

УДК 621.793:658.562, 629.76/.78:621.002.3,
620.22:620.17; 620.22:620.18

УКПП

№ держреєстрації 0122U000771

Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет (СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2,
тел./факс (0542) 33-41-08

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
д-р фіз.-мат. наук, професор

_____ А. М. Черноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Розробка нових методів поверхневого наноструктурування сталевих поверхонь з прогнозованими параметрами якості, заснованих на методі електроіскрового легування

**ТЕОРЕТИКО-ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ПОВЕРХОНЬ СТАЛЕВИХ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ
ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ЛЕГУВАННЯ (ЕІЛ)
(проміжний)**

Керівник НДР
д.-р. техн. наук, проф.

О.П. Гапонова

2022

Рукопис закінчений 21 грудня 2022 р.

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 22 грудня 2022 р. № 7

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР Головний науковий співробітник докт. техн. наук, професор	21.12.2022	Гапонова О.П. (вступ, розд.1-3, висновки)
Відповідальний виконавець Старший науковий співробітник канд. ф.-м. наук, доцент	21.12.2022	Жиленко Т.І. (розд. 5, висновки)
Старший науковий співробітник канд. техн. наук, доцент	21.12.2022	Тарельник Н.В. (розд. 1, висновки)
Старший науковий співробітник канд. техн. наук, доцент	21.12.2022	Мисливченко О. М. (розд. 4, висновки)
Старший науковий співробітник канд. техн. наук, доцент	21.12.2022	Марцинковський В.С. (розд. 2, висновки)
Старший науковий співробітник канд. техн. наук, доцент	21.12.2022	Загорулько А.В. (розд. 5, висновки)
Лаборант (студент)	21.12.2022	Жиленко О. І.

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 138 с., 41 рис., 15 табл., 205 джерел.

АЗОТУВАННЯ, ЕЛЕКТРОІСКРОВЕ ЛЕГУВАННЯ, МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ, НАНОСТРУКТУРУВАННЯ, НАНОТРУБКИ, НІТРОЦЕМЕНТАЦІЯ, ПОВЕРХНЕВІ ШАРИ ДЕТАЛІ, ТЕПЛОВІ ПРОЦЕСИ, ЦЕМЕНТАЦІЯ, ЯКІСТЬ.

Об'єкт дослідження – процеси структуро- та фазоутворення наноструктурованих покриттів, заснованих на методі електроіскрового легування.

Мета роботи – встановлення можливості керування якістю поверхневих шарів деталей відповідальних вузлів устаткування за рахунок створення на робочих поверхнях наноструктурованих покриттів методом ЕІЛ, що дозволить значною мірою реалізувати методологію керування якістю поверхневих шарів найбільш відповідальних деталей машин.

Методи досліджень – металографічний аналіз, дюрOMETричний аналіз, рентгеноструктурний аналіз, топографічний аналіз, рентгенівський мікроаналіз, метод системного аналізу, метод синтезу.

Технології поверхневого мікро- і наноструктурування матеріалів важливі для різних областей науки, техніки, у тому числі у сфері національної безпеки та оборони України, медицини. Утворювані наноструктури мають унікальні властивості. Створення структур нанометрового масштабу на поверхні твердих тіл призводить до поліпшення як фізичних, так і механічних властивостей матеріалу. Тому виникає необхідність у розробці нових методів поверхневого зміцнення, які є екологічно чистими та енергоефективними – методи, що засновані на електроіскровому легуванні (ЕІЛ). Застосування таких методів поверхневого наноструктурування дозволить підвищити ефективність роботи високовідповідального обладнання, до якого належать компресори, турбодетандери, насоси, машинні приводи (електродвигуни, турбіни газові і парові, газомотори, дизелі), а також машини спеціалізованого застосування.

