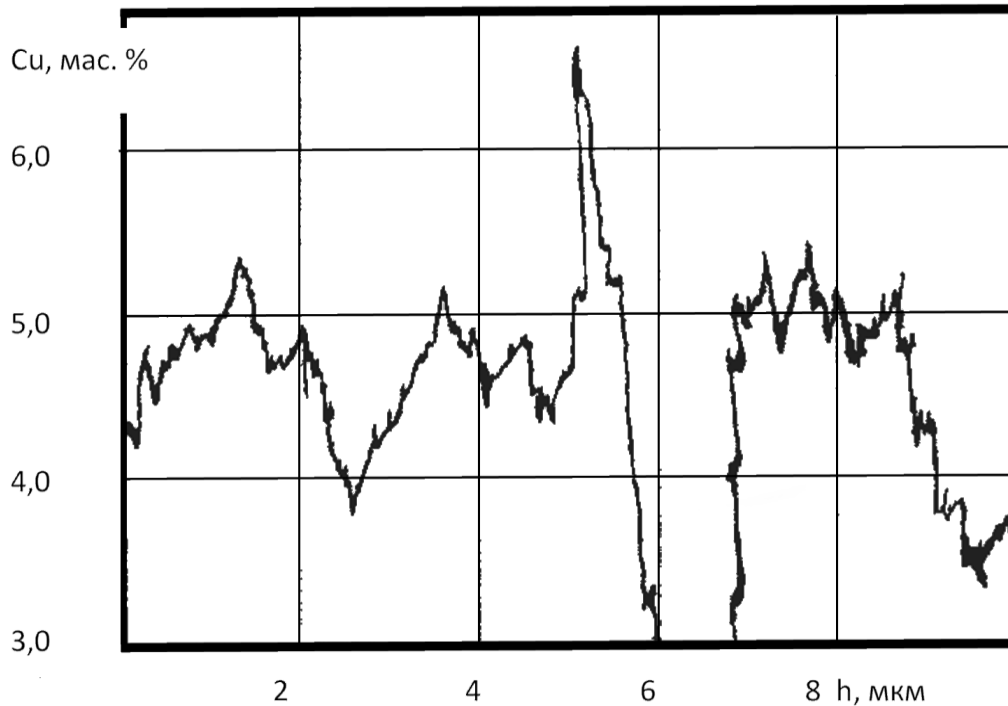


Рис. 4.25 – Мікророзподіл міді в бейнітній структурі мідистого високоміцного чавуну (криві інтенсивності K_{α} -випромінювання)

Результати кількісного аналізу, мідистих високоміцних чавунів після ізотермічного гартування приведені у.

Кількісним аналізом (табл. 4.3) встановлено, що в мікроструктурі дослідних сплавів після вибраних режимів ізотермічного гартування кількість графітної фази залишається сталою. Потрібно відмітити, що не прослідковується залежність кількісного вмісту даної високовуглецевої фази від вмісту міді в складі дослідних чавунів. Зберігається залежність кількісного вмісту ϵ -фази від вмісту міді в складі чавуну. Спостерігається також загальна тенденція до незначного зменшення об'ємного вмісту високоміцної ϵ -фази, що пов'язано з високою розчинністю міді (до 7% мас.) стабілізований γ -фазі бейнітної структури.

Таблиця 4.3 – Результати кількісного аналізу структури після ізотермічного гартування

Темпер. ізотерм. гартування, °С	№ плавок	Об'ємний вміст структурних складових, % об.					
		бейніт	троостит	графіт	ε-фаза	ε-фаза, лікват	Сумарний вміст антифрикційних фаз, Гр.+ε-фаза+ лікват
450	1.2	64,31	29,77	4,31	1,16	0,45	5,92
	1.3	74,00	17,67	5,36	4,15	0,82	10,33
	1.4	79,30	6,71	4,46	5,81	1,72	11,99
400	1.2	93,76	-	4,64	1,2	0,40	6,24
	1.3	91,7	-	5,35	4,10	0,85	10,30
	1.4	85,69	-	4,86	5,70	1,75	12,31
350	1.2	94,43	-	4,19	1,08	0,30	5,57
	1.3	91,99	-	5,41	4,90	0,70	10,01
	1.4	86,18	-	4,98	5,59	1,25	12,82

Така ситуація сприяє підвищенню ступеня гетерогенності дослідних чавунів за рахунок сумарного збільшення антифрикційних фаз Гр.+ ε-фаза+ лікват.

4.4 Аналіз бейнітних мідистих структур

Рентгеноструктурний аналіз дозволив виявити ряд суттєвих особливостей формування структури високоміцного мідистого чавуну із вмістом міді понад 6,0 мас.% після ізотермічного гартування.

З дифрактограм зразків (рис. 4. 26), які піддавались ізотермічному гартуванню в бейнітній зоні при температурі 350 °С, і витримці впродовж 120 хв, встановлено наявність двох дифракційних максимумів, які відповідають лінії (111) γ та (110) α . Це свідчить про наявність у структурі матриці аустеніту та бейнітного фериту, легованих вуглецем внаслідок $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення. Цей встановлений експериментальний факт добре корелює з результатами металографічних досліджень, представленими в роботі [132], в якій автор моделює кінетику бейнітного перетворення у низько вуглецевих сталях.

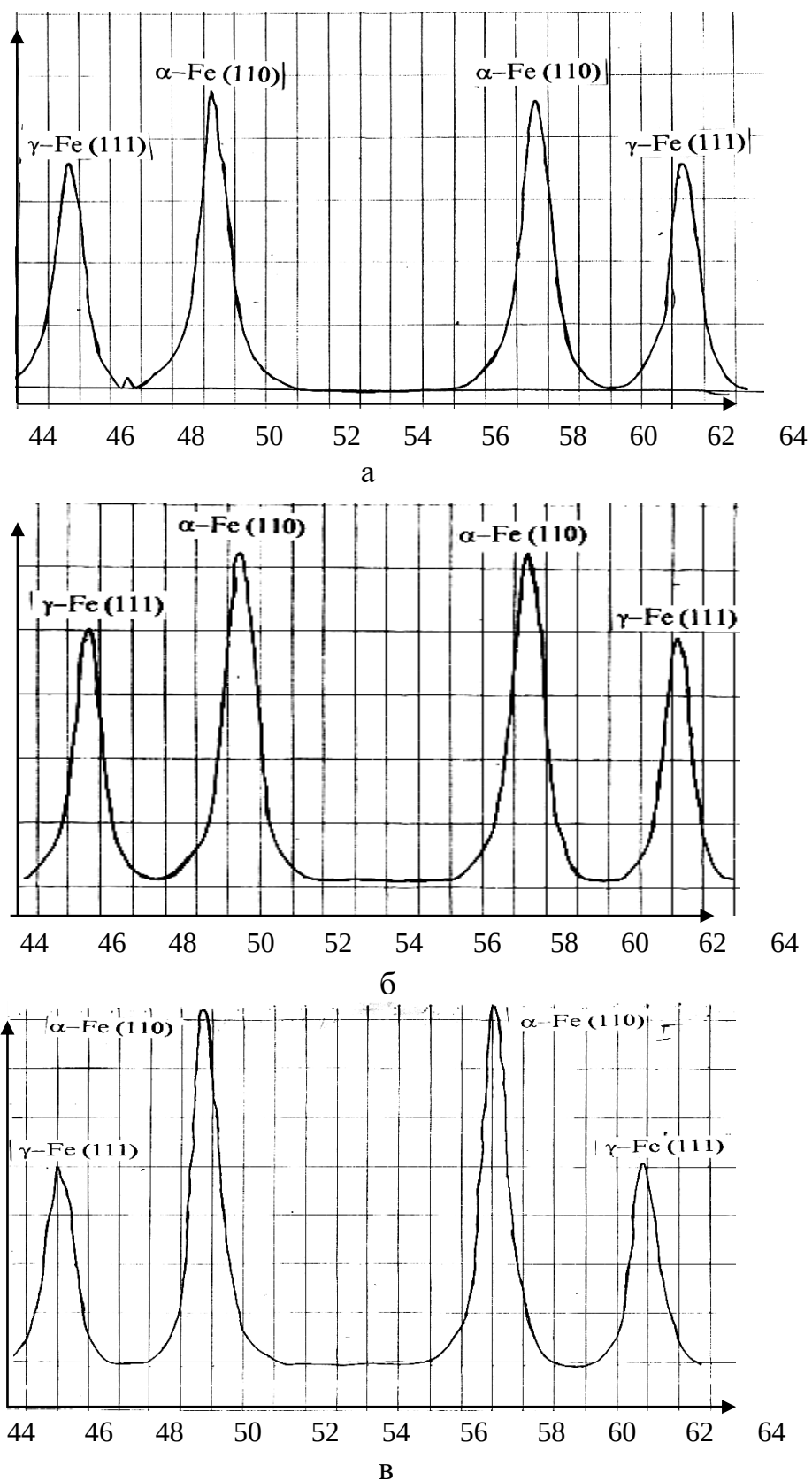


Рис. 4.26 – Дифрактограма високомідистих чавунів зі структурою нижнього бейніту. ($t_{iz}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$).

а – 6,2 % мас., Cu, б – 7,2 % мас., Cu, в – 8,53 % мас., Cu

Аустеніт знаходиться між субкомірками α -бейніту і у вигляді прошарків між голкоподібними пластинами феритного бейніту. Як було показано раніше, такий стабілізований аустеніт збагачений міддю.

Слід відмітити, що після ізотермічного гартування перекриття ліній (111) γ та (110) α не спостерігається, це пов'язується з перебігом релаксаційних процесів за рахунок розсіяння енергії, а також формуванням бейнітної структури в якій відсутній аустеніт не порушений перетворенням в структурі матриці.

Аналіз профіля дифрактограм після ізотермічного гартування при температурі 350°C виявляє в цілому подібну картину для всіх зразків у вибраному концентраційному діапазоні міді (6,2...8,53 мас.%). Зміна вмісту міді у вибраному концентраційному діапазоні не відображається на картині дифрактограм в зв'язку з максимальною насиченістю фаз аустеніту і бейнітного фериту вже 6,2 % мас., Cu.

Підвищення температури ізотермічного гартування до 450 °C не призводить до зміни дифракційної картини дослідних чавунів (рис. 4.27) виявляє в цілому подібну дифракційну картину характерну для 350 °C. Потрібно відмітити, відсутність перекриття ліній (111) γ та (110) α . Це свідчить про більш високу швидкість перебігу релаксаційних процесів за рахунок розсіювання енергії внаслідок:

- ізотермічного подолання бар'єрів зародження;
- локального перегріву біля границі $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення, внаслідок збудження власних коливань ґратки пружними хвилями, що генеруються при переміщенні когерентної границі, які є джерелами скритої теплоти перетворення;
- дифузійного перерозподілу вуглецю, що відбувається при перебігу перетворення.

Можна допустити, що підвищення температури ізотермічного гартування викликає посилення дисипації енергії за рахунок перших двох перерахованих факторів, внаслідок росту роботи утворення критичного зародку і зниження енергії активації дифузії вуглецю. Однак, кількісний вклад кожного з приведених факторів потребує проведення спеціального теоретичного аналізу, який виходить за рамки даних досліджень.

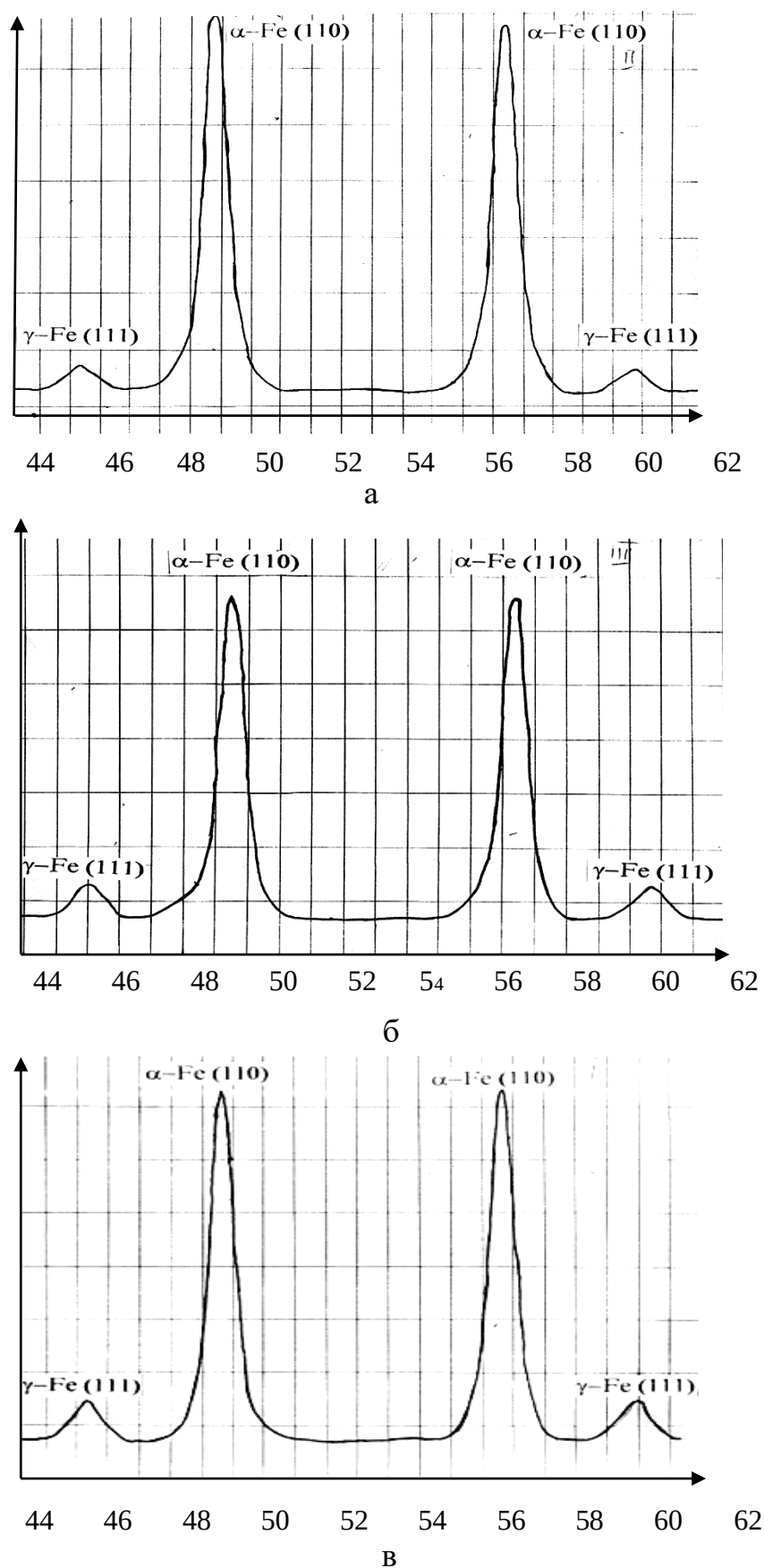


Рис. 4.27 – Дифрактограми високомідистих чавунів зі структурою верхнього бейніту. ($t_{iz} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$).
 а – 6,2 % мас., Си, б – 7,2 % мас., Си, в – 8,53 % мас., Си

4.5 Висновки заключення

Встановлено, що для високомідистих чавунів можливе проведення всього комплексу термічної обробки. Процес відпалу та гартування супроводжуються незначними змінами ступеня диференціації структури ЛКМ за рахунок зміни розчинності міді в залізовуглецевих фазах та кількісного співвідношення останніх.

Великі добавки міді по різному впливають на процес відпалу чавунів. Показано, що підвищення вмісту міді сприяє розпаду евтектичного цементиту, що спрощує технологію отримання високомідистого чавуну з перлітною металічною матрицею. Водночас присутність міді в евтектоїдній суміші гальмує її розпад при повному графітизуючому відпалі. При цьому встановлено, що суміщення першої та другої стадій графітизації для отриманих ЛКМ з ізотермічною витримкою при субкритичних температурах прискорює процес розпаду перліту. Це спрощує технологію отримання високомідистих чавунів з перлітною структурою металічної матриці.

Як нормалізаційний так і повний феритизуючий відпал при звичайних температурах аустенізації не змінюють сферичної форми сфероїдних включень $\Gamma + \epsilon$. Підвищення температури аустенізації вище 900°C приводить до розтікання ϵ -фази у складі сфероїдів $\Gamma + \epsilon$ по границям зерен аустеніту.

Збільшити ступінь гетерогенності структури ЛКМ можна при використанні відпалу феритизації, коли переважне формування α -фази в металічній матриці ЛКМ значно зменшує розчинність в ній міді. Підвищення ступеня неоднорідності системи пов'язано не лише з появою нових включень ϵ -фази дифузійного походження, а і з ростом кількості графітної фази.

Встановлено, що при відпалі високомідистих чавунів у вільноструктурних включеннях ϵ -фази, що затиснені металічною матрицею, може розвиватись ефект фрагментації їх структури, причиною якого є релаксація напружень. Дане явище вказує на монокристалічну будову вільноструктурних включень ϵ -фази.

Легування міддю сприяє підвищенню твердості мартенситу загартованих високомідистих чавунів. З ростом вмісту міді мікротвердість ($H_{\mu}^{10,01}$) мартенситу поступово підвищується до значень 9500 МПа . Це сприяє підвищенню твердості металічної

матриці ЛКМ та їх зносостійкості. Проте, в дослідях виявлено, що загальна твердість загартованих високомідистих чавунів суттєво залежить від кількості включень ϵ -фази. Зокрема, при вмісті міді більше 12 % твердість чавунів менша ніж для сплавів з концентрацією міді 6...10 %.

При розвитку пластичного течіння в об'ємі ЛКМ зміна морфології включень ϵ -фази пов'язана з їх видовженням за напрямком деформації. Встановлено, що явище фрагментації включень ϵ -фази в даному випадку є найбільш вираженим. При цьому ϵ -фаза може виступати ефективним джерелом дисипації механічної енергії та відповідно складовою, що здатна підвищити ресурс пластичності чавунів. Структурно доведена можливість ефективного зміцнення ϵ -фази за механізмом генерації дислокацій джерелами Франка-Ріда. Останнім пояснюється мала ступінь спотворення сфероїдів $\Gamma+\epsilon$ при досягненні значних величин деформації.

5 Обґрунтування процесів формування гетерофазної структури мідистих чавунів

Застосування чавунів в сучасній промисловості часто дозволяє вигідно вирішити одну з давніх проблем машинобудування, пов'язану з підвищенням зносостійкості деталей машин. При цьому в матеріалознавстві чавунів актуальним залишається завдання підвищення ступеня гетерогенності їх структури як можливого шляху покращення триботехнічних характеристик [41,50,57,132]. В цьому відношенні беруть до уваги відомий принцип Шарпі-Бочвара, яким пояснюється висока стабільність матеріалів в умовах тертя ковзання.

В останні роки в деяких роботах теоретичного та прикладного характеру цей принцип розглядається не лише з традиційних позицій як спосіб пояснення зносостійкості неоднорідного матеріалу з присутністю твердих механічних частинок. Основну його ідею застосовують також і для опису механізму формування трибовластивостей матеріалів, гетерогенність яких пов'язана з наявністю включень порівняно невисокої твердості. Домінуючою умовою тут є факт існування типової гетерогенної структури композиту, причому перевага надається сумішам з чітко вираженими відмінностями присутніх складових за основними механічними параметрами: твердість, міцність, пластичність, в'язкість.

На властивості гетерогенних матеріалів, в тому ж числі і зносостійкість, проявляють суттєвий вплив характер розподілення складових структури ЛКМ їх форма виділення, а також власна будова кожної складової. З цих позицій, виконання умови підвищення ступеня гетерогенності структури звичайних промислових чавунів як правило приводить до істотного зменшення міцнісних показників чавунного литва. Частково прояв даного явища зменшують шляхом вдосконалення форми виділення графітної фази. Однак, отримання навіть кулястої форми графіту як трибофази не дозволяє підвищити його кількість до 20...30 об.% з забезпеченням задовільної статичної міцності чавуну.

Запропонований в роботі спосіб підвищення ступеня гетерогенності структури сірих чавунів полягає в отриманні під час кристалізації виливків нової фази на основі міді – ϵ -фази. При цьому по відношенню до ϵ -фази виконуються основні вимоги принципу Шарпі-Бочвара. По-перше ϵ -фаза може існувати як самостійна

складова отриманих ЛКМ, по-друге ε -фаза за своїм природним станом суттєво відрізняється від графіту та металічної матриці.

Отримані в роботі результати експериментальних досліджень дозволяють, спираючись на добре відомі закономірності формування структури звичайних та легованих чавунів, розробити теоретичні основи структуроутворення та формування комплексу властивостей високомідистих чавунів як нової групи литих композитних матеріалів.

Принциповою ознакою структури розроблених композитів є наявність сфероїдних включень $\Gamma+\varepsilon$, які формуються у вигляді потовщеної оболонки навколо первинних кристалітів графіту. З отриманих в роботі результатів досліджень та вже відомих даних [58,59,121-125] такі включення суттєво впливають на основні властивості чавунів, змінюючи механізми багатьох явищ, що мають місце при різних видах навантаження.

Поява стабільних сфероїдних включень $\Gamma+\varepsilon$ та достатньо регулярне розподілення їх в литій структурі ЛКМ спостерігається при концентрації міді більше 8,0 мас.%. При меншому вмісті міді кількість сфероїдів може бути невисокою, а також форма їх суттєво спотворюється.

Як показали дослідження (табл. 5.1) залежність кількості сфероїдів від концентрації міді в сплавах має певні особливості.

Зокрема для концентрацій міді до $\approx 6\%$ їх присутність в литій структурі ЛКМ невисока. Наступні порції міді ($\text{Cu}=8\ldots9$ мас.%) сприяють значному збільшенню кількості сфероїдів $\Gamma+\varepsilon$ більш ніж в два рази. Це вказує на проходження спонтанних явищ, що стимулюють процес самоорганізації структури розплаву чавунів під час кристалізації.

Подальше підвищення вмісту міді в ЛКМ не приводить до збільшення кількості сфероїдів $\Gamma+\varepsilon$ і навіть, викликає зменшення їх кількості, що компенсується збільшенням чисельності вільноструктурних включень ε -фази. В умовах високого насичення чавуну міддю ($\text{Cu}>12\%$ мас.) значно підвищується полідисперсність емульсійного розчину. Це супроводжується появою грубих кулястих включень ε -фази (в січенні 1,5...2 мм), які при кристалізації концентруються переважно в зоні усадочної раковини чи центральній частині виливка (рис. 5.1).