В даній роботі вирішуються наступні задачі:

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- встановити закономірності формування наноструктурованих покриттів залежно від параметрів ЕІЛ сталейних поверхонь,
- обґрунтувати вибір матеріалів та складу СТС з метою створення наноструктурованих покриттів методом ЕІЛ,
- дослідити структуру (макро-, мікро-, нано-), фазовий і хімічний склад покриттів, фізико-механічні властивості поверхневих шарів залежно від параметрів електроіскрового легування,
- скласти аналітичну математичну модель та чисельно її реалізувати для визначення і подальшого прогнозування показників, що забезпечують якість відповідальних вузлів машин.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
1 ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ	
НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ПОКРИТТЯ ПРИ ЕЛЕКТРОІСКРОВОМУ	
ЛЕГУВАННІ.....	
1.1. Створення спеціальних структур поверхневих шарів відповідальних деталей машин	9
1.2. Сучасні методи нанесення функціональних покриттів	11
1.3. Обґрунтування вибору методу електроіскрового легування для підвищення якості робочих поверхонь відповідальних деталей машин.....	17
1.4. Особливості структуроутворення в металевих поверхнях під час їх оброблення методом ЕІЛ.....	21
1.5. Висновки	27
2 ОСОБЛИВОСТІ УПРАВЛІННЯ ПАРАМЕТРАМИ ЯКОСТІ СТАЛЬНИХ	
ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ЛЕГУВАННЯ З	
ВИКОРИСТАННЯМ КАРБЮРИЗАТОРА, ЩО МІСТИТЬ АЗОТИСТО –	
ВУГЛЕЦЕВІ КОМПОНЕНТИ	
2.1. Постановка проблеми	29
2.2 Аналіз результатів останніх досліджень і публікацій.....	30
2.3 Методика досліджень	35
2.4 Результати досліджень	39
2.5 Висновки	46
3 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ З	
ВИКОРИСТАННЯМ СТС, ЩО МІСТИТЬ НАНОЧАСТИНКИ, НА СТАЛЯХ	
МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ЛЕГУВАННЯ	
3.1 Постановка проблеми	48
3.2 Аналіз результатів останніх досліджень і публікацій.....	51
3.3 Методика досліджень	55
3.4 Результати досліджень	61

3.5 Висновки	72
4 ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ТВЕРДОСТІ ПОКРИТТІВ З ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ, СИНТЕЗОВАНИХ МЕТОДОМ ЕІЛ	75
4.1 Постановка проблеми	75
4.2 Аналіз результатів останніх досліджень і публікації	77
4.3 Методика досліджень	78
4.4 Результати досліджень	79
4.4.1 Покриття $VNb_2TaCrMoWTi_{0.3}B_{0.6}$	79
4.4.1 Покриття $Ni_3Ti_{0.8}AlCr_{0.5}W_{0.25}FeCo_{1.75}B_{0.6}$	85
Висновки	92
5 МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ РОЗПОВСЮДЖЕННЯ ТЕПЛА В СТАЛЬНІЙ ДЕТАЛІ ПІД ЧАС ПОВЕРХНЕВОЇ МОДИФІКАЦІЇ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ЛЕГУВАННЯ	93
5.1 Постановка проблеми	93
5.2 Аналіз результатів останніх досліджень і публікацій	94
5.3 Математична модель	95
5.4 Результати досліджень	105
5.5 Висновки	109
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	111
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	114

ВСТУП

Проблема енергозбереження на рубежі тисячоріч перетворилася в одну з найважливіших загальнолюдських проблем. Раціональне та ошадливе використання природних ресурсів, скорочення шкідливих викидів в атмосферу та ефективне використання електричної і теплової енергії набувають винятково велике значення в сучасному суспільстві.

В останні роки як у Європі, так і в Україні триває ріст дефіциту енергоресурсів і ріст вартості енергоносіїв. Перед фахівцями багатьох галузей, у т.ч. машинобудування, постає першочергове завдання - збільшення енергоефективності як знову створених, так і тих, що використовуються технологічних машин і устаткування за рахунок зниження їхнього енергоспоживання.