Таблица 5.1 – Характеристика литої структури ЛКМ

Об'єкт структури	Кількість для плавок (з вмістом міді, мас.%), об.%										Розмір включень, мкм	Хімічний склад, % мас.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		елемент	для плавок з вмістом міді, % мас.									
													1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α -фаза	78,22	58,77	31,78	42,33	51,23	46,98	36,79	31,15	26,47	20,70	-	Cu	1,20	1,26	1,13	1,10	1,11	1,27	0,97	1,75	2,03	1,55
γ -фаза	6,05	17,42	22,80	15,30	7,23	8,63	17,10	21,52	24,60	29,40	-	Cu	7,12	7,26	6,93	7,05	6,87	7,15	7,72	8,20	7,98	7,86
Fe ₃ C (в складі ледебуриту)	12,20	19,60	39,40	36,70	31,20	33,50	35,40	36,20	37,30	38,50	-	Cu	2,37	2,44	1,98	2,14	1,54	2,48	3,11	4,22	5,06	3,67
Графіт	2,78	2,20	1,40	-	-	-	-	-	-	-	5...20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Вільноструктурні включення ε - фази	0,75	0,81	1,21	1,42	1,83	2,23	2,65	3,02	3,74	4,05	до 50	Fe	1,50	1,64	1,70	1,74	1,60	1,74	1,58	1,66	1,81	1,75
												Cu	98,19	98,02	97,90	97,85	98,04	97,88	98,10	97,93	97,79	97,90
												Si	0,13	0,20	0,25	0,23	0,15	0,17	0,17	0,21	0,17	0,20
												Mn	0,25	0,14	0,15	0,18	0,21	0,21	0,15	0,20	0,23	0,15
												S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сфероїди $\Gamma + \varepsilon$ (40% Γ + 60% ε)	-	1,20	3,41	4,25	8,51	8,66	8,06	8,11	7,89	7,35	100...150	Fe	-	4,45	4,22	4,67	4,93	4,75	4,76	4,84	4,94	5,03
												Cu	-	94,04	93,76	93,07	92,70	92,95	93,04	92,71	92,99	93,34
												Si	-	0,91	1,45	1,66	1,71	1,70	1,65	1,74	1,41	1,13
												Mn	-	0,60	0,57	0,60	0,66	0,60	0,55	0,71	0,66	0,50
Розрахований вміст міді в плавці, з врахуванням кількості фаз і вмістом в них міді, %													2,39	4,03	6,04	6,36	8,60	9,59	10,38	11,81	12,94	12,58

В роботі встановлено, що різке підвищення полідисперсності емульсійних розплавів ЛКМ відмічається для концентрацій міді більше 12...13 %.

Це можна прослідкувати за значеннями ступеня дисперсності системи (рис. 5.2).

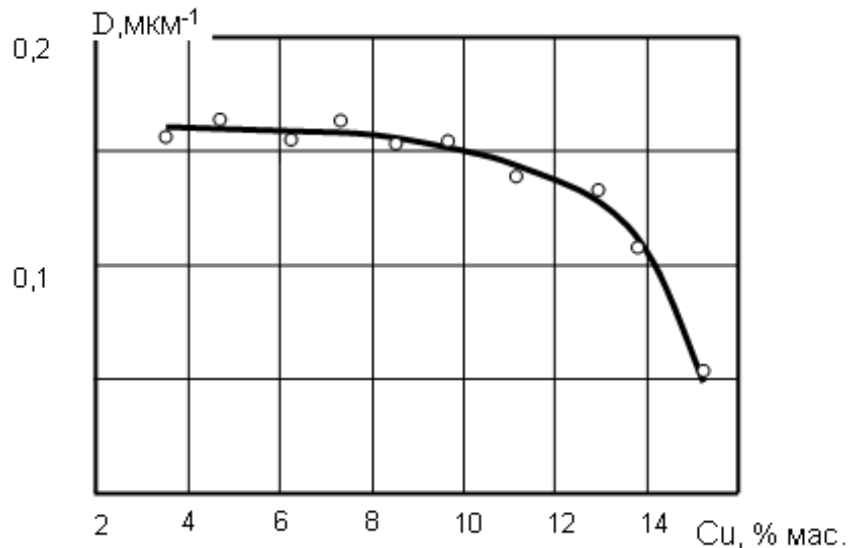


Рис. 5.2 – Залежність ступеня дисперсності емульсії розплавів від вмісту міді в ЛКМ.

В даному випадку ступінь дисперсності визначався за структурою загартованих з рідкого стану ЛКМ та узагальнювався для полідисперсної системи. Як видно даний параметр практично не змінюється в межах концентрацій міді до 11 % мас., а при вищому її вмісті різко зменшується.

Ріст окремих крапель ε -фази відбувається за рахунок процесу коагуляції, стимулом якого є підвищення градієнту концентрації по міді при значному насиченні розплаву цим елементом. Встановлено, що при досить високих концентраціях міді процес коагуляції може переходити в процес коалесценції. В залежності від розміру коагульовані включення можуть по різному розподілятися в об'ємі вилівка. При механічному перемішуванні розплаву інтенсивність утворення грубих включень ε -фази можна зменшити.

Подібні результати досліджень підтверджують особливий механізм формування сфероїдних включень $\Gamma + \varepsilon$. Зокрема простим підвищенням концентрації міді не вдається збільшити чисельність та розміри сфероїдів. Їх появу слід пов'язати не лише з існуванням

емульсії розплаву, а і з процесом кристалізації сплавів, та в першу чергу з виділенням графітної фази.

Захолодження розплаву порціями міді перед затвердінням сприяє формуванню центрів кристалізації, які надалі виступають джерелами росту сфероїдів $\Gamma + \epsilon$. Такими центрами в отриманих ЛКМ є кристаліти графіту чи зародки аустеніто-графітної евтектики.

З врахуванням цього механізм утворення оболонки ϵ -фази навколо графіту можна представити графічно (рис. 5.3), на основі схеми А. De-Si, виникнення градієнта концентрацій навколо зростаючого в рідині графітного кристаліта. Утворення графітного включення сприяє значному збіднінню Fe-C рідини атомами вуглецю навколо зростаючого кристаліта. Такий градієнт концентрацій, в умовах надлишку в розплаві міді й існування емульсії, приводить до виділення високомідистої рідини навколо графіту, з подальшою його окупацією й утворенням суцільної оболонки. Розвиток інтенсивних дифузійних потоків викликає розчинення мідистих крапель в оболонці. В остаточному підсумку процес росту первинних кристалітів графіту припиняється.

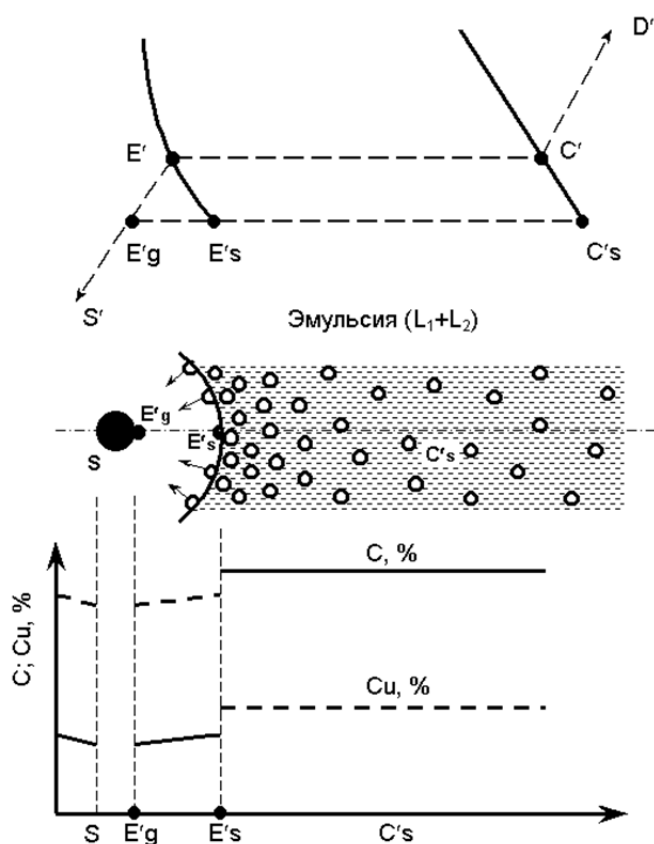


Рис. 5.3 – Схема емульсійного стану рідкого розплаву та формування графіту з мідною оболонкою

Подальший ріст оболонки ϵ -фази зв'язаний з монотектической реакцією [16] $\text{Ж(Fe-C)} + \gamma \rightarrow \Gamma + \text{Ж}(\epsilon)$. Окупація графіту міддю приводить до виділення аустеніту навколо оболонка ϵ -фази. Взаємодія аустеніту з Fe-C рідиною, збагаченою міддю, закінчується утворенням дрібних включень графіту, охоплених високомідиною рідиною (ϵ -фазою). Такий процес у Cu-чавунах закінчується формуванням потовщеної оболонки ϵ -фази навколо первинних кристалітів графіту, із присутністю в ній мікрОВиділень графітної фази. Крім того, дана реакція сприяє значному збіднінню Fe-C рідини навколо включень $\Gamma + \epsilon$ міддю і вуглецем, що після охолодження виливків приводить до утворення тут великої перліто-сорбітної чи сорбіто-трооститної зони.

Процесу утворення сфероїдів $\Gamma + \epsilon$ сприяє явище значного зменшення концентрації атомів вуглецю навколо кристалітів графіту. Найменша їх концентрація відповідає точці E'_g на схемі, що пов'язано з інтенсивним виділенням вуглецю на поверхні графітного включення. Це приводить до виділення атомів міді навколо графіту та можливого формування тут оболонки з рідкої міді. Враховуючи значення вуглецевого еквіваленту для синтезованих ЛКМ місцем утворення оболонки частіше виступає каркас аустеніто-графітної евтектики. Схема ж формування сфероїдів принципово не відрізняється від приведеної.

Таким чином розплави ЛКМ в широкому інтервалі температур являють собою багатофазну систему. По суті в початковий момент формування структури виливків в розплаві існує не тільки емульсія з крапель міді, а і суспензія з диспергованих мікрокристалітів графітної фази. Причому від характеру якої залежить розподілення сфероїдів $\Gamma + \epsilon$.

Отже, принципом регулювання морфології трибофаз розроблених ЛКМ є свідоме керування процесами виділення графітної фази. Від кількості зародків графіту чи евтектики $A + \Gamma$ залежить кількість сфероїдів. При цьому слід віддавати увагу рівномірності виділення кристалітів графіту, що може бути досягнуто при застосуванні термочасової обробки розплавів.

В будь-яких випадках формування сфероїдів важливим фактором, який забезпечує стабільність насичення їх міжфазної границі атомами міді є факт існування емульсії з крапель рідкої міді. Поблизу комплексів $\Gamma + \epsilon$ краплі емульсії втрачають стабільність та

розчиняючись в розплаві виступають ефективним донором атомів міді для живлення сфероїдів, які ростуть в розплаві.

Запропоновані теоретичні викладки та результати досліджень дозволили розкрити суть процесів, що мають місце в рідких розчинах високомідистих чавунів забезпечуючи формування емульсії з крапель мідистої рідини та регулярно розподілених в структурі виливків сфероїдів $\Gamma+\epsilon$.

В межах вибраних концентрацій міді та основних компонентів високомідистих чавунів відбувається пересичення розплаву атомами міді. При цьому якісно змінюється флуктуаційна ситуація рідкого розчину. В присутності вуглецю та кремнію виникають умови незмішуваності, що призводить до емульгування розплаву: рідкий залізобуглецевий розчин як дисперсійне середовище та мідисту рідину у вигляді диспергованої фази. Механізм такого розшарування має дискретний флуктуаційний характер, що забезпечує формування численних крапель мідистої рідини кулястої форми. Стабільність емульсії в широкому інтервалі температур забезпечується елементами емульгаторами, в даному випадку вуглецем та кремнієм. При значному насиченні розплаву міддю ($\text{Cu} > 12\%$) емульгуючий вплив даних елементів може послаблюватись завдяки підсиленню процесів коагуляції.

Таким чином, послідовність автономних актів самоорганізації в кінцевому випадку приводить до спонтанної зміни природи рідкого розчину та досягненню точок біфуркації. Якісна картина таких змін в рідкому стані отриманих чавунів та наступному процесі їх кристалізації може бути представлена у вигляді біфуркаційної діаграми (рис.5.4).

На цьому рисунку: a_1 , a_2 , a_3 – точки біфуркацій; зона I – квазігомогенний розчин; II – зона формування ближнього порядку в рідких розчинах по вуглецю і металічним атомам (кластери), відповідно; III – зона передкристалізаційного періоду з утворенням зародків графіту і ϵ -фази. Весь процес перетворення сплавів в рідкому стані завершується первинною кристалізацією, в результаті чого формується структура, що складається з графіту кулястої форми, аустеніту і ϵ -фази. Зона IV відповідає продовженню формування субструктури, фракталів та розвитку вторинних перетворень.

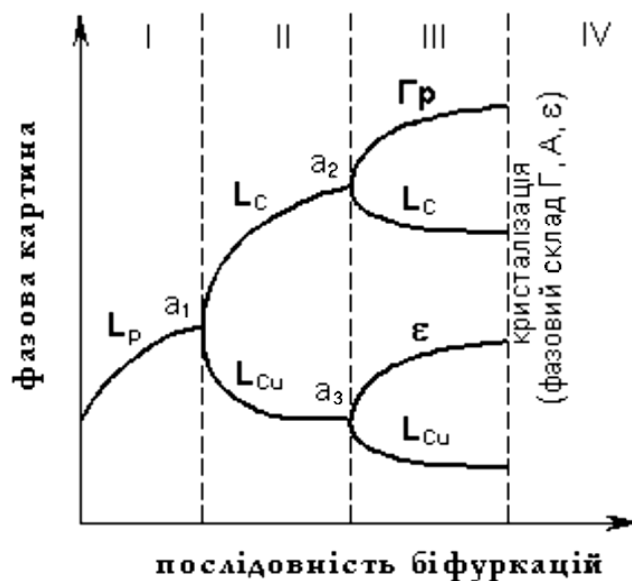


Рис. 5.4 – Біфуркаційна діаграма перетворень природи дисипативних структур при досягненні точок біфуркації в процесі отримання ЛКМ.

Перша біфуркаційна точка (a_1) відповідає емульгуванню розплаву на дві рідини L_c та L_{cu} . Даний стан є наслідком процесів легування та модифікування. Характер емульсії при цьому відповідає монодисперсному стану, що може бути пов'язано з дією вуглецю та кремнію. Ці елементи змінюють стан атомів в приповерхневих шарах межі розподілу „дисперсійне середовище – диспергована фаза” та відповідно приводять до стабілізації емульсії (зона II).

Поява біфуркаційних точок a_2 та a_3 відповідає початку кристалізаційних процесів. Точка a_2 пов'язана з появою частинок графітної фази і відповідно з виникненням стану суспензії розплавів високомідистих чавунів. Стан суспензії може бути пов'язаний як з відокремленим існуванням кристалітів графіту, так і з виникненням зародків аустеніто-графітної евтектики. Одночасно з цим графітні кристаліти захоплюються мідистою рідиною з формуванням комплексів $\Gamma + L_{cu}$. Це сприяє переохолодженню мідистої рідини в даних місцях та її кристалізації за перитектичною реакцією (зона III). Вказані біфуркаційні точки відповідають одній з основних операцій термочасової обробки – заохолодженню розплаву присадками міді.

Подібне представлення процесів формування мікро- та макронеоднорідної структури високомідистих чавунів дозволяє розробити наукові принципи синтезу ЛКМ з високим комплексом функціональних властивостей.

В основу створення сплавів покладений принцип легування міддю як елементу з обмеженою розчинністю в рідких та твердих розчинах заліза. В ідею принципу закладені також відомі характеристики міді як основи таких зносостійких сплавів як бронзи. Для досягнення зазначених біфуркаційних перетворень мідь в розплав чавунів слід вводити дискретно: Частину міді з шихтовими матеріалами, частину шляхом вводу в рідкий розплав.

З метою регулювання станом розплавів використовувався процес модифікування. Для досягнення емульсійного стану слід регулювати значення вуглецевого еквіваленту, що практично реалізується модифікуванням розплавів феросіліцієм. Кремній в даному випадку виступає емульгатором. Ознакою високої стабільності емульсії є досягнення монодисперсності системи, що залежить від вмісту міді в чавунах. При високих концентраціях міді, ($Cu > 12\%$) біфуркаційні процеси, закінчуються формуванням емульсії з переважанням полідисперсного характеру в розподіленні крапель рідкої міді. Це підсилює процеси коагуляції частинок і можливих явищ розшарування розплаву та седиментації.

Формуванню стабільної макроструктури ЛКМ з наявністю сфероїдів $\Gamma + \epsilon$ сприяють біфуркаційні процеси, що мають місце при термочасовій обробці розплавів та наступній кристалізації. В основу такої обробки був закладений принцип заохолодження перегрітих розплавів. Заохолодження виконували присадкою рідкої чи твердої міді. При цьому суттєва зміна теплових та концентраційних флуктуацій приводить до ефективного розсіювання енергії з утворенням дисипативних структур. Основу цих структур складають частинки графітної фази та зародки стабільної евтектики. Результуючим ефектом запропонованого принципу регулювання структури є досягнення рівномірності по густині та частоті флуктуаційних явищ, що забезпечує рівномірність виділення сфероїдів $\Gamma + \epsilon$ в структурі ЛКМ.

До результату розпаду дисипативних структур слід віднести ріст аустеніто-графітних евтектик, а також перетектичну реакцію $A + L_{Cu} \rightarrow \epsilon$. Останні сприяють стабілізації макрогетерогенної структури ЛКМ, в якісну картину якої входять Fe-C матриця та сфероїдні включення $\Gamma + \epsilon$.

Таким чином на всьому шляху формування структури ЛКМ спостерігається кореляція спонтанних процесів з відомими

положеннями синергетики [12, 49, 98, 99, 122]. Успадковані явища можуть бути розвинуті в умовах обробки чи експлуатації отриманих сплавів. Зокрема, отримані в попередніх роботах [24, 106] високі показники зносостійкості є результатом виникнення нових дисипативних станів та самоорганізації матеріалу [98, 110]. В будь-яких випадках дії на матеріал фіксація нових дисипативних структур можлива за умов досягнення біфуркаційних перетворень.

6 Кореляційні взаємозв'язки мікроструктура – функціональні властивості бейнітних мідистих високоміцних чавунів

Як було показано в розділі 1, практика термічної обробки свідчить про те, що найбільш сприятливе поєднання різних властивостей досягається на деталях із чавуну за умови отримання в їх структурі продуктів проміжного перетворення аустеніту. Проте, відомості про вплив міді на це важливе перетворення в залізобуглецевих сплавах залишаються суперечливими. Суперечливість, головним чином, торкається впливу міді на можливість формування бейнітних структур у легованих міддю Fe–C сплавах. Так автори робіт [23, 26] зазначають, що легування міддю сприяє формуванню перлітних або мартенситних структур і утруднює отримання бейнітних структур. Дійсно, використання даних по діаграмах ізотермічного розпаду аустеніту в сталях показує, що мідь слабо впливає на стійкість аустеніту в області температур перлітного перетворення, але значно сильніше підвищує стійкість аустеніту в бейнітній області. За даними дослідників [128] за рахунок легування сталей міддю можна отримати структуру яка складається із мартенситу та бейніту. Ще більш ймовірно отримання проміжних структур в легованих міддю чавунах. Наприклад, за даними [131] з підвищенням міді в чавуні збільшується кількість бейнітної складової в його структурі.

Отже, питання про формування структури та фізичних властивостей мідистих високоміцних чавунів з вмістом міді, що переважає межу розчинності, в літературних джерелах відсутні.

6.1 Твердість та інтенсивність зношування мідистих високоміцних чавунів

На зразках, які піддавались ізотермічному гартуванню згідно з вибраним режимом заміряли твердість. Найвищі показники твердості отримували для литих чавунів загартованих при температурі ізотермічного гартування 450 °C (табл. 6.1). Зниження температури ізотермічного гартування дослідних зразків до 400 °C та 350 °C призводить до зниження характеристик твердості. Найнижчі показники твердості спостерігаються при температурі ізотермічного гартування 350 °C.

Таблиця 6.1 – Твердість мідистих високоміцних чавунів після ізотермічного гартування

№ плавки	Твердість при різних температурах ізотермічного гартування HRC _э		
	350 °C	400 °C	450 °C
плавка 1	34	38	43
плавка 2	32	38	43
плавка 3	31	37	41
плавка 4	31	38	40
плавка 5	32	37	41
плавка 6	32	37	39
плавка 7	33	38	40
плавка 8	32	38	40
плавка 9	31	37	41
плавка 10	31	36	41

Оцінку механічного стану зразків, що пройшли випробовування на зношуваність здійснювали на основі досліджень мікротвердості приповерхневих шарів. З представлених на рисунку 6.1. результатів досліджень видно, що характер зміни величини мікротвердості суттєво залежить як від температури ізотермічного гартування, так і від відстані від поверхні тертя. При наближенні до поверхні тертя мікротвердість бейнітної матриці, отриманої при ізотермічному гартування 450 °C, знижується, що пов'язано з процесами відпуску структури верхнього нього бейніту під дією акумульованого при терті тепла. Тоді як в зразках із структурою нижнього бейніту ($t_{із}=350\text{ °C}$) при наближенні до поверхні тертя мікротвердість приповерхневих шарів зростає внаслідок наклепу γ -фази ($\approx 50\%$)

Підвищення ступеня гетерогенності структури штучним збільшенням кількості включень Гр+ ϵ -бронза в значній мірі відображається на характеристиках зносостійкості високоміцних чавунів. Набільші значення зносостійкості спостерігаються для сплавів з 8,53 % мас. Си, тобто, при виділенні найбільшої кількості трибофаз (Гр+ ϵ -бронза).

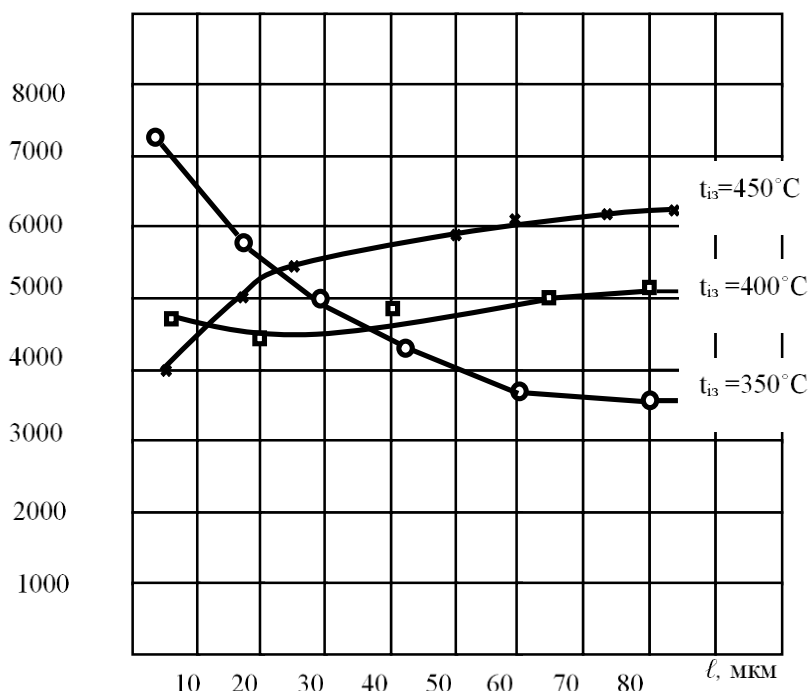
$H_{\mu 0,1}$, МПа

Рис. 6.1 – Зміна величини мікротвердості ($H_{\mu 0,1}$) від відстані (ℓ) від поверхні зносу (8,53% мас., Cu). $P=2,5$ МПа, $V=1,15$ м/с.

З отриманих результатів можна припустити, що відповідні характеристики забезпечуються характеристичним структурним станом матриці «нижній» і «верхній» бейніт, що співпадає з висновками авторів [133, 134]. Незалежно від температури ізотермічного гартування спостерігається незначне зниження твердості з підвищенням вмісту міді в складі дослідних чавунів, що ймовірно пов'язане з ростом кількості вільних виділень ϵ -фази в дослідних сплавах.

Дослідження на зношуваність проводили в умовах тертя ковзання при тискові в зоні контакту 2,5 м/с і швидкості ковзання 1 м/с. В процесі дослідження спряжені пари тертя охолоджували воді. Із представлених на рисунку 6.2 результатів досліджень мідистих високоміцних чавунів, перш за все, можна помітити загальну тенденцію до зменшення зношуваності сплавів з ростом в їх складі вмісту міді. Найбільш важливим наслідком із аналізу отриманих даних є встановлений факт значної переваги за зносостійкістю мідистих високоміцних чавунів із структурою різних типів бейніту над чавунами перлітного класу при однаковому вмісту в сплавах міді.

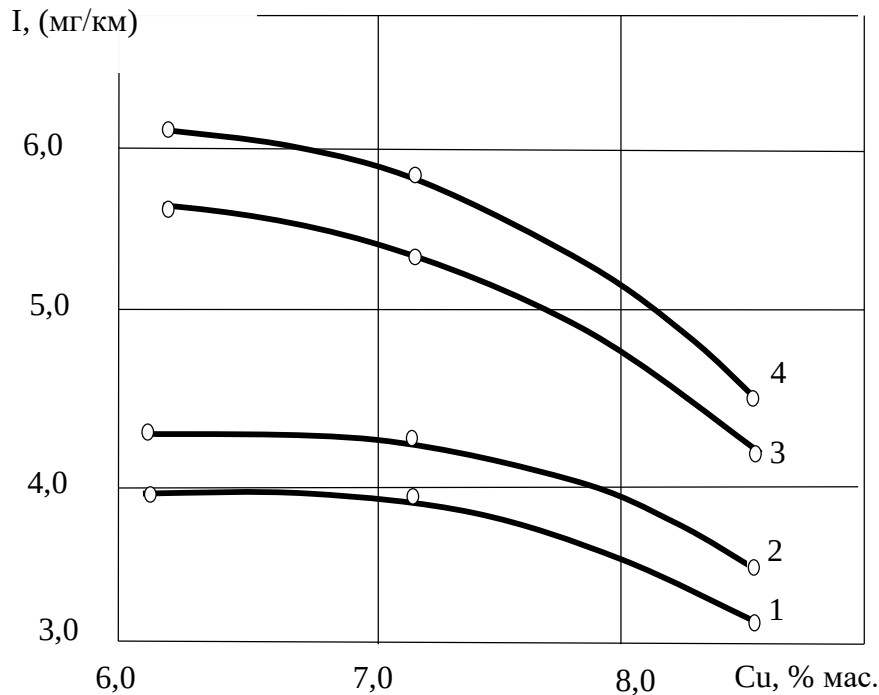


Рис. 6.2 – Інтенсивність зношування мідистого високоміцного чавуну: 1, 2, 3 – бейнітні, температура ізоермічного гартування 350 °C, 400 °C, 450 °C відповідно, 4 – перлітного класу.

Як відомо [7, 12, 120], високими характеристиками опору до руйнування за зовнішньої механічної дії володіють сплави, в яких за термічної обробки, або в процесі отримання виливків проходить самоорганізація особливого типу дисипативних структур. Висока ефективність дисипації енергії має місце завдяки актам пластичного деформування за схемою двійникування. Пластична деформація за таким механізмом пов'язана з максимумом розсіювання енергії і мінімумом руйнування міжатомних зв'язків.

Відносно низький рівень зношуваності пов'язаний також із встановленим у досліджах ефектом масопереносу високоміцної фази і графіту на контртіло. Позитивний вплив на зносостійкість пари тертя, так званого ефекту вибіркового переносу, добре відомий [123]. Стійкою ознакою ефекту вибіркового переносу в різних його модифікаціях є утворення захисної металічної плівки, яка володіє в залежності від вихідного змащувального середовища різною здатністю впливати на тертя і зносостійкість. Для зменшення зношування контактуючих деталей суттєву роль відіграють також умови зношування, за яких реалізуються вибіркового переносу, що виникає в наслідок протікання на поверхні хімічних і фізико-хімічних

процесів, які приводять до автокомпенсації зношування і зниження тертя.

У структурі мідистого високоміцного чавуну існує два джерела, що є донорами вибіркового переносу:

- перший реалізується за рахунок поверхневої сегрегації міді, яка знаходиться в твердих розчинах металічної матриці;
- другий – внаслідок інтегрального впливу включень графіту і ϵ -бронзи, розміщених безпосередньо на поверхні контакту спряжених об'єктів тертя.

Вихід на робочу поверхню графіту в оболонці із ϵ -бронзи змінює механізм процесу тертя. Про це свідчить, перш за все, особливий вид експлуатаційного рельєфу всіяного виступами і кратерами з графіту оточеного ϵ -бронзою сферичної форми.

Вивчення особливостей структури шарів тертя показало, що вихід на робочу поверхню графіту і ϵ бронзи змінює механізм процесу тертя. Про це свідчить, перш за все, особливий вид експлуатаційного рельєфу: основна частина поверхні має сліди спрацьовування у формі тонких паралельних стрічок, всіяних виступами і кратерами сферичної форми.

На рисунку рисунку 6.3, а показано типову для нижнього бейніту мікроструктуру приповерхневого шару (ППШ) з виходом на поверхню тертя напівсфери ϵ -бронзи кратером на місці повністю зруйнованого графітного кристаліту. Мікроструктура ППШ верхнього бейніту ($t_{iz}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$) з виходом на поверхню тертя частково зруйнованої напівсфери ϵ -бронзи наведена на рисунку 6.3, б. Подібна картина прослідковується у всіх дослідних мідистих високоміцних чавунах у вибраному концентраційному діапазоні вмісту міді та незалежно від типу металевої матриці.

Аналіз поверхонь тертя дослідних чавунів, наведений на рисунку 6.4, показує, що поверхня зразків покрита граничним шаром з золотистим відтінком який складається з продуктів руйнування графіту та ϵ -бронзи, і за суттю є твердим змащувальним матеріалом та може бути віднесений за своїми властивостями до активних видів змащування. На користь його існування свідчать:

– низькі значення коефіцієнта тертя для бейнітних мідистих високоміцних чавунів (табл. 6.2). Наявність роздільної мідистої плівки мінімізує безпосередній контакт трибопари, а зношування матеріалу відбувається головним чином окислювальним шляхом;

– мінімальні значення зношування при температурі ізотермічного гартування 350 °С пов'язанні з формуванням структури, яка сприяє формуванню процесів реадaptaції при терті ковзанні. Граничний шар в міру руйнування регенерується завдяки виходу на поверхню тертя включень ϵ -бронзи та графіту.

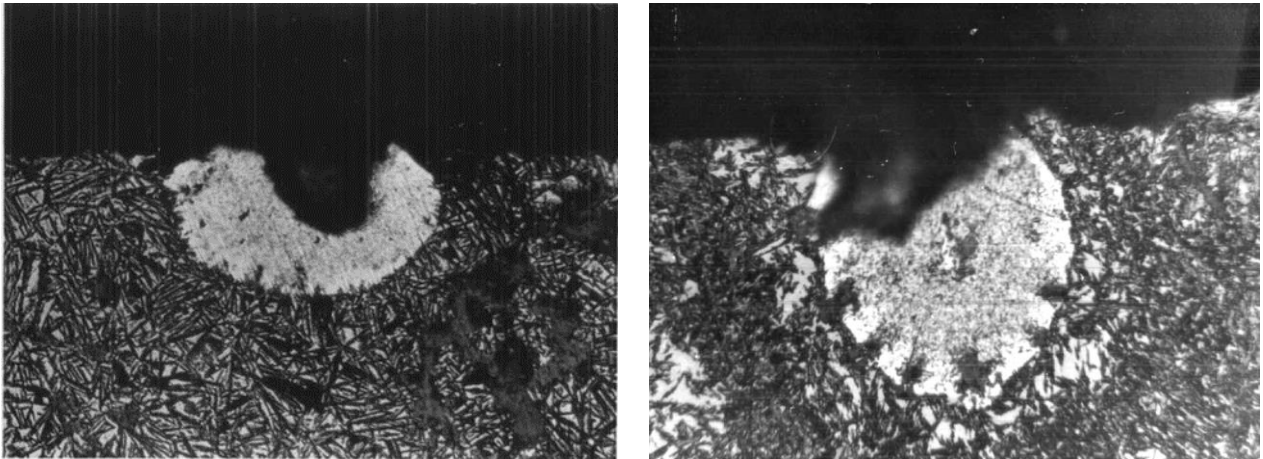


Рис. 6.3 – Вихід на поверхню тертя сфероїду $\Gamma+\epsilon$ (8, 53 % мас., Cu):
а – $t_{i3} = 350^\circ\text{C}$; б – $t_{i3} = 450^\circ\text{C}$. $\times 400$

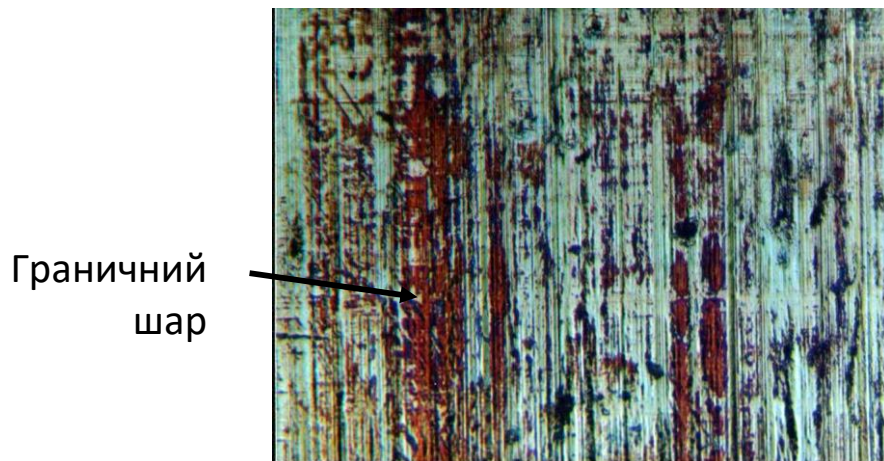


Рис. 6.4 – Поверхня тертя мідистого високоміцного мідистого чавуну (8,53 % мас. Cu) покрита характерною графітно-мідистою плівкою. $\times 50$. $P=2,5$ МПа, $V=1$ м/с. $t_{i3}=350^\circ\text{C}$.

Проведені дослідження показують, що при механічному навантаженні робочої поверхні з аустенітною (впорядкованою) структурою в процесі тертя в робочому шарі розвиваються такі процеси кооперативної передачі пружних коливань блочної структури, яка далі реалізується в пластичну деформацію через механізм двійникування, і проявляються у формі акустичного ефекту. Це позитивно відображається на трибологічних властивостях чавунів. Цим підтверджується вже відмічена обставина, що за ефект дисипації у деформованому тілі відповідають, головним чином, напруги зсуву.

Як видно з таблиці 6.3, не існує значимої кореляції між коефіцієнтом зносостійкості та межею міцності на згинання

Ефективність застосованого методу отримання ЛКМ свідчить про те, що рівень властивостей мідистих високоміцних чавунів із структурами нижнього бейніту відповідає рівню таких відомих сплавів, як 150ИЧХ15.

Таблиця 6.2 – Мікроструктура та коефіцієнт тертя мідистих високоміцних чавунів

Термічна обробка	Вміст міді, % мас.	Коефіцієнт тертя	Мікроструктура
Нормалізація 860°C → 20 °C	6,25	0,12	Сорбітизований перліт + графіт з оболонкою ε-фази
	7,23	0,10	
	8,53	0,8	
Ізотермічне гартування 860 °C → 350 °C	6,25	0,14	Бейніт (50 % γ + 50 % α) + графіт з оболонкою ε-фази
	7,23	0,12	
	8,53	0,10	
Ізотермічне гартування 860 °C → 450 °C	6,25	0,20	Бейніт (15 % γ + 85 % α) + графіт з оболонкою ε-фази
	7,23	0,18	
	8,53	0,16	

Таблиця 4.3 – Порівняльні дані за зносостійкістю і міцністю високоміцних чавунів

Чавуни	Високоміцний чавун		Мідистий високоміцний чавун	
	ВЧ 60-2 перлітний	Бейнітний ($t_{iz}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 350 $^{\circ}\text{C}$)	Перлітний	Бейнітний ($t_{iz}= 350^{\circ}\text{C}$)
Коефіцієнт зносостійкості	1	3...4	6...8	≥ 10
Межа міцності, МПа	≥ 600	≥ 800	≥ 500	≥ 600

6.2 Кореляція між вмістом міді та теплопровідністю мідистого високоміцного чавуну

Пара тертя, з точки зору термодинаміки являє собою відкриту термодинамічну систему. В умовах тертя більша частина енергії, при зовнішньому механічному впливі, трансформується в тепловий ефект [12, 125].

Із експериментальних досліджень [135, 136] відомо, що одним із факторів, які впливають на зносостійкість тіл тертя є тепловиділення та дисипація енергії в зоні контакту. Тепловиділення системи можна представити умовно потужністю тертя $W=fPV$, де f – коефіцієнт тертя, P – тиск в зоні контакту, V – швидкість ковзання. Оскільки тиск та швидкість в зоні контакту визначаються параметрами обладнання, то змінюючи коефіцієнт тертя можна впливати на теплоутворення в зоні тертя.

Кореляцію проводили на зразках з однаковим типом мікроструктури, для чого сплави проходили попередню термічну обробку – нормалізацію від температури $880\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, та ізотермічне гартування при температурі ізотермічного гартування $350\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Структура – нижній бейніт, що складається із 50 %-α та 50 %-γ-фаз/ Кількість міді в γ-фазі складає 7 % мас.

Залежність зношування та теплопровідності від вмісту міді показана на рисунку 6.5. Теплопровідності підвищується в 1,5...2,0 рази в порівнянні з теплопровідністю литих сплавів, в структурі яких

міді немає. З підвищенням теплопровідності мідистих високоміцних чавунів інтенсивність зношування зменшується. Найвищі параметри теплопровідності та зношування досягаються при вмісті міді понад 6 мас. %.

Можна припустити, що причиною високої теплопровідності литих сплавів є висока концентрація міді в γ -фазі, а також присутність вільних включень ϵ -бронзи в складі металічної матриці, кількість яких зростає із зростанням вмісту міді в складі чавуну.

При відносному русі в парах вузлів тертя малим зношуванням в володіють сплави, в яких в процесі роботи відбувається структурна самоорганізація поверхневих, і при поверхневих шарів, що проявляється в утворенні реактантних шарів (утворених в процесі тертя) з особливою дисипативною структурою [137]. Вибірковий перенос збільшується при підвищенні вмісту міді в складі. Внаслідок цього спостерігається збільшення концентрації продуктів зношення, і, відповідно, іонів міді в зоні контакту.

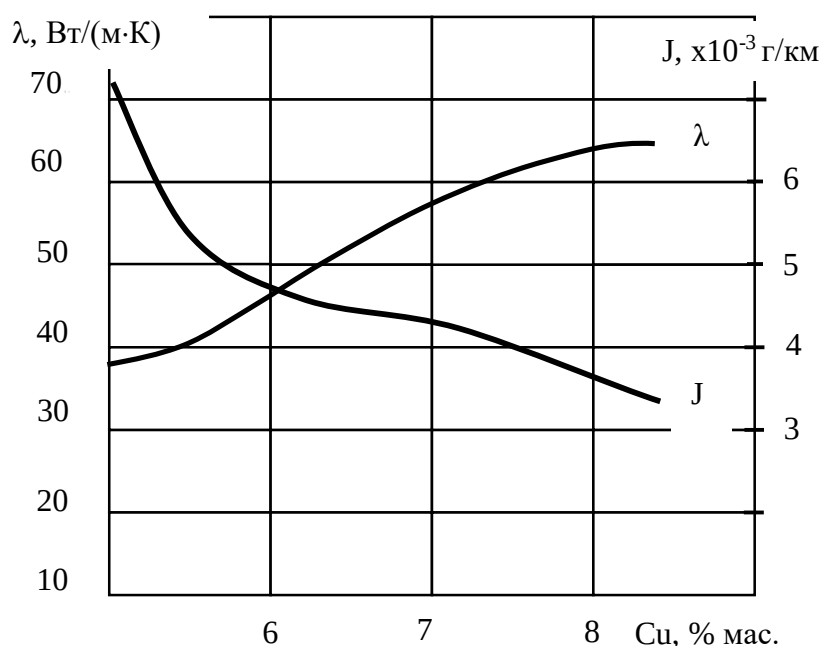


Рис. 6.5 – Залежність теплопровідності (λ) та зносостійкості (J) мідистого високоміцного чавуну від вмісту міді $P=2,5$ МПа, $V=1$ м/с. $t_{из}=350^{\circ}\text{C}$

Збільшення температури призводить до прискорення трибокаталітичних процесів [138] і поверхневих процесів,

покращуючих дифузію міді із антифрикційного матеріалу [93]. Підвищена ж теплопровідність пов'язана мідистих високоміцних чавунів сприяє швидкому відводу тепла з зони тертя, що, в свою чергу, інтенсифікує процеси дисипації енергії.

Зменшення зношуваності, за нашими припущеннями, пов'язане зі створенням специфічної субструктури приповерхневого шару мідистого високоміцного чавуну зі структурою нижнього бейніту. Дано оцінку субструктуру зразків мідистого високоміцного чавунів з 6...10 мас.%, Cu, які показали найменше зношування зносостійкість при випробуваннях. Цим вимогам відповідають зразки, що пройшли ізотермічне гартування при $t_{iz}=350^{\circ}\text{C}$. Ці зразки практично не руйнувались при випробуваннях.

Результати рентгеноструктурного аналізу параметрів субструктури по товщині приповерхневого шару зразків після випробувань на зношуваність в умовах тертя ковзання наведені на рисунку 6.6. Встановлено, що характер зміни параметрів субструктури є однаковим для відібраних зразків. На відстанях, близьких до поверхні тертя, спостерігаються: (I) максимальні мікродеформації Δ , (II) β фізичне розширення лінії (211) α -фази; (III) мінімальні розміри блоків D при підвищеній густині дислокацій ρ .

Помітним є те, що із збільшенням товщини досліджуваного шару зростає розмір блоків, і зменшується значення інших параметрів субструктури, і вже при глибині шару 7,3 мкм значення параметрів субструктури і, зокрема, розміри блоків, досягають величини вихідного стану.

Спостерігається відома в літературі хвилеподібна зміна параметрів субструктури по товщині приповерхневого шару, яка визначається циклічністю перебігу дисипативних процесів у поверхневих шарах тертя спряжених тіл (рис. 6.6). Тобто, зміна параметрів субструктури по глибині шару визначається явищами, перебіг яких супроводжується ефектом чергування процесів з виділенням і поглинанням тепла. Таким чином, негативний вплив виникаючих при зношуванні процесів теплової і механічної дії на опір руйнуванню робочого шару тертя може бути послаблений формуванням дисипативних структур (тобто, структур, утворення яких супроводжується поглинанням тепла).

Зносостійкість бейнітної структури, сформованої за температури ізотермічного гартування 350°C , визначається однаковим об'ємним

співвідношенням її складових (α : γ -фаз) і узгоджується з властивостями одного із законів симетрії 1:1 (50:50). За такої побудови мікроструктури система набуває високої ефективності дисипації енергії за різноманітних зовнішніх навантажень завдяки актам пластичного деформування. Пластична деформація для такої структури розвивається переважно за схемою двійникування, що не супроводжується руйнуванням міжатомних зв'язків та є каталізатором для інтенсивного перетворення метастабільної γ -фази в мартенсит деформації. Наслідком вказаних процесів при утворенні дисипативної структури є порівняно не висока глибина поширення по товщині шару впливу дії зношування і хвилеподібний характер зміни параметрів його субструктури.

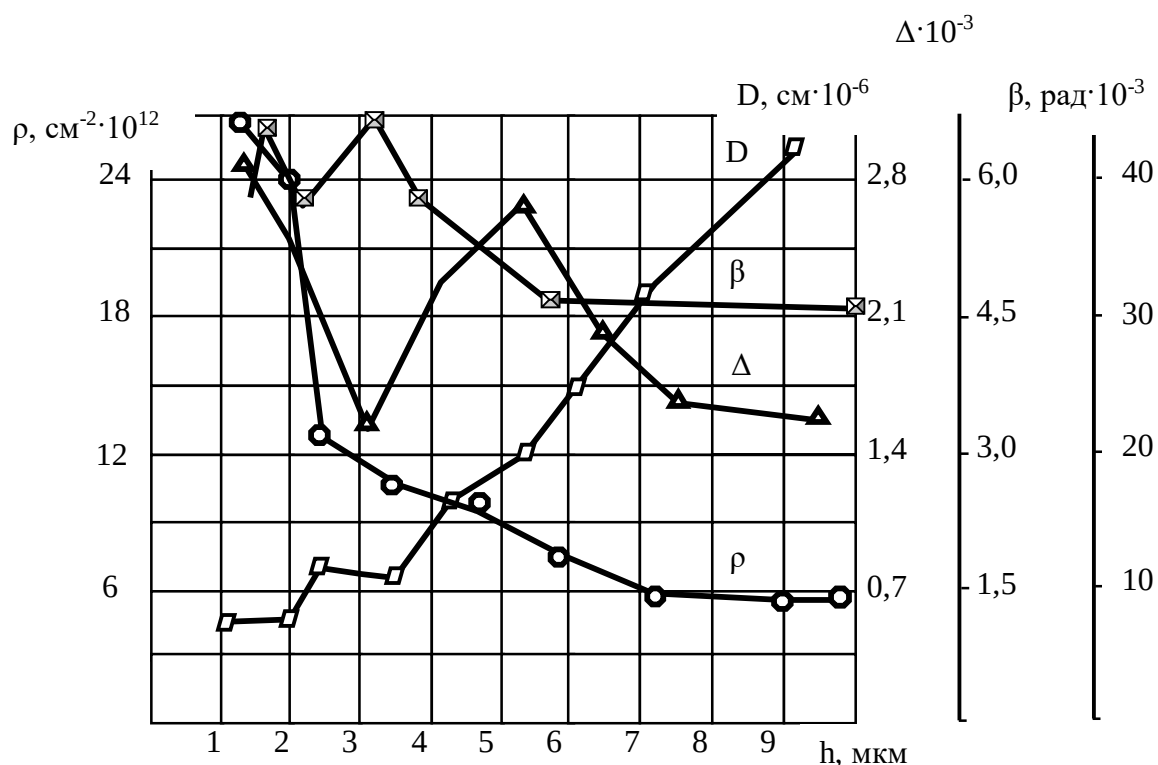


Рис. 6.6 – Зміна параметрів субструктури по глибині приповерхневого шару після випробовування на зносостійкість.
 $P=2,5$ МПа, $V=1$ м/с. ($t_{iz}=350^\circ\text{C}$, $\text{Cu}=8.53$ % мас.)