Постановою Кабінету Міністрів України від 1 березня 2010 року затверджена Державна цільова економічна програма енергоефективності, метою якої є створення умов для наближення енергоємності ВВП України до рівня розвинених країн і стандартів Європейського Союзу. Крім того Програма передбачає зменшення техногенного впливу на навколишнє середовище.

Існуючі методи поверхневої модифікації поверхні є енергоємними. Так, наприклад, найуживанішим методом зміцнення деталей машин є хіміко-термічна обробка. Вона полягає в поверхневому насиченні металів різними елементами, такими як вуглець, азот, хром та інші. ХТО має значні недоліки. такі як об'ємне нагрівання, що приводить до зміни структури деталі; відхилення її від початкової геометрії (поводки та жолоблення); громіздке та багато вартісне технологічне оснащення; низька продуктивність (для цементації на глибину 0,1 мм затрачається 1 година); більша тривалість процесу та використання енергоємного встаткування тощо. Крім того, ресурс ХТО на сьогодні вже вичерпаний.

В останні роки, для підвищення якості поверхневих шарів деталей машин, все більшу значимість здобувають методи обробки поверхні

концентрованими потоками енергії та речовини, одним із яких є метод електроіскрового легування (ЕІЛ) - процес перенесення матеріалу на поверхню виробу іскровим електричним розрядом. Його специфічними особливостями, які приваблюють технологів, є: локальність дії, мала витрата енергії, відсутність об'ємного нагрівання матеріалу, міцне з'єднання нанесеного матеріалу з основою, простота автоматизації, можливість суміщення операцій. Використовуючи різні електродні матеріали та навколишнє середовище, методом ЕІЛ можна здійснювати процеси, альтернативні ХТО, але зі значно меншими витратами.

Але перед технологами ставляться задачі розробки технологій отримання покриттів з унікальними властивостями, які володіють підвищеною зносостійкістю, витривалістю, корозійною стійкістю тощо. Альтернативою є наноструктурування поверхні різними методами. Технології поверхневого мікро- і наноструктурування матеріалів важливі для різних областях науки, техніки, у тому числі у сфері національної безпеки та оборони України, медицини. Утворювані наноструктури мають унікальні властивості. Створення структур нанометрового масштабу на поверхні твердих тіл призводить до поліпшення як фізичних, так і механічних властивостей матеріалу. Тому виникає необхідність у розробці нових методів поверхневого зміцнення, які є екологічно чистими та енергоефективними – методи, що засновані на електроіскровому легуванні (ЕІЛ). Застосування таких методів поверхневого наноструктурування дозволить підвищити ефективність роботи високовідповідального обладнання, до якого належать компресори, турбодетандери, насоси, машинні приводи (електродвигуни, турбіни газові і парові, газомотори, дизелі), а також машини спеціалізованого застосування.

Об'єкт дослідження – енергозберігаючі та енергоефективні методи наноструктурування поверхонь деталей на базі ЕІЛ.

Предмет дослідження - якісні параметри поверхневих шарів деталей машин.

1 ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ПОКРИТТЯ ПРИ ЕЛЕКТРОІСКРОВОМУ ЛЕГУВАННІ

1.1 Створення спеціальних структур поверхневих шарів відповідальних деталей машин

Проблема підвищення зносостійкості та корозійної стійкості матеріалів набуває все більшої актуальності у зв'язку з вимогами до надійності і довговічності сучасних деталей машин, які безперервно посилюються. Основними матеріалами у виробництві, із яких виготовляється більшість виробів, є метали та їх сплави. У необробленому вигляді ці матеріали для виготовлення деталей практично не використовуються через недостатньо високу міцність, зносостійкість та інші властивості.