Отже, легування високоміцного чавуну міддю в кількості до 9 % мас. У поєднанні з оптимальним процесом термічної обробки дозволяє отримати дисипативні структури та підвищити зносостійкість виливок відповідального призначення. Мідь є ефективним легуючим

елементом для підвищення зносостійкості чавунів в умовах зовнішнього тертя, при обмеженому змащуванні (граничне тертя). Використання в якості легуючого елементу міді дозволяє в значній мірі підвищити зносостійкість.

Реалізація інтенсивних технологій суттєво змінює природу сплавів і, головним чином, за рахунок виникнення в гетерогенній структурі чавунів ще однієї трибофази на основі міді (ϵ -бронзи). Тобто, шляхом штучного збільшення трибофаз (графіт+ ϵ -бронза) можна підвищити ступінь гетерогенності структури у виливках з високоміцних чавунів, яка за співвідношенням трибофаз і металевої матриці вкладається в рамки закону субсиметрії - 1:3. Виникнення в структурі ще однієї трибофази ϵ -бронзи сприяє якісному перетворенню всього комплексу характеристик зносостійкості

Високоміцні чавуни в умовах тертя ковзання мають підвищену зносостійкість і низькі значення коефіцієнта тертя ($\leq 0,20$), а під час тертя відбувається масоперенесення, а на поверхні тертя формується проміжний шар, що складається з продуктів руйнування графіту і ϵ -фази, який виступає як мастило.

За зносостійкістю високоміцний чавун можна порівняти з хромистим зносостійким чавуном типу 150ИЧХ15. Це дає можливість рекомендувати використання розроблених матеріалів – мідистих чавунів бейнітного класу (складу мас. %: С – 2,9...3,2; Cu – 8...9; Si – 2,7...2,9) після ізотермічного гартування за режимом: $860\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 350\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, для виготовлення виливків трибовиробів, а також в якості вузлів тертя.

Сформована у виливках структура за об'ємним співвідношенням трибофаза - металева матриця наближається до закону субсиметрії 1:3. За такого співвідношення різних за своєю природою структурних складових спостерігається значна зміна їх властивостей і, в тому числі, зносостійкості.

6.3 Принципи формування зносостійких структур синтезованих чавунів

Як було встановлено, мікротвердість приповерхневого шару мідистих чавунів максимальна в зоні наближені до поверхні тертя. Зі збільшенням відстані від поверхні тертя мікротвердість немонотонно знижується і стабілізується на відстані ≈ 80 мкм. Зі збільшенням відстані від поверхні тертя.

З таблиці 6.3. видно, що в робочому шарі мають місце $\alpha \rightarrow \gamma$ фазові перетворення і високий ступінь пластичної деформації приповерхневих шарів. Відсутність слідів руйнування в зоні пов'язана з особливою природою фаз, їх співвідношенням у структурі нижнього бейніту і присутністю в ній ϵ -фази як у вільному стані, так і в формі оболонки навколо графіту. У першому випадку в металевій матриці бейнітних мідистих чавунів формується пружно-пластичний стан, який надає сплавам у процесі механічного навантаження здатність не руйнуватись навіть за відносно високого ступеня пластичного деформування.

Таблиця 6.3 – Параметри структури бейнітного чавуну: $t_{i3}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cu-8,5 %, $t_{i3}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cu-8,5 %

Ділянка зразка		Параметри субструктури			Кількість γ -фази, мас., %
		Розмір блоків D, нм	Мікроспотворення Δ , $\times 10^{-3}$	Густина дислокацій ρ , 10^{12} см^{-2}	
Центр		27	2,75	2	49,5
Доріжка тертя		15	2,10	5	36,8
Відстань від поверхні тертя, мкм	5	6	0,77	19	26,5
	7	8	0,72	14	31,0
Шар зі складною структурою		5	3,70	30	23,6

На рисунку 6.7 також чітко простежується позитивна роль ϵ -фази в процесах деформації приповерхневих шарів. Пластична деформація розвивається шляхом селективного поглинання (релаксації) напружень оболонкою ϵ -фази, що призводить у кінцевому підсумку до деформаційного зміцнення та затримує процес помітної інтенсивної пластичної деформації металеві матриці. При зміцненні приповерхневих шарів тертя під дією зовнішнього навантаження, спостерігається підвищення твердості ϵ -бронзи при стабілізації твердості залізної матриці. Цим вдається виключити на певний проміжок часу з процесу деформації графітну фазу, що розширює межі безпечного навантаження матеріалу при терті. ϵ -фаза в прилеглих до поверхні шарах під дією деформації набуває овальної форми.

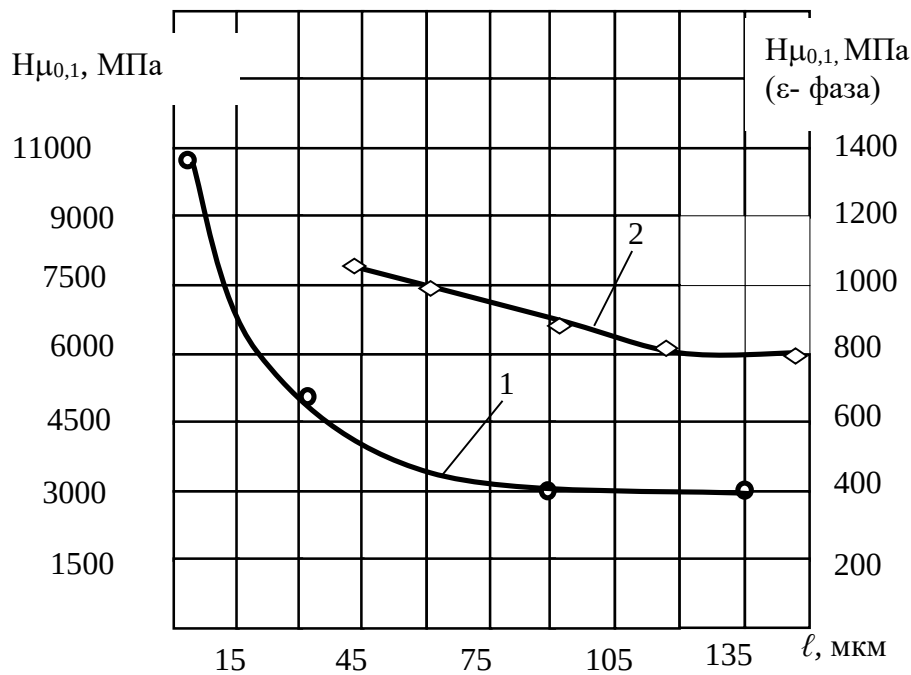


Рис. 6.7 – Залежність величини мікротвердості ($H_{\mu 0,1}$) від відстані (ℓ) від поверхні спрацювання $P=4$ МПа, $V=5$ м/с.

- 1 – мікротвердість ($H_{\mu 0,1}$) матриці;
2 – мікротвердість ($H_{\mu 0,1}$) ϵ -фази

Слід відзначити, що за наявності силового поля при терті значний вплив на зміну властивостей деформованих шарів має температура що розвивається в зоні тертя. У відповідності до досліджень вторинна структур акумулює до 90...98 % енергії тертя. Фізична суть процесів накопичення і розсіювання енергії тертя заключається в тому, що при терті накопичуються дефекти структури та активізуються фізико-механічні процеси: поліморфні перетворення, дисперсійні виділення. Між білим шаром і бейнітною структурою мідистого високоміцного чавуну формується проміжний шар темного кольору.

У таблиці 6.4 представлені результати пошарового аналізу фазового складу і параметрів субструктури приповерхневого шару.

Перш за все, можна зробити висновок, що в робочому шарі спостерігається перебіг $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення та накопичення густини дислокацій особливо на відстані 4...6 мкм від поверхні тертя. При досягненні деякої критичної густини дефектів подальша деформація стає неможливою і поглинання енергії здійснюється за рахунок формування нових поверхонь розділу (проміжний шар темного кольору). Ресурс пластичності вичерпується і в процесі поглинання енергії включаються механізми руйнування. Починається

відшаровування білого шару, що істотно інтенсифікує процес зношування.

Таблиця 6.4 – Параметри структури шарів тертя бейнітного чавуну:
 $t_{із}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$; 8,53 % мас., Cu; $P=4.5\text{ МПа}$, $V=5\text{ м/с}$

Ділянка зразка	Товщина шару	Розмір блоків D, мм	Мікроспотворення Δ , $\times 10^{-3}$	Густина дислокацій ρ , 10^{12} см^{-2}	Кількість γ -фази, мас. %, %	Мікротвердість, h_{μ}
Проміжний шар темного кольору	4...6	1,0	0,77	29	0	500
Білий шар	2...3	0,6	4,23	48	49,6	10500

Таким чином, високомідисті чавуни в умовах тертя ковзання мають підвищену зносостійкість і низькі значення коефіцієнта тертя ($\leq 0,20$), а під час тертя відбувається масоперенесення, а на поверхні тертя формується проміжний шар, що складається з продуктів руйнування графіту і ϵ -фази, який виступає як мастило.

За зносостійкістю високомідистий чавун можна порівняти з хромистим зносостійким чавуном типу 150ИЧХ15. Це дає можливість рекомендувати використання розроблених матеріалів – мідистих чавунів бейнітного класу (складу % мас.: С 2,9–3,2; Cu 8–9; Si 2,7–2,9) після ізотермічного гартування за режимом: $860\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 350\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, для виготовлення виливок трибовиробів, а також в якості вузлів тертя.

Сформована у виливках структура за об'ємним співвідношенням трибофаза - металева матриця наближається до закону субсиметрії 1:3. За такого співвідношення різних за своєю природою структурних складових спостерігається значна зміна їх властивостей і, в тому числі, зносостійкості.

7 Еволюція мікроструктури та функціональних властивостей мідистих високоміцних чавунів в умовах, наближених до умов експлуатації

7.1. Модель дисипації енергії за умов тертя мідистих чавунів

Виходячи з теоретичних положень і досвіду практичного використання [139], структура зносостійких сплавів в умовах тертя ковзання повинна володіти оптимальним співвідношенням наступних властивостей:

- фізико-механічних (висока твердість і в'язкість за відсутності крихкості, високий опір зсуву, стискуванню, тощо);
- фізичних (незначна розбіжність температурних коефіцієнтів розширення фаз, висока теплопровідність і інше);
- фізико-хімічних (рівномірність розподілу легуючих елементів, стійкість проти корозії).

Сплави, які мають вищеперерахований комплекс вимог за своєю будовою в переважній більшості належать до композиційних матеріалів та володіють високим ступенем макро- та мікрогетерогенності структури характеризуються значною дисипацією енергії при терті. На рисунку 7.1 представлено можливий розподіл енергії, котра „закачується” при зовнішньому навантаженні. В процесі зношування, залежно від потужності процесу тертя виникає деякі дві критичні точки низькотемпературна та високотемпературна, назовемо їх точками біфуркації [140].

За умов тертя, які відповідають W_a , при суміщенні кривої тепловиділення і прямої тепло відбору, мають місце точки перетину 1, 2, 3, які є нерухомими точками відображення. Вони відповідають деяким стаціонарним станам $Q^+ = Q^-$.

Положення точки 2 нестійке. При незначних змінах температури точка 2 буде прагнути до нерухомих стійких точок „1” або „2”. Перехід між стаціонарними станами може здійснюватись шляхом утворення нових динамічних станів. Зміни такого роду можна виразити через криві тепловиділення W_c , W_b . Отже, весь цикл процесів самоорганізації має можливість до розвитку в одному з можливих шляхів, що визначається певними флуктуаційними чинниками.

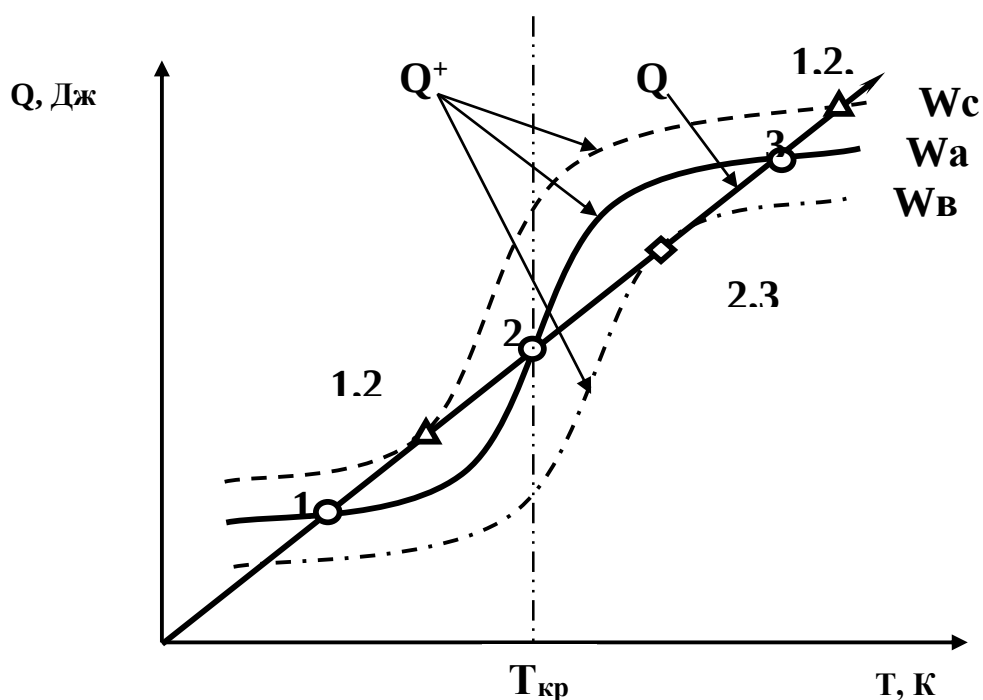


Рис. 7.1 – Схема співвідношення процесів тепловиділення Q^+ і тепловіддачі Q^- в залежності від потужності тертя W

Низькотемпературна критична точка є пунктом нестійкої біфуркації 1.2 за умов незначного збурення температурного поля відбувається стрибкоподібний перехід робочого шару тертя в положення, що відображається точками 1, 2, 3.

Однак, високотемпературна критична точка 2.3 є стійкою, така стійкість пов'язана з двофазним станом $\alpha:\gamma$ -структур Fe–C сплавів, які можуть обмінюватись і масою, і енергією знаходячись, таким чином, у стані рухомої рівноваги. Відомо [141], що стабільність структурних систем пов'язана з виробництвом ентропії і повинна бути рівною $ds=0$. При розгляді складних систем у парній взаємодії експериментами доведено, що розкладання $ds=0$ повинно бути представлено $ds=ds_1+ds_2$ відповідно $ds_2=-ds_1$

У роботі [119] запропонована схема основних факторів, які необхідно враховувати при дослідженні взаємозв'язаних енергетичних, фізико-механічних і фізико-хімічних процесів при зовнішньому терті твердих тіл. Під дією зовнішніх параметрів тертя (рис. 7.2), в розроблених сплавах, проходять первинні процеси пружної і пластичної деформації. В результаті деформації відбувається зміна шорсткості, тепловиділення, зміна структури шарів речовини, яка бере участь у процесах деформування, включаючи зміну

густини точкових і лінійних дефектів, хімічного складу цих шарів і відповідно механічних властивостей. Вихідними факторами будуть втрати на тертя (втрати потужності) і темпи поверхневого руйнування (інтенсивність зношування). Однак, за розглянутою схемою взаємодії факторів у трибосистемі немає конкретних зв'язків між цими факторами, внаслідок чого практично неможливо визначити ефективність явищ, що характеризують надійність і довговічність трибосистеми, а саме зносостійкість.

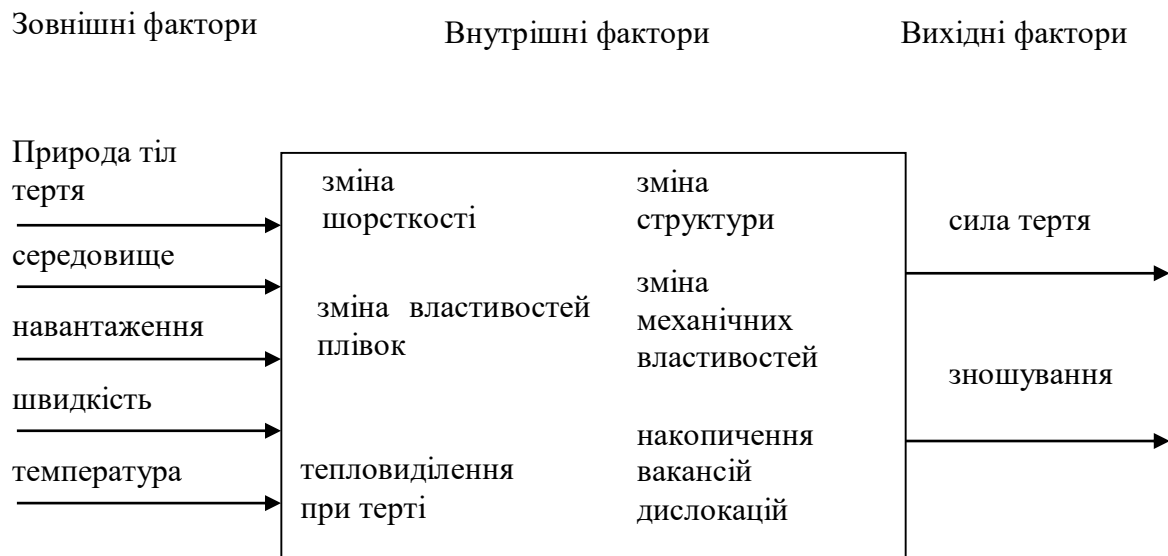


Рис. 7.2. Схема основних факторів трибосистеми

Внутрішні фактори, сума яких може розглядатись як чорний ящик, взаємопов'язані і суттєво залежать від потужності (енергії тертя). Поглинання енергії поверхневими шарами за рахунок обертаючої пластичної деформації мікрооб'ємів матеріалу в точках контакту матеріалу поверхонь тертя. Деформаційні процеси практично миттєво супроводжуються тепловиділенням. Це і є визначником для всіх останніх і, перш за все, структурних змін в поверхневих шарах, які піддаються дії деформації і нагріву.

7.2. Еволюція мікроструктури мідистих високоміцних чавунів в умовах, наближених до умов експлуатації

Дослідження напрямлені на подальшу реалізацію внутрішніх можливостей бейнітного мідистого високоміцного чавуну ($t_{i3}=350^{\circ}\text{C}$, 8,53 % мас., Cu) шляхом оцінки інтенсивності зношування в умовах

зміни швидкості і навантаження, а також поглибленого вивченню особливостей структури приповерхневих шарів тертя.

Незалежно від характеру навантаження матеріалу при терті, поверхневе (чи приповерхневе) руйнування, як правило, починається в місцях концентрації напружень. Отже, фактори, що обумовлюють зносостійкість, повинні забезпечувати деконцентрацію напружень, поверхневу локалізацію і однорідність деформації. Це можливо шляхом створення на поверхні або зміцненого поверхневого шару, або утворенням на поверхні тонкого шару в якому гаснуть напруження, що виникають при взаємодії мікроконтактів сполучених поверхонь [142]. Пластичний шар на поверхні тертя можна отримати або при використанні плівок м'яких металів [138] або за рахунок прояву активованої хемосорбції [139].

Випробовування проводили за схемою: вал - вкладка. Контртіло виготовлено з сталі 20Х13, термооброблене до твердості HRC 43...45. Вкладка – зразок дослідних плавок (10х10х15 мм). У межах, допустимих під час тертя ковзання для сірих чавунів умов механічного навантаження P (МПа) і швидкості ковзання V (м/с) [99, 122], проводили спеціальні дослідження, в яких змінювали навантаження в діапазоні від 1,5 до 4,5 МПа, а швидкість з 0,4 до 5 м/с.

На основі отриманих даних побудовано просторову діаграму залежності зносу зразків від зміни швидкості ковзання V (м/с) і навантаження поверхонь тертя P (рис. 7.3).

Встановлено, що інтенсивність зношування матеріалу в залежності від наведених величин швидкості і навантаження вирізняє два етапи.

На першому відмічається поступовий незначний ріст інтенсивності зношування. Так, в діапазоні зміни швидкості (від 0,4 до 2,4 м/с) і питомого навантаження (від 1,5 МПа до 3,5 МПа) має місце помірне зношування дослідного чавуну інтенсивність якого плавно зростає і описується незначною кількісною величиною. Завдяки виходу на поверхню тертя ε -фази спостерігається формування роздільного граничного шару до складу якого поряд з графітом входить мідиста плівка, що «розтікається» (вигладжується), у вигляді, поздовжніх полос «золотистого» кольору, вздовж напрямку тертя ковзання (рис. 7.4). Це призводить до збільшення площі контакту і, як наслідок – зменшення сил тертя та мінімізує безпосередній контакт елементів і зношування спряженої трибопари.

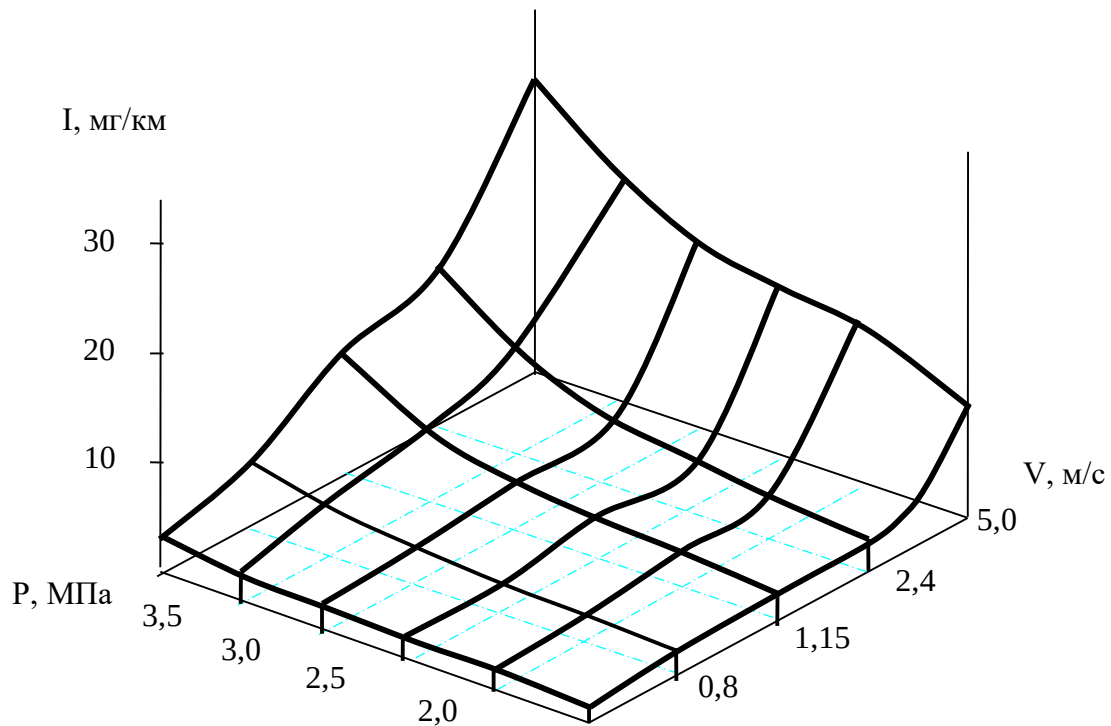


Рис. 7.3 – Вплив швидкості (V) та навантаження (P) на зносостійкість мідистого високоміцного чавуну.
 $t_{iz}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8,53 мас.%, Cu

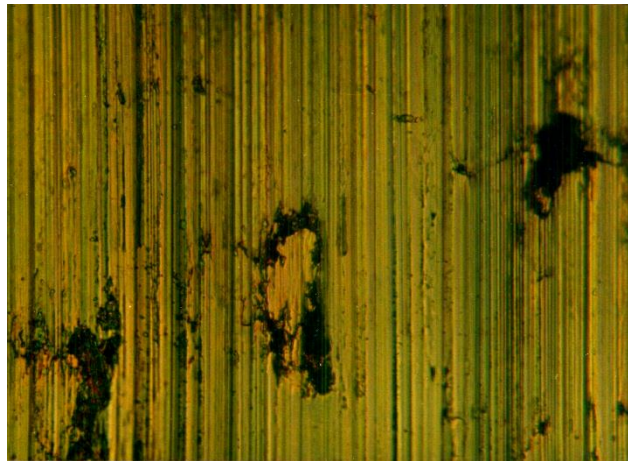


Рис. 7.4 – Поверхня тертя мідистого високоміцного чавуну (8,53% мас., Cu бейнітного класу) покрита мідистою плівкою: $P=2,5\text{ МПа}$, $V=1,15\text{ м/с}$. $\times 50$

При досягненні деякого критичного значення для хоча б одного параметра ($P \geq 3,5\text{ МПа}$ або $V \geq 2,4\text{ м/с}$) реалізується другий етап зношування. Зносостійкість матеріалу немонотонно спадає, що, ймовірно, пов'язано з вичерпуванням роздільних властивостей граничного шару і появою в окремих місцях ювенільних ділянок. Деструкція граничного шару переважає швидкість його регенерації

внаслідок чого він вичерпує свою достатню роздільну здатність і в окремих місцях поверхні тертя виникають зони незахищені мідистою плівкою. Як наслідок стає можливим безпосереднє контактування елементів спряженої трибопари. Відомо [143], що при контактній взаємодії спряженої пари на їх взаємне переміщення при терті накладаються зв'язки, реакція яких проявляється у вигляді контактних напружень. Значення цих напружень зростає з підвищенням контактних тисків, що, в свою чергу, підвищує навантажуваність приповерхневого шару матеріалу. Величини контактних напружень можна співставити, дуже часто, з межею текучості матеріалу при зсуві матеріалів, що знаходяться в контактній взаємодії.

У процесі випробовування на тертя ковзання приповерхневий шар піддається високому ступеню пластичного деформування (25...30 %) без видимих слідів руйнування.

Дисипативна система будучи відносно стабільною здійснює перетворення механічної енергії, що підводиться у теплову і ініціює виникнення вторинних структур. З точки зору термодинаміки основною причиною формування вторинних структур є неможливість іншим шляхом реалізувати процес дисипації енергії, яка «закачується» в матеріал. Тобто, при зміні зовнішніх умов пара тертя реагує на цю зміну шляхом підлаштування структури [141].

В при поверхневому шарі бейнітного мідистого чавуну спостерігається новий шар із вторинною структурою (білого кольору), який має пошарову будову. На рисунку 7.5 представлена мікроструктура приповерхневого шару з незруйнованою ділянкою білого шару. Попередні дослідження показали, що білий шар погано травиться, когерентно зв'язаний з матричним матеріалом, володіє високою мікротвердістю ($H_{\mu,1} \approx 9500$ МПа) та має пошарову будову. Тріщини і пори між його шарами ймовірно, заповнені графітом. Очевидно, виявлений білий шар варто розглядати як матричний матеріал в стані пластичної деформації, що відноситься до відомої зони фрикційного руйнування. Розміри такого шару залежать від величини зовнішнього впливу і можуть досягати 20 мкм. Встановлено, що у шарі міститься стільки ж міді, скільки й у виливках дослідного чавуну.

Під білим шаром спостерігається зона, яка містить сліди пластичної деформації (рис. 7.5). Відповідно до концепції «Структурні рівні деформації твердих тіл» тіло, що деформується, прагне до

залучення в деформацію можливо більш високих структурних рівнів, що забезпечує найбільш ефективну дисипацію пружної енергії в ході навантаження. Тобто, зсув поверхневих шарів контактуючих матеріалів не може бути реалізований в одній площині внаслідок їх гетерогенності. Втягується система площин ковзання внаслідок чого деформація зсуву охоплює приповерхневий шар [99]. Розміри фрагментів пластичної деформації визначаються інтенсивністю процесів дисипації і залежать від швидкості і температури деформування при терті.

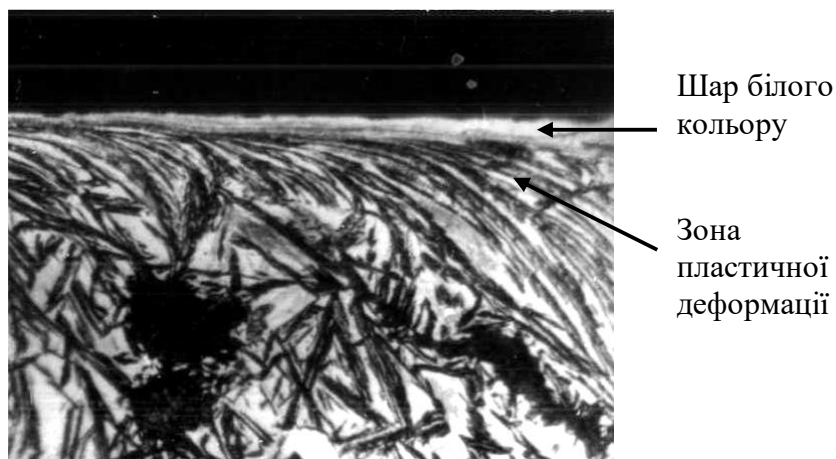


Рис. 7.5 – Мікроструктура мідистого високоміцного чавуну (8,53 % мас. Cu, бейнітного класу, $t_{iz}=350^{\circ}\text{C}$). Зонна будова приповерхневого шару. $P=3.5\text{МПа}$, $V=2,4\text{ м/с}$. $\times 800$

У приповерхневому шарі на мікроструктурному рівні з ростом деформації спостерігаються повороти об'ємів і зсув оточуючого матеріалу. Високий ступінь деформації чітко видно по згину пластин α -фази бейніту в сторону, що співпадає із напрямком процесу ковзання.

7.3. Функціональні властивості мідистих високоміцних чавунів, наближених до умов експлуатації

Отриманим в роботі ЛКМ властивий суттєвий ступінь неоднорідності структури, який повністю зберігається після проведення різноманітних видів та режимів термічної обробки. Враховуючи об'ємну частку та фізико-механічні властивості присутніх у високомідистих чавунах фазових складових, мікро- та макропластичні деформації в умовах механічного навантаження

сплавів викличуть помітну зміну їх механічного стану. Загальні особливості такої поведінки високомідистих чавунів, обмеженого складу за вмістом міді, були вивчені у відомих роботах [24, 26, 98...100]. В той же час актуальним на сьогодні залишається детальний аналіз структурних та морфологічних змін включень ε -фази різноманітного походження. Слід відмітити, що вирішення такого завдання дозволить не тільки повніше розкрити фізико-механічну природу ε -фази, а й чіткіше представити механізм її формування в процесі кристалізації ЛКМ.

За результати визначення мікротвердості, було виявлено, що мікротвердість приповерхневого шару максимальна в зоні наближені до поверхні тертя. Зі збільшенням відстані від поверхні тертя мікротвердість немонотонно знижується і стабілізується на відстані ≈ 80 мкм. Зі збільшенням відстані від поверхні тертя.

В робочому шарі мають місце $\alpha \rightarrow \gamma$ фазові перетворення і високий ступінь пластичної деформації приповерхневих шарів. Відсутність слідів руйнування в зоні пов'язана з особливою природою фаз, їх співвідношенням у структурі нижнього бейніту і присутністю в ній ε -фази як у вільному стані, так і в формі оболонки навколо графіту. У першому випадку в металевій матриці бейнітних мідистих чавунів формується пружно-пластичний стан, який надає сплавам у процесі механічного навантаження здатність не руйнуватись навіть за відносно високого ступеня пластичного деформування.

Для модельної оцінки реакції структурних складових мідистих чавунів в умовах контактного навантаження за розвитку пластичної деформації, у дослідженнях окремо вивчали поведінку синтезованих ЛКМ під час деформування.

З метою вивчення структурних змін ЛКМ в широких межах ступеня деформації в експериментах при деформуванні зразків використовували схему всебічного нерівномірного стиснення. При цьому здатність до формозміни високомідистих чавунів без помітного руйнування залежить від вмісту міді, що збігається з результатами попередніх робіт [24, 98, 99, 122]. Узагальнені результати досліджень характеристик пластичності Cu -чавунів при холодному деформуванні в умовах всебічного нерівномірного стиснення вказують на залежність критичних деформацій від типу та структурних особливостей металічної матриці. Серед інших параметрів, які впливають на характер пластичної деформації, помітний вплив чинить присутність

графітної фази. В зв'язку з цим підбір дослідних зразків для експерименту проводився з врахуванням структурних особливостей сплавів після термообробки, що описано в методиці досліджень.

Як видно з представлених на рисунку 7.6 результатів суттєві зміни характеристик пластичності високомідистих чавунів різних структурних класів спостерігаються при концентраціях міді, що відповідають появі в структурі чавунів включень високомідистої фази різної морфології. Помітне підвищення пластичності проявляється в чавунах, в яких присутні сфероїдні включення $\Gamma + \epsilon$, в особливості, коли переважна більшість первинних кристалітів графіту охоплена товстою оболонкою з ϵ -фази. Збільшення кількості ϵ -фази ліквідаційного походження приводить до зворотного ефекту: ступінь критичної деформації зменшується. Таке явище може бути пов'язане з суттєвою локалізацією пластичного течіння та досягненням перезміцнення в окремих ділянках деформованих зразків, що ініціюється грубими ліквідаційними виділеннями ϵ -фази.

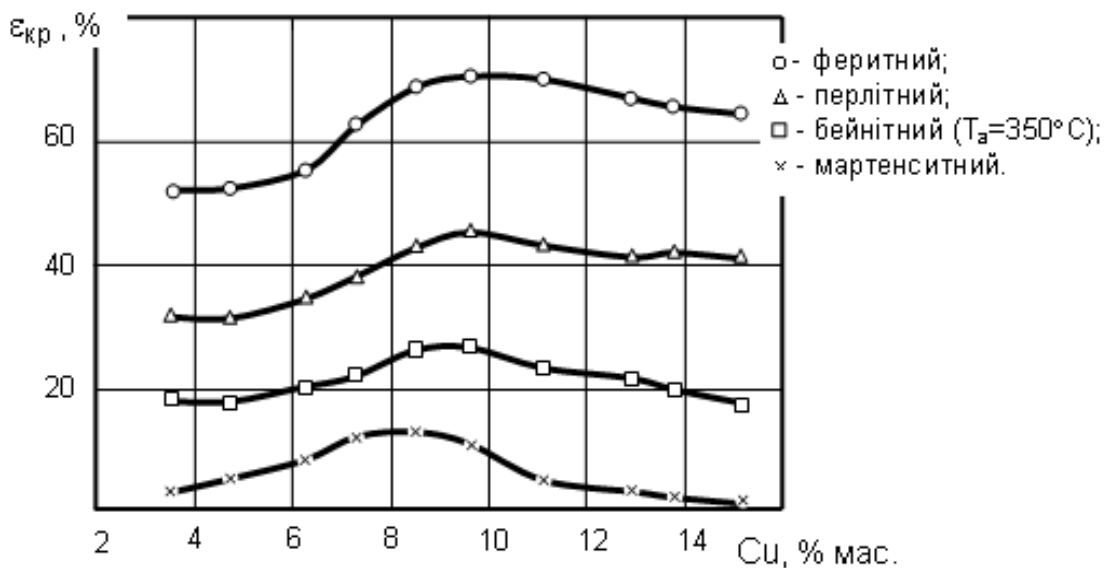


Рис. 7.6 – Залежність ступеня критичної деформації $\epsilon_{кр}$ при деформуванні в умовах всестороннього нерівномірного стиснення від вмісту міді та типу металічної матриці високомідистих чавунів.

В будь-яких випадках пластичної деформації високомідистих чавунів характер деформації пов'язаний з диференціацією їх структури. При цьому загальна здатність до пластичного течіння залежить від особливостей морфології та структури включень ϵ -фази, а також від деформації останньої.

Як показують результати металографічних досліджень реакцію ϵ -фази на пластичну деформацію ЛКМ можна спостерігати вже на початкових стадіях деформування зразків. В особливості це помітно при аналізі структури вільноструктурних включень ϵ -фази (рис. 7.7). При холодній пластичній деформації в даних включеннях з'являються чітко помітні полігональні границі та двійники. Двійникові прошарки можуть проходити через все тіло ϵ -фази. Формування полігональних границь пов'язане з інтенсивним перегрупуванням дислокаційних дефектів та можливістю переповзання дислокацій в інші площини ковзання. крім того, в ϵ -фазі як сплаві на основі міді, з врахуванням умов деформації може мати розвиток явище множинного ковзання, що сприяє фрагментації структури з утворенням полігональних границь. Можливість легкої реалізації тангенціальних напружень зсуву в сплавах міді добре відома [58, 64]. Об'ємна деформація включень ϵ -фази формує напружену ситуацію, якій властива множинність напрямків кристалографічного ковзання. Це безумовно сприятиме чіткій фрагментації включень високомідистої фази вже на ранніх стадіях деформації.

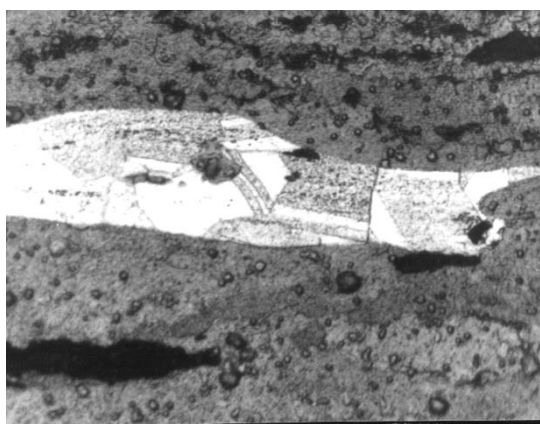


Рис. 7.7 – Явище фрагментації вільноструктурного включення ϵ -фази на початку пластичної деформації чавуну (6...10 % Cu) $\times 1000$.

Порівняно незначні розміри крапель ϵ -фази практично виключають участь даного морфологічного типу включень з процесу деформації ЛКМ на початкових стадіях. Металографічні дослідження вказують на відсутність суттєвих змін структури крапель ϵ -фази при осаджуванні зразків до 15...20 % відносної деформації (рис.7.8).

Як видно з представленого фрагменту структури деформованого ЛКМ краплевидна форма включення практично не змінює форму. В той же час детальним вивченням структури деформованих зразків встановлено, що спотворення крапель ε -фази можливе лише у випадку інтенсивного ковзання в зернах фериту, яке в окремих випадках співпадає з розміщенням краплини. Частіше таке явище спостерігається при великих ступенях деформації. При цьому форма включення спотворюється у відповідності з розвитком ковзання кристалографічних площин в металічній матриці чавуну і набуває витягнутої форми. Структура самої краплини ε -фази фрагментується за описаною вище схемою.

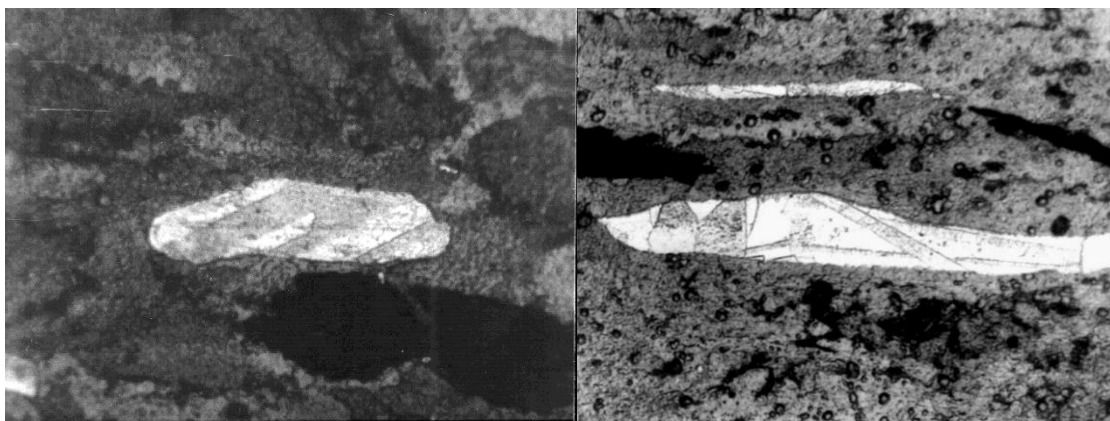


Рис. 7.8 – Структура та форма крапель ε -фази в деформованих на 20 % (а) та 40 % (б) зразках чавуну (6...10 % Cu) $\times 1000$.

Особливий розвиток пластичної деформації спостерігається в чавунах з вмістом міді більше 6,0 % мас. Характер зміни механічних параметрів для сплавів з 6,0...9,0 мас.% Cu був описаний в роботах [99, 144]. Основні відмінності пластичного течіння в даних сплавах пов'язані з присутністю в структурі сфероїдних включень $\Gamma + \varepsilon$, які характеризуються більшими розмірами в порівнянні з іншими морфологічними типами виділень ε -фази.

Враховуючи кулясту форму таких включень досить легко оцінити спотворення останніх за зміною сферичності. Зокрема при деформації осадкою циліндричних зразків сфероїдні включення $\Gamma + \varepsilon$ набувають помітної еліптичності. Оцінити це спотворення можна за

співвідношенням малої осі еліпса до великої (рис.7.9), відповідно, ступінь такого спотворення буде рівний:

$$\lambda = 1 - \frac{a}{b},$$

де: a та b – мала та велика вісь уявного еліпса, утвореного спотвореним включенням $\Gamma+\epsilon$.

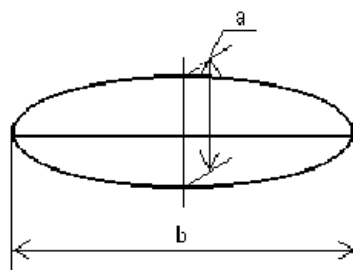
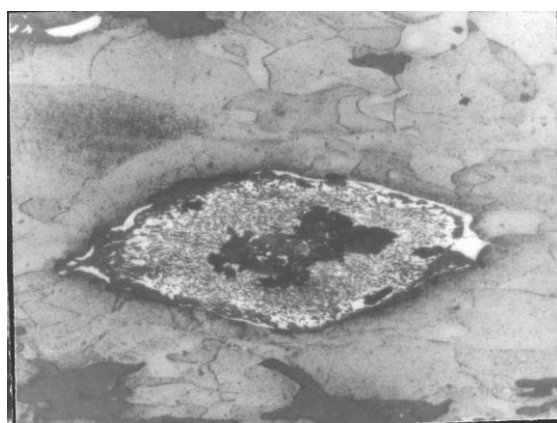


Рис. 7.9 – Схема спотворення сфероїду $\Gamma+\epsilon$ під час пластичного течіння.

Як показують результати структурних досліджень еліптичну форму включень $\Gamma+\epsilon$ можна спостерігати вже на початкових стадіях пластичної деформації (рис. 7.10). При цьому, з представлених фрагментів структури, різних ЛКМ, помітно, що ступінь еліптичності практично не залежить від вмісту міді. В той же час коефіцієнт λ неоднозначно змінюється в залежності від ступеня деформації (рис. 7.11).



а



б

Рис. 7.10 – Типовий вигляд сфероїдів $\Gamma+\epsilon$ холоднодеформованих ЛКМ $\times 400$: а – ступінь деформації 30 %; б – ступінь деформації 60 %.

Стрімке збільшення коефіцієнту λ на початку деформації вказує на значний розвиток пластичної деформації у включення $\Gamma + \epsilon$. При цьому на травленій поверхні включень можна спостерігати сліди фрагментації (рис. 7.12). Оптичне спостереження полікристалічних границь в ϵ -фазі включень $\Gamma + \epsilon$ ускладнюється наявними мікророзподіленнями графітної фази. Присутність мікрокристалів графіту сприяє більшій дисперсності фрагментів, що помітно на представленому рисунку.