Відносно дешевим та доступним для широкого використання матеріалом, що здатен працювати без втрати своїх механічних властивостей в умовах тертя та зношування, є сталі, що піддаються цементації [1]. Твердість металу регулюють зміною концентрації в поверхневих шарах вуглецю, вмістом легуючих елементів та технологіями термічної та хіміко-термічної обробки. Завдяки вказаним вище технологіям та вмісту легуючих компонентів сталь може бути зносостійкою, корозійностійкою, жаростійкою або набувати особливих пружних і магнітних властивостей [2].

Проблеми, які виникають під час експлуатації машин, змусили вивчати питання зношування поверхонь та процесів, що їх супроводжують, розробляти заходи для підвищення довговічності деталей [1, 3, 4]. Японські вчені Г. Йошімото, Т. Тсукізої [5] та український Б. І. Костецький [6] доводять, що доцільно використати до проблем зношування сталей такий підхід: 1) механічне зношування – у якому відбувається когезійний відрив частинок поверхневого шару, він відбувається за умови, коли в місцях контакту відсутні плівки; 2) зношування плівок Fe_2O_3 , яке відбувається при низькій швидкості

ковзання та малих навантаженнях; 3) зношування плівок Fe_3O_4 – відбувається при великих навантаженнях та відносно високих швидкостях.

Після численних досліджень та аналізу структур виявлено, що для протидії зношуванню, необхідно створити спеціальну структуру поверхневих шарів з відповідною твердістю [7-9].

Ефективним та економічним способом підвищення довговічності деталей, що працюють в умовах циклічних навантажень, контактної втоми та стирання, є створення на їх поверхнях міцних, довговічних та корозійностійких шарів. Вид та оптимальна товщина шару, а також глибина проникнення залежать від режимів роботи та призначення деталей та варіюються від часток мікрометра до кількох міліметрів. Зміцнення тонкого поверхневого шару деталей із звичайних конструкційних матеріалів дозволяє економити дорогі леговані сталі, кольорові метали та інші дефіцитні матеріали, підвищувати ресурс та надійність механізмів, знижувати енергоємність виробництва, успішно вирішувати проблему відновлювального ремонту з метою повторного використання зношених деталей тощо.

Відомо багато традиційних способів створення поверхневих шарів з метою покращення робочих властивостей виробів. Найбільш широке застосування на виробництві знайшли методи поверхневого гартування, різні хіміко-термічні способи обробки (цементація, азотування, борування тощо), наплавлення, гальванічні методи осадження покриттів тощо. Можливості цих методів на даний момент значною мірою вже вичерпані. Так, наприклад, частинки речовини, що впроваджується за рахунок дифузії, не здатні проникнути занадто глибоко в оброблюваний матеріал і створити на поверхні деталі високі концентрації. Щоб підвищити глибину проникнення частинки, що проникає в поверхню деталі, необхідно надати їй велику енергію, а для отримання великих концентрацій частинок поблизу поверхні – підтримувати низьку температуру оброблюваної деталі. У зв'язку з цим останнім часом інтенсивно розвиваються нові методи зміцнення деталей, засновані на

нанотехнологіях: вплив на поверхню деталі концентрованих потоків високоенергетичних частинок (іонів, атомів, молекул і кластерів тощо).

1.2 Сучасні методи нанесення функціональних покриттів

На сьогоднішній день більшість промислових підприємств, які використовують в своєму виробництві насосне, компресорне та інше динамічне обладнання стикаються з потребою захисту при експлуатації або відновленні при ремонті поверхонь деталей, які піддаються різним видам зносу. [10].

Основними видами пошкоджень динамічного обладнання, зокрема насосного є корозія й ерозія, кавітаційний знос та фретинг-корозія, так як на нафтопереробних та нафтохімічних підприємствах робоче середовище для насосів в основному корозійно-активне, тому в їх присутності зношування відбувається більш інтенсивно [11, 12].

Насоси, які перекачують нафтопродукти також досить часто піддаються пошкодженням деталей у зв'язку з їх неправильною термообробкою, перегрівом, виробленням підшипників кочення або ковзання.