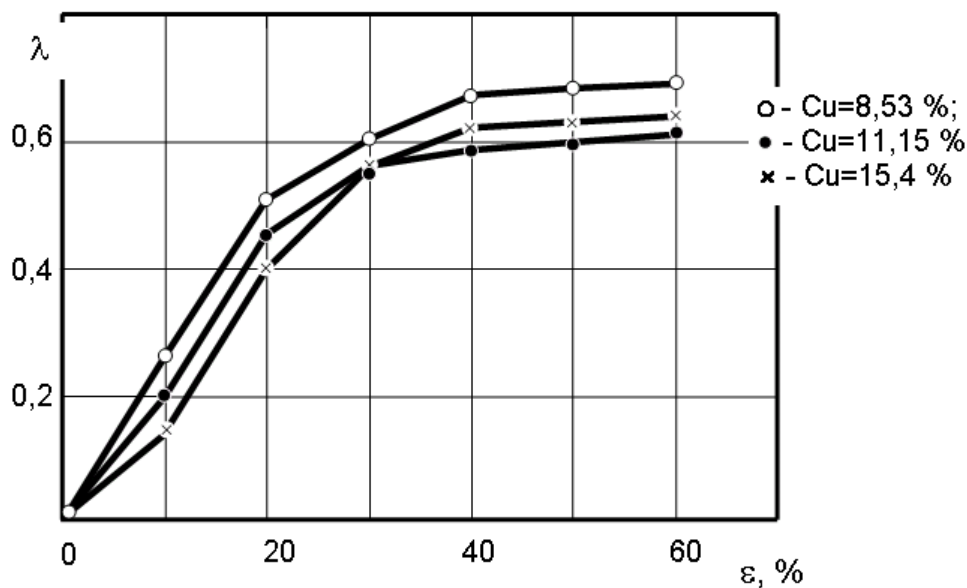


Рис. 7.11 – Залежність ступеня еліптичності від ступеня деформації та вмісту міді в феритних чавунах

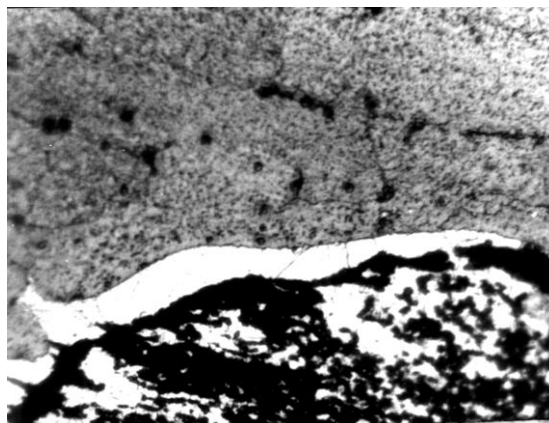


Рис. 7.12 – Фрагментація ϵ -фази сфероїдних включень $\Gamma + \epsilon$ в холоднодеформованому чавуні (6...10 % Cu) при загальному ступені деформації 30 %.

В той же час наявність рівномірно розподілених механічних частинок в сфероїдах $\Gamma + \epsilon$ забезпечує більшу рівномірність пластичного течіння в самому включенні. В процесі деформації беруть участь всі можливі системи ковзання, що виключає руйнування кристалітів графіту розміщених в ϵ -фазі. Мікрочастинки графіту перебувають ніби в в'язкому середовищі та при пластичній деформації можуть переміщуватись в ϵ -фазі, практично не змінюючи форми. Самі ж мікророзділення графіту ініціюють множинне ковзання в ϵ -фазі, що викликає появу значної кількості полікристалітів в першопочатковому монокристалічному каркасі ϵ -фази сфероїдів $\Gamma + \epsilon$.

Особливості такої деформації включень $\Gamma + \epsilon$ властиві практично всім структурним класам високомідистих чавунів. Дослідженнями феритних ЛКМ встановлено, що загальне пластичне течіння металічної матриці при степенях деформації зразка $< 30\%$ не має помітного розвитку. При цьому на фоні малодеформованого фериту спостерігаються спотворенні еліптичні ділянки, з присутніми тут включеннями $\Gamma + \epsilon$. Тобіж структурні дослідження вказують на переважну локалізацію пластичної деформації у сфероїдних включеннях $\Gamma + \epsilon$. На це, також, вказують результати вимірювання мікротвердості ϵ -фази та дані рентгеноструктурного аналізу (рис. 7.13) деформованих зразків. Як видно характер зміни мікротвердості та густини дислокацій α - та ϵ -фази відрізняється. На початку пластичної деформації збільшення H_u та ρ для ϵ -фази є більш інтенсивним в порівнянні з процесом зміцнення α -фази чавуну. По мірі зміцнення ϵ -фази спостерігається поступовий ріст твердості та густини дислокацій α -фази. При цьому суттєвий розвиток цього явища помітний при оптимальному зміцненні ϵ -фази, що відбувається при загальному ступені деформації зразків близько 40% . Густина дислокацій в ϵ -фазі при такому ступені деформації може досягати $10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Значне збільшення числа дислокаційних дефектів в ϵ -фазі відбувається за відомим механізмом розмноження дислокацій. При травленні ϵ -фази електронографічними дослідженнями виявлено присутність в ϵ -фазі деформованих на 30% ЛКМ фігур, що за морфологічними ознаками відповідають джерелу Франка-Ріда (рис. 7.14). На представленому фрагменті структури при глибокому травленні вдається виявити ступеньки, що відповідають послідовним площинам ковзання, які формуються при генерації деформаційним

джерелом. Кількість площин, як показують дослідження, відповідає значенням, що притаманні величинам деформації сплавів на основі міді значно більшим ніж 20...30 %. Тобто інтенсивність деформації ϵ -фази на початку розвитку пластичного течіння високомідистих чавунів більша в порівнянні з іншими фазами.

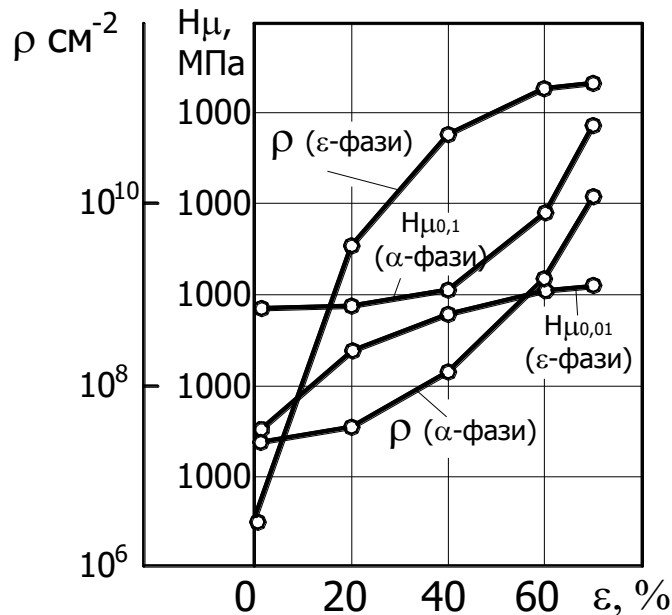


Рис. 7.13 – Зміна мікротвердості (H_μ) та густини дислокацій (ρ) від ступеня деформації α - та ϵ -фази високомідистого чавуну (8,53 % Cu).

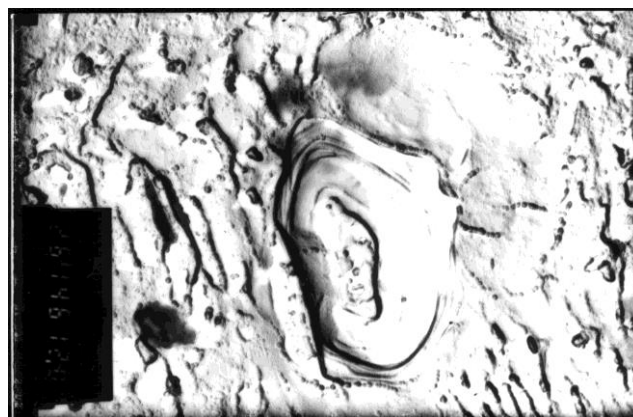


Рис. 7.14 – Джерело Франка-Ріда у сфероїдному включенні $\Gamma + \epsilon$ високомідистого чавуну (8,53. % Cu). $\times 12000$.

В центрі джерела Франка-Ріда виявляється зона інтенсивного травлення. Така зона відповідає локальним місцям концентрації домішок навколо дислокаційних дефектів за типом утворення хмарки Котрелла [145-147]. Домішкові атоми в даному випадку можуть гальмувати процес дислокаційного ковзання.

Інтенсивне розмноження дислокаційних дефектів стимулюється також наявністю мікровиділень графітної фази у включеннях $\Gamma+\epsilon$ та поліморфним характером пластичної деформації ϵ -фази, завдяки існуванню значного числа систем ковзання. Можливість інтенсивного ковзання та генерування дислокацій в різних просторових напрямках приводить до формування щільної коміркової будови ϵ -фази (рис. 7.15) в холоднодеформованих високомідистих чавунах.

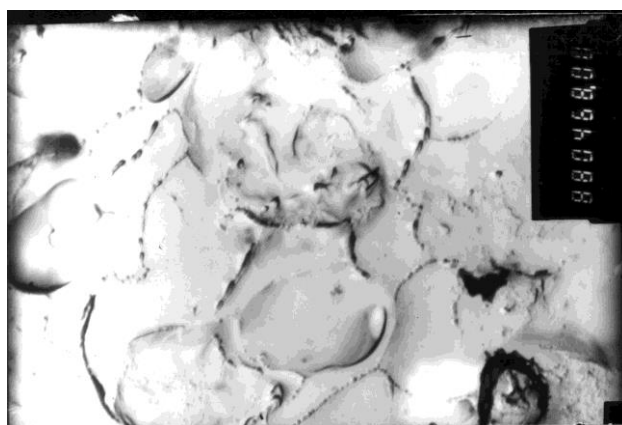


Рис. 7.15 – Типова коміркова будова у сфероїдних включеннях $\Gamma+\epsilon$ високомідистого чавуну (8,53. % Cu). $\times 8000$.

Як показують дослідження утворення коміркової будови ϵ -фази виникає в першу чергу у сфероїдних включеннях $\Gamma+\epsilon$. При аналізі електронографічних зображень крапель ϵ -фази та її ліквідаційних виділень, розвиток дислокаційного зміцнення та утворення коміркової будови відбувається лише при загальній деформації зразка більше 40 %. Водночас для включень $\Gamma+\epsilon$, фрагментованих мікровиділеннями графіту, сульфідів та ін., даний процес спостерігається при ступенях осаджування 25...30 %.

Таким чином, армування ϵ -фази більш твердими та крихкими включеннями, що не з'єднанні між собою, сприяє інтенсивному її зміцненню при холодній пластичній деформації. Порівняння цього процесу для різних морфологічних типів ϵ -фази можна провести за допомогою кривих представлених на рисунку 7.16. Як видно

досягнення оптимального зміцнення ε -фази включень $\Gamma+\varepsilon$ спостерігається на ранніх стадіях деформації зразка.

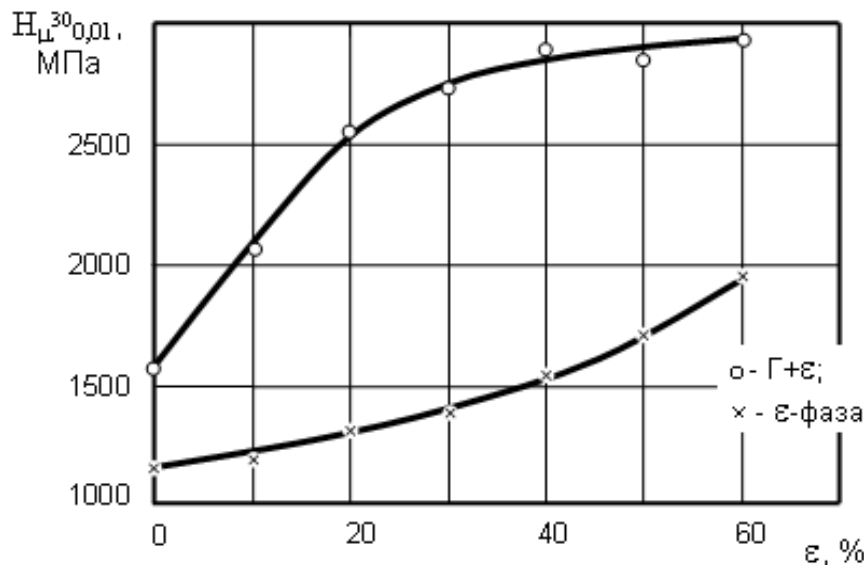


Рис. 7.16 – Залежність твердості ε -фази різних морфологічних типів від ступеня деформації для високомідистого чавуну (6...10 % Cu).

Однорідність будови та монокристалічність краплевидних і ліквацийних включень ε -фази приводить до розвитку пластичного течіння в них переважно в одній системі ковзання. Спотворення форми таких включень може бути найбільш виражене, особливо за умов локалізації дотичних напружень ковзання переважно в одному напрямку. В кінцевому рахунку спотворені включення даної морфології можуть суттєво послаблювати січення деформованих високомідистих чавунів. Найбільш небезпечними в цьому відношенні є ліквацийні включення ε -фази, оскільки вони характеризуються порівняно більшими розмірами та неправильною формою у виливках. При інтенсивній деформації ці включення можуть витягуватись у видовжені прошарки (рис. 7.17). Структура їх є як правило фрагментованою.

Краплевидні включення внаслідок незначних своїх розмірів менше схильні до утворення вказаного пороку структури деформованих ЛКМ. Крім того, компактна форма крапель не дозволяє включенню деформуватись з значним видовженням та в структурі деформованих чавунів інколи можна зустріти компактні краплі міді, що, практично, не зазнавали деформації.

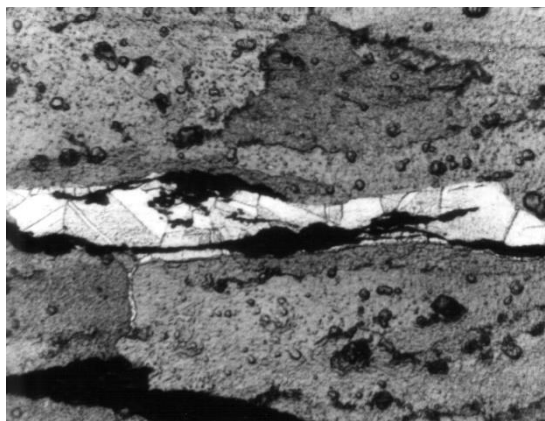


Рис. 7.17 – Спотворення лікваційних включень у видовжені прошарки при деформації високомідистого чавуну (15,4 % Cu) на 50...60 %. $\times 400$.

Підвищення ступеня деформації зразка до 50...60 % не викликає суттєвих змін форми включень ϵ -фази Cu-чавунів. Ступінь еліптичності (див. рис. 7.9) включень $\Gamma + \epsilon$ практично не змінюється. Така поведінка цих включень пов'язана з досягненням оптимального механічного зміцнення на початкових стадіях деформації (до 40 % відносної деформації зразка). По досягненню ступеня деформації 40 % ϵ -фаза включень $\Gamma + \epsilon$ характеризується досить розвинутою блочною будовою та високим значенням густини дислокацій. При підвищенні ступеня деформації дані показники практично не змінюються.

Таким чином при механічному навантаженні ϵ -фаза високомідистих чавунів здатна поглинати значну частину механічної енергії. Така здатність отриманих ЛКМ має особливо помітний розвиток при концентрації міді більше 8,0 % мас. З усіх морфологічних типів виділення ϵ -фази найбільш інтенсивно здатні поглинати пластичну деформацію сфероїдні включення $\Gamma + \epsilon$. Водночас спотворення цих включень не супроводжується їх видовженням у напрямку пластичного течіння, з виникненням явища нашарування структури деформованого чавуну. Останнє найбільш інтенсивно проявляється для сплавів з вмістом міді більше 12,0 % мас., коли в структурі виливків виявляється значна кількість лікваційних включень ϵ -фази. Однорідність їх структури викликає значне спотворення цих включень, яке прогресує на всьому проміжку пластичної деформації ЛКМ. На заключних стадіях деформації в місцях існування лікватів ϵ -фази утворюються видовжені смуги міді, з чітко вираженою фрагментованою поліструктурою.

Фрагментація структури ϵ -фази ЛКМ при механічній дії, з виникненням пластичної деформації, вказує на початкову монокристалічну будову включень ϵ -фази всіх морфологічних типів. Результати хімічного травлення структури ϵ - фази литих та холоднодеформованих ЛКМ травником одного складу відрізняються вказаним явищем.

З огляду на загальні закономірності формозміни включень ϵ -фази найбільш ефективним морфологічним типом включень є сфероїдні включення $\Gamma + \epsilon$. Їх структурний стан дозволяє досягнути щільної будови блоків та високих значень густини дислокацій. Ці параметри характеризуються більшою рівномірністю в тілі включення, що досягається внаслідок наявності тут мікровиділень графітної фази та сульфідів, тобто гетерогенної структури самого включення.

У дослідженнях чітко простежується позитивна роль ϵ -фази в процесах деформації приповерхневих шарів. Пластична деформація розвивається шляхом селективного поглинання (релаксації) напружень оболонкою ϵ -фази, що призводить у кінцевому підсумку до деформаційного зміцнення та затримує процес помітної інтенсивної пластичної деформації металеві матриці. При зміцненні приповерхневих шарів тертя під дією зовнішнього навантаження, спостерігається підвищення твердості ϵ -фази при стабілізації твердості Fe-матриці. Цим вдається частково виключити з процесу деформації графітну фазу, що розширює межі безпечного навантаження матеріалу при терті. ϵ -фаза в прилеглих до поверхні шарах під дією деформації набуває овальної форми (рис. 7.18).

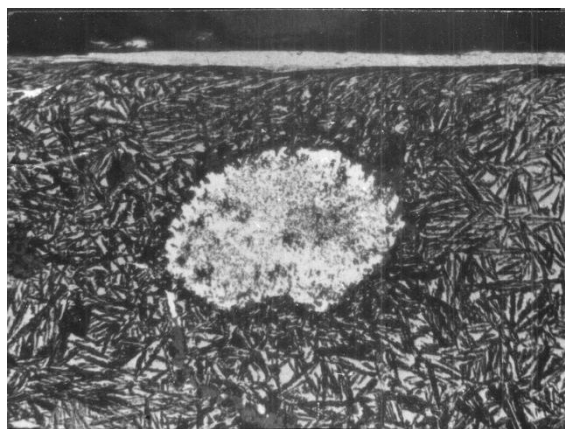


Рис. 7.18 – Мікроструктура приповерхневого шару тертя з ϵ -бронзою овальної форми (8,53 % мас., Си бейнітного класу). $\times 400$

Слід відзначити, що за наявності силового поля при терті значний вплив на зміну властивостей деформованих шарів має температура що розвивається в зоні тертя. У відповідності до досліджень [149] вторинна структур акумулює до 90...98 % енергії тертя. Фізична суть процесів накопичення і розсіювання енергії тертя заключається в тому, що при терті накопичуються дефекти структури та активізуються фізико-механічні процеси: поліморфні перетворення, дисперсійні виділення і т.д. [150]. Між білим шаром і бейнітною структурою мідистого високоміцного чавуну формується проміжний шар темного кольору (рис. 7.19).

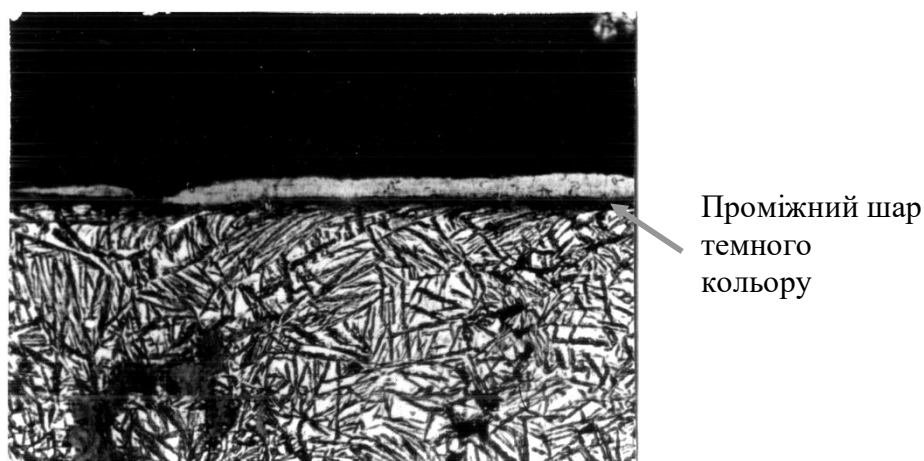


Рис. 7.19 – Мікроструктура при поверхневого шару мідистого високоміцного чавуну. $t_{iz}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8,53 % мас., Cu. $P=4,5\text{ МПа}$, $V=2,4\text{ м/с}$. $\times 400$

У таблиці 7.1 представлені результати пошарового аналізу фазового складу і параметрів субструктури приповерхневого шару. Перш за все, можна зробити висновок, що в робочому шарі спостерігається перебіг $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення та накопичення густини дислокацій особливо на відстані 4...6 мкм від поверхні тертя. При досягненні деякої критичної густини дефектів подальша деформація стає неможливою і поглинання енергії здійснюється за рахунок формування нових поверхонь розділу (проміжний шар темного кольору). Ресурс пластичності вичерпується і в процесі поглинання енергії включаються механізми руйнування. Починається

відшаровування білого шару, що істотно інтенсифікує процес зношування.

Таблиця 7.1 – Параметри структури шарів тертя бейнітного чавуну: $t_{iz}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$; 8,53 % мас., Cu; $P=4.5\text{ МПа}$, $V=5\text{ м/с}$

Ділянка зразка	Товщина шару	Розмір блоків D, нм	Мікроспотоврення Δ , $\times 10^{-3}$	Густина дислокацій ρ , 10^{12} см^{-2}	Кількість γ -фази, мас., %	Мікротвердість, H_{μ}
Проміжний шар темного кольору	4...6	1,0	0,77	29	0	500
Білий шар	2...3	0,6	4,23	48	49,6	10500

Для визначення межі температурного застосування мідистих високоміцних чавунів проводились дослідження встановлення критичної температури при перевищенні якої структура нижнього бейніту мідистого високоміцного чавуну починає зазнавати змін.

Високоміцний чавун із структурою нижнього бейніту ($t_{iz}=350^{\circ}\text{C}$, 8,53 мас.%, Cu) витримувався при температурі 400, 450, 500, 550 $^{\circ}\text{C}$ впродовж години. Оптичним спостереженням зразків встановлено, що в температурному діапазоні 400...500 $^{\circ}\text{C}$ морфологія бейнітної матриці залишається незмінною і відповідає структурі нижнього бейніту отриманій при 350 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 7.20 а). При досягненні температури 550 $^{\circ}\text{C}$ в структурі нижнього бейніту спостерігаються зміни. Структура нижнього бейніту починає втрачати голчастоподібну форму. Підвищення температури активізує дифузійні процеси в твердих розчинах α - та γ -фаз та сприяє формуванню більш рівноважної структури з утворенням троститних зон (рис. 7.20 б).

Високоміцні бейнітні чавуни є одним з перспективних матеріалів машинобудування. Застосування цих матеріалів у сучасному машинобудуванні дозволяє ефективно вирішувати одну з актуальних проблем промисловості, пов'язану з підвищенням зносостійкості. При цьому потрібно відмітити успішне використання чавунів для виготовлення зносостійких деталей відповідального призначення номенклатура яких постійно зростає. При цьому в матеріалознавстві

чавунів актуальним є завдання подальшого удосконалення функціональних властивостей чавунів підвищенням гетерогенності структури як можливого шляху покращення їх триботехнічних характеристик [151-153]. Необхідність такого підходу до формування високих характеристик зносостійкості узгоджується з відомими вимогами принципу Шарпі-Бочвара.

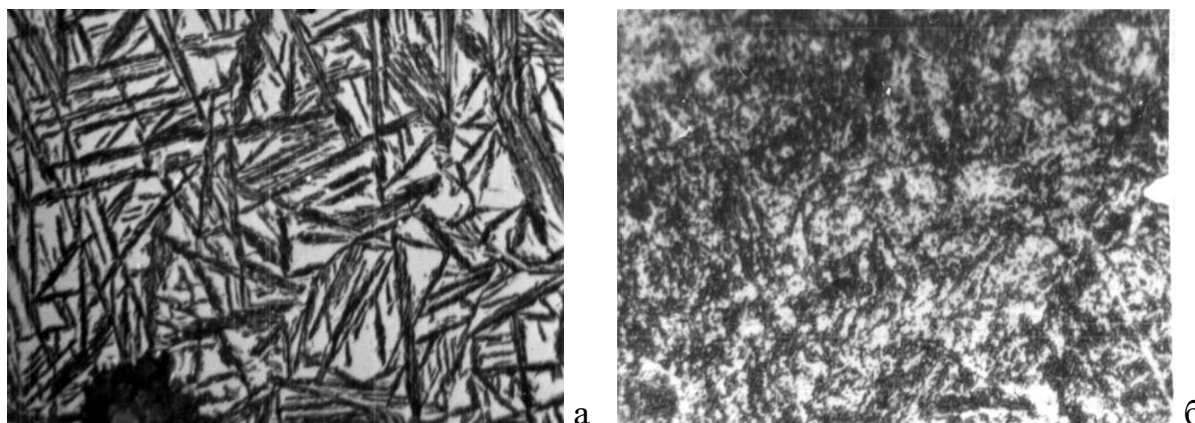


Рис. 7.20 – Мікроструктура мідистого високоміцного чавуну 8,53 % мас., Cu після термообробки: а- ($t_{\text{ауст}}=860^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow$ ($t_{\text{із}}=350^{\circ}\text{C}$, $\tau=2,5$ год). Травл. х 600; б- ($t_{\text{ауст}}=860^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow$ ($t_{\text{із}}=350^{\circ}\text{C}$, $\tau=2,5$ год) $\rightarrow$ ($t_{\text{нагр}}=550^{\circ}\text{C}$, $\tau=1$ год). Травл. х 600

7.4. Рекомендації щодо використання мідистих високоміцних чавунів

Узагальнений аналіз результатів роботи дозволяє віднести мідисті високоміцні чавуни бейнітного класу до категорії конструкційних матеріалів основним призначенням яких є стійкість до спрацювання. Запропонований в роботі спосіб підвищення зносостійкості сірих чавунів полягає в підвищенні ступеня гетерогенності бейнітної матриці наявністю нової фази на основі міді – ϵ -фази.

Дійсно, мідистий високоміцний чавун із структурою нижнього бейніту (8,53 мас.%, Cu; $t_{\text{із}}=350^{\circ}\text{C}$) володіє високими фізико-механічними характеристиками і серед них зносостійкістю в умовах тертя ковзанням.

Виливки в термообробленому стані рекомендуються для застосування в підшипниках ковзання (рис. 7.21), у вузлах тертя з обмеженим змащенням (рис. 7.22), що було підтверджено застосуванням вкладок проміжного підшипника шнека транспортної системи різних агрегатів з мідистого чавуну (складу C–2,8 % мас., Si–2,6 % мас., Mn–0,11 % мас., Cu–8,53 % мас. при вмісті P, S, Mg $\leq 0,1\%$ мас., решта Fe) на ПАТ “Гнідавський цукровий завод” (м. Луцьк).

Вкладки підшипників ковзання вказаних агрегатів є найбільш зношуваними деталями, які працюють в умовах обмеженого змащення.

Вкладки проміжних підшипників шнеків транспортних систем різних агрегатів працювали впродовж одного сезону і замінювались у зв'язку із непридатністю для подальшого використання через значне їх зношування. В окремих випадках довговічність їх роботи була ще меншою. При використанні мідистих високоміцних чавунів із структурою нижнього бейніту, довговічність роботи збільшилась не менш як у 2 рази. При цьому збереглась як простота технології виготовлення, так і хороша оброблюваність виливок.



Рис. 7.21 – Зовнішній вигляд вкладок проміжного підшипника шнека транспортної системи різних агрегатів з мідистого чавуну (складу С– 2,8 % мас., Si - 2,6 % мас., Mn – 0.11%, Cu - 8.53 % мас. при вмісті Р, S, Mg $\leq$ 0.1 % мас., решта Fe)

Висока зносостійкість мідистого високоміцного чавуну забезпечується поєднанням структури нижнього бейніту та збільшенням ступеня її гетерогенності за рахунок формування мідистих включень ϵ -фази, яка оточує графітні кристаліти. В лабораторних умовах встановлено, що вихід на поверхню тертя

включень ϵ -фази і графіту забезпечує формування граничного шару між спряженими поверхнями тертя.

При отриманні виливок із рекомендованих чавунів можна використовувати технологію широко використовувану в практиці виробництва виливок із високоміцного чавуну.



Рис. 7.22 – Зовнішній агрегатів у вузлах яких встановлені вкладки проміжного підшипника шнека транспортної системи з мідистого чавуну

Новизна розробленого мідистого високоякісного чавуну підтверджена видачою патенту на винахід № 29830А України, МКВ С22С37/10. Чавун/ Ю.Г. Бобро, М.В. Дмитріюк, Д.А. Гусачук, А.Ю. Бобро – № 97073926; заявл. 05.01.98; Опубл. 15.11.2000. Бюл. №6-П.

Підсумовуючи сказане, можна стверджувати, що в роботі:

I) вперше проведені дослідження мікроструктури нижнього бейніту у високоміцних чавунах, що містять мідь від 4 до 10 % мас., та визначено вплив високих концентрацій міді на фізико-механічні властивості високоміцних чавунів бейнітного класу;

II) вперше систематизовано природу процесів, що протікають у робочих шарах тертя мідистих високоміцних чавунів із структурою, до складу якої входять трибофази (Гр.+ ϵ -фаза) і легований міддю бейніт, і встановлено границю механічного навантаження для мідистих високоміцних чавунів бейнітного класу за параметрами тиску (Р) і швидкістю (V). Показано, що швидкість ковзання є не вищою за 3,5 м/с при навантаженні 1,5 МПа або навантаження в зоні контакту є не вищим за 3,5 МПа при швидкості ковзання 1,15 м/с;

III) розроблено технологічні принципи управління процесами формування гетерогенної структури, в тому числі, режими ізотермічного гартування сірих чавунів з вмістом міді (6...8 % мас.),

що дають можливість отримати мікроструктуру, яка наділяє високоміцні чавуни найбільш високими характеристиками зносостійкості в умовах тертя ковзання.

На базі сформульованих наукових засад та одержаних експериментальних даних розроблено нові склади вихідних композицій з вмістом міді 6...8 % мас. та встановлено оптимальні параметри ізотермічного гартування ($860^{\circ}\text{C} \rightarrow 350^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$) високоміцних чавунів, завдяки чому отримано мікроструктуру, до складу якої входять трибофази (Гр.+ ϵ -фаза) і легований міддю бейніт, що забезпечують їм високу зносостійкість в умовах тертя ковзання.

Інтенсивність зношування матеріалу в залежності від величин швидкості ковзання і навантаження вирізняє два етапи. На першому можна прослідкувати поступовий незначний ріст інтенсивності зношування. На другому етапі зносостійкість матеріалу немонотонно спадає, що, ймовірно, пов'язано з вичерпуванням роздільних властивостей граничного шару і появою в окремих місцях ювенільних ділянок. Механічна енергія, яка “закачується” в матеріал під дією зовнішніх сил, недостатньо нейтралізується процесами дисипації і ініціює виникнення вторинних структур.

Знайдено оптимальний склад мідистого високоміцного чавуну (C - 2,8 % мас., Si – 2,6 % мас., Mn – 0,11 % мас., Cu – 8.53% мас. при вмісті P, S, Mg $\leq$ 0,1% мас., решта Fe) та розроблено технологічні принципи управління мікроструктурою високоміцного чавуну, що полягають у розробці режиму зміцнюючої термічної обробки: аустенізація $860 \pm 10^{\circ}\text{C}$, ізотермічне гартування при температурі 350°C з витримкою при цій температурі впродовж 2...2,5 год., охолодження на повітрі.

8 Основні наукові результати та узагальнення щодо їх значення для практики матеріалознавства

Підсумком комплексних досліджень є отримано нових литих композиційних матеріалів на основі чавунів, які завдяки мультифазності свого структурного стану та своєрідності морфології виділення трибофаз можна віднести до нової групи ЛКМ ендегенного походження. Характерною особливістю є присутність рівномірно розподілених макровключень у вигляді складної суміші фаз $\text{Gr} + \epsilon$ та домішками, які за хімічним станом можна віднести до добре відомих трибосплавів – бронз. Позитивним ефектом є регулярність розмірів (близько 150...200 мкм) і компактна форма таких утворень, включно, до сфероїдної. Факт формування такої складової чавунів відносимо до головного наукового результату досліджень всієї роботи.

Під час наукових обґрунтувань, експериментально підтверджено можливість використання деяких положень нерівноважної термодинаміки та синергетики, і насамперед цілеспрямованого регулювання флуктуаціями у розплавах, пов'язаних з утворенням емульсійного стану та формуванням особливого типу Cu -фази. Розвиток явищ самоорганізації структури, зобов'язаний формуванню особливої флуктуаційної ситуації за умов легування чавуну міддю (6...10 % Cu), модифікації та термочасової обробки розплавів. Концентраційні та енергетичні флуктуації полегшують процеси дисипації, якісна картина яких фіксується внаслідок біфуркацій. Шляхом регулювання кінетичних параметрів вдалося досягти формування евтектичних графітних колоній, зростання яких супроводжувалося заміщенням аустеніту міддю з подальшим формуванням $\text{Gr} + \epsilon$ сфероїдів. Цим вдається уникнути процесу вибіркової коалесценції та зростання коефіцієнта полідисперсності емульсії, а також сидементації міді.

Отримані композити за кількісним співвідношенням присутніх у структурі трибофаз ($\epsilon\text{-Cu} + (\text{Gr} + \epsilon\text{-Cu}) + \text{Gr}$) наближені до одного із законів симетрії: у цьому випадку субсиметрії (1:3). При цьому самі сфероїди $\text{Gr} + \epsilon$ за структурними ознаками характеризуються високим ступенем гетерогенності та за кількістю графіту та міді наближаються до співвідношення 50:50, тобто відповідають антисиметрії 1:1. Це надає висококомедистим чавунам специфічних властивостей, за рахунок здатності до ефективної дисипації зовнішньої енергії з розвитком

процесів самоорганізації структури та проходження біфуркаційних перетворень.

У дослідженнях вирішена науково-технічна задача із розробки технологічних принципів управління процесами формування гетерогенної структури нових високоефективних матеріалів на основі мідистих високоміцних чавунів бейнітного класу і встановлення кореляційних взаємозв'язків мікроструктура – властивості, на підставі яких проведена оптимізація складу антифрикційних матеріалів, дозволяє системно вирішити питання підвищення ефективності роботи пар тертя в режимі ковзання.

Нові сфероїдні включення $\text{Gr}+\epsilon$ є досить термостабільними і практично не зазнають змін за всіх видів традиційної термічної обробки високомецистих чавунів. У розроблених сплавах мікрровключення міді насичують металеві фази чавуну, що досить описано у багатьох роботах інших авторів. У наших дослідженнях такі дрібнодисперсні частинки Cu -фази виявлені також у структурі бейніту. У дослідженнях на зносостійкість встановлено, що найменшим зносом характеризуються чавуни із структурою нижнього бейніту ($t_{\text{аус}}=350^\circ\text{C}$) та вмістом міді 7...9 %. Такі сплави можна рекомендувати для заміни дорогих бронз.

Вперше показано, що в цій категорії сплавів висока зносостійкість формується за рахунок утворення структури особливого виду, яка є конгломератом із трибофаз ($\text{Gr}+\epsilon$ -фаза) і металеві матриці зі структурою нижнього бейніту, який складається з α - і γ -фаз у співвідношенні 50:50. Це забезпечує високі характеристики зносостійкості. Показано, що більша частина міді міститься в γ -фазі. Такі сплави в умовах тертя ковзання мають підвищену зносостійкість і низькі значення коефіцієнта тертя ($\leq 0,2$), а під час тертя відбувається масоперенесення, а на поверхні тертя формується проміжний шар, що складається з продуктів руйнування графіту і ϵ -фази, який виступає як мастило.

Встановлено, що за зносостійкістю високоміцний чавун можна співставити з хромистим зносостійким чавуном типу 150ИЧХ15. Це дає можливість рекомендувати використання розроблених матеріалів – мідистих чавунів бейнітного класу (складу мас. %: $\text{C}-2,9\ldots 3,2$; $\text{Cu}-8\ldots 10$; $\text{Si}-2,7\ldots 2,9$) після ізотермічного гартування за режимом: $860^\circ\text{C} \rightarrow 350^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$, для виготовлення виливок трибовиробів, а також в якості вузлів тертя. Розроблено технологічні

принципи управління мікроструктурою високомічного чавуну, що полягають у розробці режиму зміцнюючої термічної обробки: аустенізація 860 ± 10 °С, ізотермічне гартування при температурі 350 °С з витримкою при цій температурі впродовж 2...2,5 год., охолодження на повітрі.

Виливки високомічного міднистого чавуну оптимізованого складу та отриманого згідно з розробленими технологічними принципами рекомендуються для застосування в підшипниках ковзання, у вузлах тертя з обмеженим змащенням. Композиційний матеріал пройшов апробацію та впроваджений у відповідні вузли та механізми. Можливість заміни розробленими сплавами деяких антифрикційних бронз дозволить досягти економічного ефекту.

В основу наукових принципів створення та керування структурою і властивостями ЛКМ слід покласти принципи легування, модифікування, термочасової обробки розплавів, термообробки виливків та принцип структуроутворення при механічному навантаженні. З цих позицій в роботі показана можливість суттєвого підвищення ступеня гетерогенності ЛКМ на базі чавунів при їх легуванні з надлишком міді як елементом, що обмежено розчиняється в сплавах заліза. При цьому важливого значення набуває необхідність диспергування розплаву краплями міді з утворенням емульсії, що практично досягається шляхом регулювання вмісту в чавуні елементів емульгаторів: С, та Si. Тобто, важливим аспектом в ливарній технології отримання ЛКМ є вуглецевий еквівалент, від значення якого залежать біфуркаційні явища і відповідно напрямок розгалуження термодинамічного стану системи. Регулювання даного параметра виконувалось в роботі шляхом модифікування розплаву чавунів. Наступним важелем у формуванні структури є термочасова обробка, яка полягає в заохолодженні розплаву присадками міді. Це дозволяє свідомо регулювати тепловими, енергетичними та концентраційними потоками, від чого залежить частота та густина флуктуацій і, відповідно, регулярність розподілення сфероїдів $\Gamma + \epsilon$ у виливках. Подальшому підсиленню гетерофазних явищ сприяє термообробка, при цьому найбільшого ефекту з позицій підвищення кількості трибофаз слід вважати повний графітизуючий відпал. Як встановлено, для ЛКМ з феритною структурою металічної матриці, ефективним механізмом зміни властивостей слід вважати пластичну деформацію.

Список використаних джерел

1. Cast Iron Science and Technology, ASM Handbook, Edited By Doru M. Stefanescu, ASM International, 2017, V. 1A, <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v01a.a0006315>.
2. Horstmann, Dietrich. Das Zustandsschaubild Eisen Kohlenstoff. Düsseldorf: Verlag Stahleisen mbH, 2004. ISBN 3-514-00337-8.
3. Alloy Cast Irons, Metals Handbook Desk Edition, 2nd ed., Edited By Joseph R. Davis, ASM International, 1998, <https://doi.org/10.31399/asm.hb.mhde2.a0003111>.
4. Неижко И.Г. Графитизация и свойства чугуна. Киев, Наукова думка, 1989. - 208 с.
5. Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом / Э. В. Захарченко, Ю.Н. Левченко, В.Г. Горенко, П.А. Вареник. – Киев: Наукова думка, 1986. – 234 с.
6. Найдек, В. Л., Неижко И. Г., Гаврилюк В. П. Шаровидный графит в чугунах. Процессы литья, 2012. – № 5. – С. 33-42.
7. Савуляк, В. І., Янченко О. Б. Економічні технології високоміцних графітованих сплавів заліза : монографія. Вінниця : ВНТУ, 2014. – 160 с.
8. Eike Wüller. Einfluss von Legierungselementen auf die Gefügeausbildung und mechanische Eigenschaften von Gusseisen mit Kugelgraphit: Ergebnisse aus Forschung und Entwicklung, Band 17 (2015). RWTH Aachen University. Bd. 115.
9. Richard B. Gundlach, White Iron and High-Alloyed Iron Castings, Casting, Vol 15, ASM Handbook, Edited By Srinath Viswanathan, Diran Apelian, Raymond J. Donahue, Babu DasGupta, Michael Gywn, John L. Jorstad, Raymond W. Monroe, Mahi Sahoo, Thomas E. Prucha, Daniel Twarog, ASM International, 2008, p 896–903, <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v15.a0005327>.
10. Слынько Г.И. Фосфористый чугун. Материаловедческие аспекты структурного упрочнения. Мелитополь: ООО «Издательский дом Мелитопольской городской типографии», 2011. – 296 с.
11. Elliott R. Cast iron Tehnologies. Butterworths. – 1988. – 244 p.
12. Бобро А.Ю., Бобро Ю.Г. Сьогодення і майбутнє чавунів як ливарних композитних матеріалів // Ідея. – № 4–5. – 1997. – С.263–277.
13. Novitsky V.G., Tihonovich V.I., Havriliuk V.P. Elaboration of cast Fe-Cr-Cu-C system composites for sliding friction/ Proceedings of 1st International Conference on Tribology in Environmental Design 2000, Bournemouth University, UK.
14. Il'inskii, V.A., Zhukov, A.A., Kostyleva, L.V. et al. Composite structure of cast iron and the connection between its secondary and primary structures. Met Sci Heat Treat 28, 490-493 (1986). <https://doi.org/10.1007/BF00780640>.
15. Сучасні уявлення про структуроутворення у графітованих чавунах (огляд) / Верховлюк А.М., Сергієнко Р.А., Щерецький О.А. та ін. Металознавство та обробка металів, 2018. – №1. – С. 9-22.
16. Іванов В. Г. Особливості формоутворення графіту в синтетичному чавуні під час плавки у вакуумі. Металургія, 2017. – Вип. 1 (37). – С. 11-16.

17. Kazemi, Masumeh & Kiani-Rashid, Alireza & Nourian, Ahmad & Babakhani, Abolfazl. (2014). Investigation of microstructural and mechanical properties of austempered steel bar-reinforced ductile cast iron composite. *Materials and Design*. 53. p.1047-1051. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.088>.
18. G. Balachandran, Aravind Vadiraj, M. Kamaraj, Ekusa Kazuya, Mechanical and wear behavior of alloyed gray cast iron in the quenched and tempered and austempered conditions, *Materials & Design*, Volume 32, Issue 7, 2011, P. 4042-4049, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.03.054>.
19. C.H. Lorig, R.R. Adams, Copper as an alloying element in steel and cast iron, New York, 1948.
20. De Sy A. L. Graphite Spherulite Formation and Growth. *Foundry*. 1953. Vol. 81. P. 110-114.
21. Neumeier, L. A. und Betts, B. A. Ductile Iron Containing Tin, Copper and Other Contaminants. *AFS Transactions*. 1976, Bd. 84.
22. Pan, E. N., Lou, M. S. und Loper, C. R. Jr. Effects of Copper, Tin, and Manganese on the Eutectoid Transformation of Graphitic Cast Irons. *AFS Transactions*. 1979, Bd. 87.
23. Silman, G.I., Kamynin, V.V. & Goncharov, V.V. On the mechanisms of copper effect on structure formation in cast iron. *Met Sci Heat Treat* 49, 387–393 (2007). <https://doi.org/10.1007/s11041-007-0072-z>.
24. Yu.G. Bobro, N.V. Dmitriyuk, D.A. Gusachuk, High-copper nodular cast irons. (1997) *Litejnoe Proizvodstvo*, (10), pp. 9-11.
25. *Spravochnik po chugunnomu lityu / pod red. N.G. Girshovicha*. – L.: Mashinostroenie, 1978. – 758 s.
26. Bataev, A. A., Stepanova, N. V., Bataev, I. A., Kang, Y., & Razumakov, A. A. (2018). Special Features of Precipitation of ϵ -Cu Phase in Cast Irons Alloyed with Copper and Aluminum. *Metal Science and Heat Treatment*, 60(3–4), 150–157. <https://doi.org/10.1007/s11041-018-0253-y>.
27. Cheng X.A. Comparative study on gray and nodular cast irons surface melted by plasma beam / X. Cheng, S. Hu, W. Song // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 101. – P. 177-183
28. Collini L. Microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron / L. Collini, G. Nicoletto, R. Konečná // *Mater. Sci. & Eng. A*. – 2008. – Vol. 488. – P. 529–539.
29. Lin C.-K. Effect of electroless nickel interlayer on wear behavior of CrN/ZrN multilayer films on Cu-alloyed ductile iron / Ch.-K. Lin, Ch.-H. Hsu, Sh.-Ch. Kung // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 284. – P. 59–65.
30. Podgornik B. Improvement of ductile iron wear resistance through local surface reinforcement / B. Podgornik, J. Vizintin, I. Thorbjornsson // *Wear*. – 2012. – Vol. 274–275. – P. 267–273.
31. Wang Y. Sliding wear behavior of Cr-Mo-Cu alloy cast irons with and without nano-additives / Y. Wang, Zh. Pan, Zh. Wang // *Wear*. – 2011. – Vol. 271. – P. 2953–2962.