Для відцентрових насосів, деталі яких найбільш схильні до пошкодження, є: вали, робочі колеса, посадкові місця корпусів підшипників, а також сам корпус проточної частини насоса. Деталі вказані в порядку зменшення за частотою виходу з ладу. Робочі колеса схильні до всіх вище перелічених видів ушкоджень. Крім корозійного зношування та факту ерозії від агресивного середовища вкрай небезпечним є ерозія стінок колеса, викликана виникненням кавітації в насосі, що призводить до сильних ударів, підвищення вібрації, вичавлювання та роз'їдання матеріалу стінок [12].

Менш часто відбувається пошкодження захисної гільзи валу-ротора, яка служить для герметизації сердечника ротора і обмотки від рідини, що перекачується. Зазвичай пошкодження гільзи відбувається у разі перекачування середовища з грубими механічними частинками, які можуть потрапити до зазору між статором і ротором.

В плунжерних та поршневих насосах, які широко поширені в нафтопереробці більш інтенсивно зношуються підшипникові шийки гвинтів та посадкові отвори корпусів підшипників [11].

Експлуатаційні характеристики багатьох виробів: зносостійкість, корозійна стійкість, відбивна здатність, теплоопір та інші визначаються властивостями їх поверхні. Для отримання високих конструктивних характеристик міцності поверхневих шарів часто застосовують різні методи нанесення покриттів, що дозволяють захистити матеріал основи від зовнішніх впливів, підвищити термін служби деталей та скоротити витрати на ремонт зношеного устаткування.

Покриттями називають штучно створені поверхневі шари, які можуть відрізнятися від матеріалу основи хімічним та фазовим складовими, структурою та властивостями. Покриття наносяться як для захисту поверхні від різних видів впливів (високих навантажень, температур, різних агресивних середовищ) та в декоративних цілях, так і для відновлення порушеної геометрії виробів [13]. Враховуючи те, що повністю виготовити потрібну деталь із дорогих матеріалів, здатних протистояти діючим на неї агресивним середовищам економічно не вигідно, тому рішенням цієї проблеми може бути модифікація поверхні, що, як правило, набагато дешевше.

Досить часто з метою більш ефективного захисту від абразиву поверхні деталі, остання піддається наступним видам зміцнення: наплавленню твердими та зносостійкими матеріалами, плазмовому напиленню, хіміко-термічній обробці (цементації, азотуванню, нітроцементації та ін.) електроіскровому легуванню, лазерній обробці [14].

Серед існуючих видів наплавлення розрізняють: термічне (електродугове, електрошлакове, плазмове, електро-променеве, лазерне (світлове), індукційне, газове, пічне); термомеханічне (контактне, прокаткою, екстрагуванням); механічне (вибухом, тертям) [15].

Процес наплавлення полягає у використанні теплоти для розплавлення присадочного матеріалу та його з'єднання з основним металом деталі.

Використовуючи можливості дугового наплавлення, на поверхні деталі можна отримати наплавлений шар будь-якої товщини, будь-якого хімічного складу з різноманітними властивостями. Наплавлення може проводитися в один або кілька шарів на різні поверхні виробів.

Даний метод має як переваги так і недоліки.

До основних переваг процесу наплавлення можна віднести наступні:

– Можливість нанесення металевого покриття великої товщини. Це приносить великий ефект при відновленні деталей з великою величиною зносу, крім того, дозволяє виготовляти посудини високого тиску зі звичайної сталі з подальшим наплавленням корозійно-стійкої сталі на внутрішню поверхню, що більш економічно порівняно з технологією виготовлення з плакованої сталі, яка отримувалася раніше прокатуванням.

– Висока продуктивність наплавлення, особливо механізованими та автоматизованими способами.

– Відносна простота конструкції та транспортабельність обладнання.

– Відсутність обмежень за розмірами поверхонь виробів, які наплавляють (застосовувати для таких великогабаритних об'єктів, як посудини високого тиску атомних реакторів, конуси засипних апаратів доменних печей і т. ін., тоді як інші способи поверхневої обробки (електролітичне або гаряче металопокриття, цементация тощо) мають істотне обмеження за розмірами оброблюваних виробів.

– Простота виконання процесу наплавлення, що не вимагає високої кваліфікації зварювальника, при автоматичному або напівавтоматичному режимі наплавлення.

– Можливість нанесення зносостійкого шару на основний метал будь-якого складу.

– Можливість підвищення ефективності наплавлення шляхом поєднання її з іншими способами поверхневої обробки.

До основних недоліків процесу наплавлення можемо віднести наступні:

– Погіршення властивостей наплавленого шару через перехід до нього елементів основного металу; наприклад, зниження корозійної стійкості, зносостійкості та ін.

– Деформація виробу, що викликається високою погонною енергією наплавлення. Неправильний вибір режиму наплавлення може призвести до надмірної деформації виробу, тому для збереження точності розмірів і форми виробу необхідно вживати особливі заходи, наприклад, наплавлення виробу необхідно проводити в затиснутому стані, що виключає його деформацію, створювати «зворотну» попередню деформацію, здійснювати подальшу механічну обробку.

– Нерівномірність властивостей наплавлених виробів, обумовлена тим, що наплавлений шар, на відміну плакованого, має характерні властивості і особливий склад, властивий металу зварного шва. Тому для отримання якісних наплавлених шарів зварювальнику необхідно мати спеціальні відомості в галузі теоретичної підготовки, наприклад, металознавства, термічної обробки, технологічної міцності.

– Більш обмежений вибір поєднань основного та металу, що наплавляють, ніж, наприклад, при напиленні. Наплавка допускає різноманітні поєднання основного і наплавленого металів, проте на відміну від напилення є певні обмеження, наприклад, при наплавленні титаном на сталеву поверхню на межі основного металу і наплавленого шару утворюється крихкий прошарок інтерметалевих з'єднань, що практично виключає можливість застосування методів.

– Труднощі наплавлення дрібних деталей складної форми. Наплавлення супроводжується оплавленням поверхневого шару основного металу і протікає в умовах безперервного переміщення зварювальної ванни, що складається з суміші основного і металів, що наплавляються [16].

Хіміко-термічна обробка поєднує в собі цементацію, азотування, нітроцементацію та ряд інших методів.

Процес цементації – це технологія термообробки сталей. Вона застосовується для підготовки сталі до іншого виду термообробки, гартування. Цементация призначена для тих марок сталі, які через низький вміст в них вуглецю не піддаються або погано піддаються загартуванню. Суть цієї технології у тому, що заготівка з такої сталі насичується вуглецем настільки, щоб забезпечити можливість її загартування. Найчастіше насичуванню вуглецем піддають тільки поверхневий шар металу, щоб у ньому утворилося більше мартенситу, ніж у серцевині, і сформувався твердий поверхневий шар. При цьому серцевина сталевий заготовки найчастіше повинна залишатися м'якою і в'язкою.

Процес **азотування** – процес насичення поверхневого шару деталі азотом з метою підвищення твердості, зносостійкості, межі втоми та корозійної стійкості [17].

До основних переваг можемо віднести:

- Азотування надає поверхні деталі особливо високої твердості та зносостійкості, які зберігаються при нагріванні до 550—600°C. Це важлива перевага азотованих деталей у порівнянні з цементованими, які можуть зберігати високу твердість лише до 200-250 °C.

- Азотування збільшує стійкість сталі до корозії.

- Після азотування не потрібно загартування, температура процесу на 350-400 ° C нижче, ніж при цементації. В результаті жолоблення деталей при азотуванні виходить меншим.

До основних недоліків відноситься:

- Велика тривалість процесу (до двох діб).