32. Hasanli R.K. Wear Resistance of Economically Alloyed High-Strength Iron with Globular Graphite after Casting in Metallic Molds // Russian Engineering Research. – 2012. – Vol. 32. – № 1. – P. 39–41.
33. Carazo F.D. Effective properties of nodular cast-iron: A multi-scale computational Approach / F.D. Carazo, S.M. Giusti, A.D. Boccardo, L.A. Godoy // Computational Materials Science. – 2014. – Vol. 82. – P. 378–390.
34. J.R. Keough, K.L. Hayrynen, Heat Treatment of High-Alloy White Cast Irons, Cast Iron Science and Technology, Vol 1A, ASM Handbook, Edited By Doru M. Stefanescu, ASM International, 2017, p 275–283, <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v01a.a0006305>
35. Gonzaga R.A. Influence of ferrite and pearlite content on mechanical properties of ductile cast irons // Mater. Sci. & Eng. A. – 2013. – P. 1–8.
36. Hyrshovych N.H. Krystalizatsiya y svoystva chuguna v otlivkah. M.-L.: Mashynobylding, 1966.
37. Fredriksson H. On the solidification of nodular cast iron and its relation to the expansion and contraction / H. Fredriksson, J. Stjern Dahl, J. Tinoco // Mater. Sci. Eng. – 2005. – Vol. 413. – P. 363–372.
38. Pietrowski S. Crystallisation of ductile cast iron with Mo, Cr, Cu and Ni / S. Pietrowski, G. Gumienny // Archives of Foundry. – 2006. – Vol. 6 (22). – P. 406–415.
39. Hecht M. Shape of Graphite Usual Tensile Properties SG Cast Iron. Part I / M. Hecht, F. Condet // Fonderie, Fondateur d'aujourd'hui. – 2002. – Vol. 212. – P. 14–28.
40. Chugun: Sprav. yzd. / pod. red. A. D. Shermana y A. A. Zukova. M.: Metalurgiya, 1991. 576 s.
41. Поверхностная прочность материалов при трении / Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, А.К. Караулов и др. – К.: Техніка, 1976. – 292 с.
42. Кришнадев М.Р. Медь в черных металлах / М.Р. Кришнадев, под ред. И. Ле Мея и Л.М. Шетки. Перевод с английского под ред. акад. РАН О. А. Банних. – М.: Металлургия, 1989. – С. 310.
43. Effenberg G., Ilyenko S. Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data // Springer. – 2009. – v. 11. – P. 135–147.
44. Moss A. The influence of copper in the properties of ductile iron // Castings. – 1964. – №9. – P. 29–37.
45. Литовка В.И. Повышение качества высокопрочного чугуна в отливках / В.И. Литовка. – Київ: Наукова думка, 1987. – 208 с.
46. Hsu C.-H. A study on microstructure and toughness of copper alloyed and austempered ductile irons / Ch.-H. Hsu, K.-T. Lin // Mater. Sci. & Eng. A. – 2011. – Vol. 528. – P. 5706–5712.
47. Hafiz M.J. Mechanical properties of SG-iron with different matrix structure // J. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 36 (5). – P. 1293–1300.
48. Minkoff I. The physical Metallurgy of Cast Iron. – New York: John Wiley and Sons, 1983. – P. 201.

48. Кириевский Б.А. Хромистый чугун, оптимизация состава и структуры / Б.А. Кириевский, Т.К. Изюмова // *Металл и литье Украины*. – 1984. – № 4–5. – С. 19–24.
49. Тихонович В.И. Управление износостойкостью хромистых сталей и чугунов путем создания оптимальной гетерогенной структуры / В.И. Тихонович // *Процессы литья*. – 1994. – №1. – С. 104–108.
50. Kovacs B.V. Keough J.R. ADI, an Engineering Material // *Proceedings of the Conference on Advances in High Integrity Castings*. – Chicago, Illinois, USA, 24–30 Sept. 1988. – P. 91–98.
51. Silman G.I. Struktura i svojstva chugunov s legiruyushimi elementami / G.I. Silman, V.A. Tejh // *MiTOM*. – 1969. – №11. – S. 28–31.
52. Rouns T.N., Rundman K.B. Constitution of Austempered Ductile Iron and Kinetics of austempering // *AFS Transaction*. – 1987. – V. 116. – P. 851–874.
53. Таран Ю.Н. Сучасні уявлення про кінетику бейнітного перетворення матриць чавунів з кулястим графітом / Ю.Н. Таран, А.Ю. Куцов // *МОН*. – 1996. – №3. – С. 3–14.
54. Lyubarskij I.M. Metallofizika treniya / I.M. Lyubarskij, L.S. Palatnik. – М.: Metallurgiya, 1976. – 176 s.
55. Diagrammy sostoyaniya dvoynyh i mnogokomponentnyh sistem na osnove zheleza/ O.A. Bannyh, P.B. Budverg, S.P. Alisova i dr.: Pod red. O.A. Bannyh i M.E. Drica. – М.: Metallurgiya, 1986. – 440 s.
56. Olsen W., Shurman E., Florin C. – *Arch. Eisenhnttenw.*, 1961, Vol.32, №10, s. 719–728.
57. Chang Y.A. and all. Phase Diagrams and Thermodynamic propertiees of Jernary Coopermetal sistem. Monograph VI – New– Jork: I NCRA, 1979.
58. Mettalography. Ohio: MSM. Metals Park, Vol 8, 1973.
59. Löhberg K., Kohring K. – *Giesserei Technisch wissenschaftliche Bei hesfe.*, 1965, v.17, №3.
60. Cu (Copper) Binary Alloy Phase Diagrams, Alloy Phase Diagrams, Vol 3, ASM Handbook, Edited By H. Okamoto, M.E. Schlesinger, E.M. Mueller, ASM International, 2016, p 304–326, <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v03.a0006159>.
61. Cu (Copper) Ternary Alloy Phase Diagrams, Alloy Phase Diagrams, Vol 3, ASM Handbook, Edited By H. Okamoto, M.E. Schlesinger, E.M. Mueller, ASM International, 2016, p 726–736, <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v03.a0006240>.
62. Kubaschewski O. Яron – Binary phase Diagrams Berlin: Springen – Versag, 1982. – 185 p.
63. Chang Y.A. and all. Phase Diagrams and Thermodynamic propertiees of Jernary Coopermetal sistem. Monograph VI – New– Jork: I NCRA, 1979.
64. Gudremon E. Specialnye stali. – М.: Metallurgiya, 1970. – Т.Р. –1638s.
65. Kobelev N.I. Legirovanie serogo chuguna medyu i ee komponentami// *Litejnoe proizvodstvo*. – 1973. – №6. – S.46–47.
66. Bunin K.P., Taran Yu.N. Stroenie chuguna. – М.:Metallurgiya,1972. – 160 s.
67. Pivovarskij E. Vysokokachestvennyj chugun. – М.: Metallurgiya, 1965. t.I. – 160 s.

68. Gerek A., Bajka L., Legirovannyj chugun – konstrukcionnyj material. – M.:Metalurgiya,1978.– 160 s.
69. Frenkel Ya.I. Kineticheskaya teoriya zhidkostej. Izbr. trudy.– t. III.– M.: Izd-vo AN SSSR, 1959.
70. Danilov V.I. Stroenie i kristallizaciya zhidkostej. – K.: Nauk. dumka, 1956.
71. Pings S. Fizika prostyh zhidkostej. – M.: Mir, 1975.
72. Enderbi Dzh. Fizika prostyh zhidkostej. – M.: Mir, 1973
73. Harkov E.I., Lysov V.I., Fedorov V.E. Fizika zhidkih metallov.– Kiev: Vysshaya shkola, 1979.– 248 s.
74. Romanova A.V. Osobennosti struktury blizhnego poryadka metallicheskih splavov i svyaz ih s kristallicheskoj strukturoj: Avtoref. dis. ... d-ra fiz.-mat. nauk.– Kiev,1978.– 46 s.
75. Ubbelode A.R. Rasplavlennoe sostoyanie veshestva. – M.: Metallurgiya, 1982.
76. Elanskij G.N. Stroenie i svojstva rasplavov. Ucheb. posobie dlya vuzov. – M.: Metallurgiya, 1991.– 160 s.
77. Esin O.A., Geld P.V. Fizicheskaya himiya pirometallurgicheskikh processov. – Izd. 2-e, ispr. i dop. – M.: Metallurgiya, 1966. Ch.2.–703 s.
78. Baum B.A. Metallicheskie zhidkosti – problemy i gipotezy. – M.: Nauka, 1979. – 120 s.
79. Baum B.A., Geld P.V., Tyagunov G.V. – Fizika metallov i metallovedene – 1967.–t.27. vyp.1.– S.181-187.
80. Geld P.V., Baum B.A., Petrushevskij M.S. Rasplavy ferosplavnogo proizvodstva. – M.:Metalurgiya,1973.– 288 s.
81. Vertman A.A., Samarin A.M. Svojstva rasplavov zheleza. – M.: Nauka, 1970. – 280 s.
82. Vertman A.A., Samarin A.M. Metody issledovaniya svojstv metallicheskih rasplavov. – M.: Nauka, 1969. – 280 s.
83. Ivanov V., Pirozhkova V., Lunev V. Research of structure and formation of nodular graphite inclusions in ductile cast iron. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2016. № 3(5). P. 31-36.
84. Іванов В. Г. Особливості формоутворення графіту в синтетичному чавуні під час плавки у вакуумі. Металургія. 2017. Вип. 1 (37). С. 11-16.
85. Rana, Radhakanta. High-Performance Ferrous Alloys 1st ed. 1st ed. 2021, Cham Springer International Publishing, <https://doi.org/10.1007/978-3-030-53825-5?nosfx=y>.
86. Hiroaki Okamoto, Phase Diagrams of Binary Iron Alloys. ASM International, 1993. – p. 472.
87. Kunin L.L. Poverhnostnye yavleniya v metallah. – M.: Metalurgiya, 1955. – 230 s.
88. Христенко В.В., Кириевский Б.А. Расчет параметров уравнений равновесия между жидкими фазами в системах с областью несмешиваемости в жидком состоянии // Процессы литья. – 1999. – №4. – С. 3-11.
89. Chang, Y.A., et al., Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Ternary Copper-Metal Systems, INCRA Monograph VI, INCRA, New York (1979).

90. Le May, Iain., Schetky, L. McDonald. Copper in iron and steel. John Wiley & Sons, Inc. New York (1982).
91. M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., McGraw Hill, New York, 1958
92. F. A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, 2nd Suppl., McGraw-Hill, New York, 1969.
93. Бобро Ю.Г., Платонова Л.А. Некоторые особенности микроструктуры высокопрочных чугунов, легированных медью// Сб. Новое в металлографии чугуна. Киев: ИПЛ, 1981. - С.94-99.
94. Бобро Ю.Г., Коваленко О.И., Платонова Л.А. Исследование влияния меди и ванадия на структуру и свойства высокопрочного чугуна // Кристаллизация, структурообразование и свойства модифицированного чугуна. – Киев. – 1982. – С.52-55.
95. Lemb R.M. Vliyanie medi na svojstva magnievogo chuguna. Per. s franc./ Congres internationale of castings, Paris, 1953.
96. G.I. Silman, V.A. Teikh, and G.S. Sosnovskaya, “Copper in iron castings with flaked and globular graphite,” Liteinoe Proizvod., No. 10, 8 – 9 (1975).
97. Agunsoye, J.O., Bello, S.A., Hassan, S.B., Adeyemo, R.G. and Odii, J.M. (2014) The Effect of Copper Addition on the Mechanical and Wear Properties of Grey Cast Iron. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2, 470-483. <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2014.25048>.
98. Dmytiryuk, M., Husachuk, D., Parfentieva, I., Feshchuk, Y., 2020. High-Copper Cast Irons for the Products of Tribotechnical Applied. KEM 864, 292–302. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.864.292>.
99. Yu.G. Bobro, D.A. Gusachuk, N.V. Dmitriyuk, Wear-resistance of bainite medium-copper cast iron with compact graphite. (1998) Trenie i Iznos, 19 (3), pp. 386-390.
100. N.V. Stepanova, I.A. Bataev, Youn-Bae Kang, D.V. Lazurenko, A.A. Bataev, A. Razumakov, A.M. Jorge Junior, Composites of copper and cast iron fabricated via the liquid: In the vicinity of the limits of strength in a non-deformed condition, Materials Characterization, Volume 130, 2017, Pages 260-269, ISSN 1044-5803, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.06.025>.
101. Laura N. García, Alfredo J. Tolley, Fernando D. Carazo & Roberto E. Boeri (2019) Identification of Cu-rich precipitates in pearlitic spheroidal graphite cast irons, Materials Science and Technology, 35:18, 2252-2258. <https://doi.org/10.1080/02670836.2019.1668999>
102. Nassef, Ahmed & Abo El-Nasr, Al-Badrawy & Raya, G. (2007). Influence of copper additions and cooling rate on mechanical and tribological behavior of grey cast iron. The Int. Saudi Engineering Conference (SEC7, Vol. V, 2007, pp.307, At: KSU, KSA, Riyadh, Volume: 7th).
103. Bunin K.P., Malinochka Ya.N., Taran Yu.N. Osnovy metallografii chuguna [Fundamentals of cast iron metallography]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969. 415 p.

104. Doru M. Stefanescu, Gorka Alonso, Pello Larrañaga, Ramon Suarez, On the stable eutectic solidification of iron–carbon–silicon alloys, *Acta Materialia*, Volume 103, 2016, Pages 103-114, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.043>.
105. Campbell, J. A Hypothesis for Cast Iron Microstructures. *Metall and Materi Trans B* 40, 786 (2009). <https://doi.org/10.1007/s11663-009-9289-0>.
106. Yu.G. Bobro, I.A. Parfentyeva, "The formation of the cast structure of high-copper coatings in the process of eutectic transformation", *Processy Lytya*. – № 2. – 2003. – С.49 – 52.
107. I. LeMay and L.M.D. Shettkey (eds.), *Copper in Ferrous Metals* [Russian translation] (1988), 311 p.
108. Найдек В.Л. Композиционные материалы – тенденции, проблемы и перспективы развития // В.Л. Найдек, С.С. Затуловский // *Процессы литья*. – 2004. – №4. – С.3-10.
109. Amran, Y., Katsman, A., Schaaf, P. et al. Influence of Copper Addition and Temperature on the Kinetics of Austempering in Ductile Iron. *Metall and Materi Trans B* 41, 1052–1058 (2010). <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9388-y>.
110. M.V. Dmytriyuk, D.A. Husachuk, Yu.P. Feshchuk. Analysis of the effect of thermal treatment on the formation of structure high-strength cast-iron / *Naukovy Notatky*. - 2019. - V. 66. - P. 86-89.
111. Kim J.-D. Effect of super-rapid induction quenching on fatigue fracture behavior of spherical graphite cast iron FCD500 / J.-D. Kim, J.-K. Ji // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2006. – Vol. 176. – P. 19–23.
112. Марковский Е.А., Ильченко В.Д., Бутенко Л.И., Качко Н.А. Влияние состава и структуры антифрикционного сплава железа на его износостойкость // *Процессы литья*. – 1999. – №2. – С.60-64.
113. Ильченко В.Д., Марковский Е.А., Хоружий В.Я. Особенности структурного состояния антифрикционных сплавов на базе системы железо-медь, легированных серой и фосфором // *Процессы литья*. – 2000. – № 2. – С.69-75.
114. Repina N.I., Lev I.E., Yacenko A.I. Osobennosti fazovyh perehodov i likvaciya medi v splavah Fe-C-Cu// *Struktura i svojstva chuguna i stali*. - М.: Metallurgiya, 1967. - t.26. - S.62-70.
115. Neyzhko Y.H. Graphitization and properties of cast iron. – Kyev: Nauk.dumka, 1989.-208 p.
116. Соценко О. В. Фрактальна структура кулястого графіту у високоміцному чавуні. *Металознавство та обробка металів*. - 2009. - № 3. - С. 18-24.
117. Zhukov A.A., Some questions of the theory and practice of bainite hardening of cast irons // *Metallovedenye y termicheskaia obrabotka metallov*. – 1995, №12.- P.26-29.
118. Zhukov A.A. Certain topics of the present state of the theory of graphitization of cast iron // *Giessereiforschung* 1992. №3. P. 106-112.

119. Fundamentals of friction and wear of materials // Amer. Soc for metals.- 1981.- 470 p.
120. Sinergetics and fractals in material science / V.S. Ivanova, A.S. Balankin, I.J. Bunin, A.A. Oksogoev. – Moscow: Nauka, 1994. – 383 p.
121. Д.А.Гусачук. Морфологія та характер розподілення мідистих включень у легованих міддю сірих чавунах / Д.А.Гусачук, А.В.Маткова, І.О.Парфентьєва // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник. – Луцьк: РВВ ЛНТУ, 2011. – Вип. 31. – С. 199-203.
122. Еволюція структури шарів тертя при зношуванні мідистого чавуну / М.В.Дмитріюк, Д.А.Гусачук, І.О.Парфентьєва // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник за галузями знань “Технічні науки”. – 2017. – Вип. 59. – С. 91-95.
123. Garkunov D.N. Tribotekhnika. – M.: Mashinostroenie, 1985. – 424 c.
124. Kragelskij I.V., Mihin N.M. Uzly treniya mashin. M.: Mashinostroenie, 1983. – 384 c.
125. Бобро Ю.Г., Тихонович В.И., Бобро А.Ю. Управление структурой металлической матрицы износостойких чугунов // Сб. Процессы литья.– К.: ИПЛ АН УССР, 1990.– № 1.– С.31–35.
126. Cullity B.D. Elements of X-ray Diffraction. – London: Wesley publishing Co., 1978. – 305 p.
127. Янченко А.Б. Повышение триботехнических свойств чугунов с мелкозернистым компактным графитом бейнитной закалкой / А.Б. Янченко, В.И. Савуляк // Проблемы трибології: міжнародний науковий журнал. – 2012. – №1. – С. 135 – 138.
128. Bhadeshia H.K.D.N. Bainite in Steels. 2nd Edition. The University Press. – Cambridge, 2001. – 454 p.
129. Chaengkhram P. Continuously cast ductile iron: Processing, structures, and properties / P. Chaengkhram, P. Srichandr // Journal of Materials Processing Technology. – 2011. – Vol. 211. – P. 1372–1378.
130. Dodd John P. Термообработка чугуновых отливок // Met. Y elec. – 1979. 43, № 506. – P. 23 26, 28.
131. Gilbert G.N. Properties of pearlitic and annealed ferritic nodular irons alloyed with copper // Foundry Trade J. – 1966. – 21. – №2602. – P. 507–513.
132. Takahashi M., Bhadeshia H.K.D.N. A Model for Transition from Upper to Lower Bainite // Mat. Sci. and Tech. – 1990. – Vol. 6. – P. 592–603.
133. Harding Rihard A. Расширение рынка ADI изотермически закаленного чугуна с шаровидным графитом // Foundryman. – 1993. – 86, № 5. – С. 197 206.
134. Hauke W., Hornung K. Высокопрочный чугун, изотермически закаленный на бейнит // Harter. – techn. Mitt. – 1983. – 38, № 2. – P. 72 76.
135. Rybakova L.M. Struktura i iznosostojkost metalla / L.M. Rybakova, L.M. Kuksenkova. – M.: Mashinostroenie, 1982. – 189 s.
136. Савуляк В.І. Технологія стабільного забезпечення структури і експлуатаційних властивостей антифрикційних високовуглецевих сплавів

зустрічним модифікуванням / В.І. Савуляк, О.Б. Янченко // *Металургія та матеріалознавство: міжвузівський збірник*. – Луцьк: ЛНТУ, 2011. – Вип. 31.

137. Izbiratelnyj perenos v tyazhelonagruzhennyh uzлах treniya / pod red. D.N. Garkunova. – М.: Mashinostroenie, 1982. – 205 s.

138. Kragelskij I.V. Trenie i iznos / I.V. Kragelskij. – М.: Mashinostroenie, 1968. – 383 s.

139. Трибология литейных сплавов / В.П. Гаврилюк, Е.А. Марковский, В.И. Тихонович. – К., 2007. – 428 с.

140. Бобро Ю.Г. Деякі аспекти синергетики в трибології чавунів (огляд) / А.Ю. Бобро, В.И. Тихонович, О.И. Виноградова // *МОМ*, 1997. – № 1. – С. 3-8.

141. Lyubarskij I.M. Metallofizika treniya / I.M. Lyubarskij, L.S. Palatnik. – М.: Metallurgiya, 1976. – 176 s.

142. Neale M.I. Tribology and needs of industry // *New directions in tribology. First World Tribology Congress*. – London, 1997. – P. 57–65.

143. Bershtadskij L.I. Trenie, iznos i smazochnye materialy / L.I. Bershtadskij. – 1985. – Т. 2. – С. 282-287.

144. Гусачук Д.А. Особливості пластичного деформування високомідистих чавунів / Д.А.Гусачук, Ю.П.Фещук, І.О.Парфентьєва, Н.П.Зайчук // *Наукові нотатки Луцького національного технічного університету: Міжвузівський збірник*. Випуск 33. – Луцьк: Луцький НТУ. – 2011. – С.58-62.

145. Lisovsky A.V. Formation of unique structures and properties for cast iron during hot metal forming / A.V.Lisovsky, B.A.Romantsev // *Metallurgist* 2010. V. 54. № 3–4. P. 173–177.

146. Effect of Hydrostatic Extrusion with Back Pressure on Mechanical Properties of Grey and Nodular Cast Irons // W. Pachla J. Skiba S. Przybysz M. Kulczyk A. Mazur / *Archives of Metallurgy and Materials*, 2011. – No 4 December. – p. 945-953. <https://doi.org/10.2478/v10172-011-0104-y>.

147. Faisal, M., El-Shenawy, E. and Taha, M.A. (2019) Effect of Deformation Parameters on Microstructural Evolution of GGG 40 Spheroidal Graphite Cast Iron Alloy. *Materials Sciences and Applications*, 10, 433-450. <https://doi.org/10.4236/msa.2019.106032>.

148. Pokrovskij A.I. Goryachaya plasticheskaya deformaciya chuguna: struktura, svojstva, tehnologicheskie osnovy / A.I.Pokrovskij – Minsk: Belarus. navuka, 2010. – 256 с.

149. Dommarco R.C. Rolling contact fatigue resistance of ductile iron with different nodule counts and matrix microstructures / R.C. Dommarco, A.J. Jaureguiberry, J.A. Sikora // *Wear*. – 2006. – Vol. 261. – P. 172–179.

150. Greniger A.B., Troiano A. R. The Mechanism of Martensite Formation // *Trans. AIME*. – 1949. – Vol. 185. – P. 590–599.

151. Study of the Austempering Transformation Kinetics in Compacted Graphite Cast Irons / R. Gregorutti, K. Laneri, J. Desimoni, R. C. Mercader. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2004. Vol. 35A, № 1. P. 103-110.

152. Hughes I.C.H, Properties and Applications of Isothermally Treated Nodular Cast Irons // Mater. And Des. 1985. – 6, № 3. – P. 124 130.

153. Inkpii Kalswi, Ductile iron as gear material // Congr. Mond. Engren, Paris, 1977, Texte Inzegr. Conf. Vol. 2. – Paris. 1977. – P. 779-793.

КОЛЕКТИВНА МОНОГРАФІЯ

**Гусачук Дмитро Анатолійович
Парфентьєва Інна Олександрівна
Дмитріюк Микола Володимирович
Фещук Юрій Петрович**

**СТРУКТУРУВАННЯ ГЕТЕРОФАЗНИХ СПЛАВІВ
НА ОСНОВІ ЧАВУНІВ, ЛЕГОВАНИХ МІДІЮ**

Друкується в авторській редакції
Комп'ютерний набір Д.А. Гусачук
Художнє оформлення Д.А. Гусачук

Підп. до друку 27.10.2022 р. Формат 60x84/16. Папір офс.
Гарн. Таймс. Ум. друк. арк. 10,2.
Тираж 25 прим.

Інформаційно-видавничий відділ
Луцького національного технічного університету
43018, м. Луцьк, вул. Львівська, 75
Друк – ІВВ ЛНТУ