- Для азотування застосовують дорогі леговані сталі, азотовані деталі виходять у 2-3 рази дорожче, ніж звичайні.

Для підвищення твердості сталі, також підвищення межі витривалості, зносостійкості існує нітроцементация.

Одночасне насичення сталевих поверхонь вуглецем і азотом називають ціануванням або **нітроцементациєю**. При розкладанні ціаністих солей

утворюються вільні атоми азоту, вуглецю, які проникають углиб металу. Насичення сталі вуглецем завдяки азоту відбувається за нижчих температур. Фактично для сталі він знижує критичні точки. Внаслідок такого зниження температури насичення зменшується деформація оброблюваних елементів.

Основною перевагою нітроцементатації є те, що вона краще газової цементатації, оскільки: обробка відбувається за нижчих температур; виріб менше деформується та коробиться; процес проходить швидше; опір корозії та зносу буде вищим.

До недоліків нітроцементатації можемо віднести наступні: при ціануванні є висока токсичність застосовуваних розплавів. Також існує необхідність постійного контролю ступеня насичення вуглецем та азотування у робочому середовищі.

Лазерна обробка – перспективний метод підвищення якості поверхневого шару, і відноситься до групи методів, що використовують концентровані потоки енергії і речовини [17]. Як і будь-яка технологія, лазерна обробка металу має і свої переваги та недоліки. Оскільки обладнання, на якому здійснюють обробку, є високотехнологічним, неправильне поводження з ним може стати причиною виходу з ладу. Ремонт обладнання може коштувати значну суму, тому до роботи з ним слід допускати лише кваліфікованих співробітників. Крім цього, до недоліків можна віднести:

- Обмеження за габаритами виробу – не більше 3x1,5 м;
- Швидкість ЛО залежить від багатьох параметрів, наприклад марки оброблюваного матеріалу;
- Покращені в процесі лазерної обробки характеристики мають дуже тонкий поверхневий шар - максимум 2 мм;
- Можливість оброблювати вироби та заготівлі складної конфігурації;
- Автоматизація процесу обробки та простота в управлінні, завдяки чому збільшується продуктивність;

Неправильна експлуатація призводить до псування матеріалу [18].

Необхідно також відмітити, що одним із основних недоліків ремонтних технологій (наплавлення, напайка, газоплазмове напилення, зварювання та ін.) є їх негативний вплив на навколишнє середовище.

1.3 Обґрунтування вибору методу електроіскрового легування для підвищення якості робочих поверхонь відповідальних деталей машин

В якості альтернативи, розглянутим вище методам зміцнення і відновлення поверхневих шарів деталей, можна використовувати метод електроіскрового легування (ЕІЛ), який відрізняється енергоємністю, екологічною чистотою та рядом інших переваг. Метод ЕІЛ був розроблений та запропонований у 1943-му році. Б.Р. Лазаренка та Н.І. Лазаренка. ЕІЛ являє собою явище електричної ерозії та полярного переносу матеріалу анода (легуючого електроду) на катод (деталь) при імпульсних розрядах у газовому середовищі. Фізико-хімічні властивості поверхневих шарів, сформованих цим методом залежать від складу та особливостей матеріалів електродів аноду та катода [19].

Метод ЕІЛ з кожним роком набуває все більшого попиту на підприємствах машинобудування та приладобудування. Якщо до 70-х – 80-х років минулого століття метод ЕІЛ використовували, як правило тільки для зміцнення металорізального інструменту, то тепер його вживають для широкого кола відповідальних деталей відцентрових насосів [20], компресорів [21], центрифуг [22]. та іншого динамічного обладнання [23]. Слід відмітити, що на теперішній існує гамма способів використання метода ЕІЛ в технологіях зміцнення поверхневих шарів торцевих імпульсних ущільнень рідинних ракетних двигунів [24-26].

Таким чином метод ЕІЛ впевнено можна відносити до одного з сучасних методів захисту поверхневих шарів виробів від зношування, а також використовувати його для ремонту, реновації та модернізації як окремих деталей, так і їх складових вузлів, а також окремих агрегатів. Цей метод завдяки присутнім йому особливостям дозволяє отримувати поверхневі

структури з унікальними фізико-механічними та трибологічними властивостями на нанорівні [27].

В процесі ЕІЛ анод та катод зближуються і в час коли вони знаходяться на певній відстані, відбувається пробій міжелектродного проміжку, і їх поверхні зазнають локальної дії високих тисків ударної хвилі та температур [28, 29]. У цей час відбувається швидкісний розігрів поверхні анода і крапля розплавленого металу або тверда його частка переміщається до катоду. Осколки від зруйнованої краплі нагрітої до високої температури з'єднуються з поверхнею катоду. Температура короточасного нагрівання в локальних місцях поверхні катоду в мікро об'ємах досягає $(5-7)10^3$ °К. При цьому іскровий розряд продовжується дуже короткий проміжок часу, порядку 50–400 мікросекунд. Одночасно на поверхні катоду утворюються лунки та мікротріщини, у яких частинки легуючого електроду та деталі взаємодіють між собою та навколишнім середовищем, внаслідок чого протікають швидкоплинні дифузійні процеси, результатом дії яких з'являються нові фази та значно змінюється структура поверхневого шару.

Якщо проводити порівняльний аналіз переваг і недоліків найбільш широко використовуваних «традиційних» технологій поверхневого зміцнення, то метод ЕІЛ має значні переваги до яких слід віднести: локальність, високий ступінь адгезії, виникнення невеликого теплового фону і, як наслідок, відсутність викривлень і деформацій, простий та гнучкий технологічний процес, екологічна безпека та ін. [30].

В обзори літературних та патентних досліджень до негативних властивостей методу ЕІЛ відносять: відносно малу і нерівномірну товщина шару, що формується, його пористість, шорсткість та ін. [31, 32].

Що стосується згаданих вище недоліків, то з цим можна сперечатись, так як вони стосуються якихось конкретних випадків, для окремих пар тертя.

Так, згідно відносно малої товщини покриттів, сформованих методом ЕІЛ, то слід відмітити, що для переважної більшості деталей не потрібні «товсті» шари зміцненого поверхневого шару. Знос порядку 0,02 мм поверхні

посадкової шийки валу роторної машини (компресора, насоса, центрифуги, електродвигуна і т. ін.) або контактуючої з нею поверхні напресованої на вал деталі, призводить до руйнування пресового з'єднання. В свою чергу при «чистовому» ЕІЛ можна отримати зносостійкі покриття високої якості (100% суцільності і товщиною до 1,0 мм і навіть більше), наприклад при відновленні поверхонь стрічок гвинтових компресорів [33].

Що стосується наявності в покритті пор, то це також є перевагою метода ЕІЛ. Технологи протягом багатьох років шукали шляхи до створення такої структури поверхневого шару, в порах якого б могло утримуватись мастило в парах тертя, наприклад в підшипникових шийках валів [34-37].

Відносно збільшення величини шорсткості поверхні, то і в цьому випадку при виконанні багатьох методів зміцнення і відновлення поверхневих шарів деталей при різних методах напилення, нанесенні металополімерних матеріалів (МППМ) та ін. для кращого зчеплення шару, що наноситься, потрібно будь яким відомим способом (шліфувальними кругами, токарними різцями і т. ін.) на поверхні деталі створити шорсткість. [38]. При цьому рельєф, сформований такими способами шорсткості (вершини виступів і западин носять різкий перепад), призводить до появи на поверхні деталі концентраторів напружень, які можуть бути причиною руйнування при знакозмінних навантаженнях, тобто знижують втомлювальну міцність виробів.

Шорсткість поверхні після обробки методом ЕІЛ має інший покятий профіль без різких перепадів [39]. Це, в останні роки, дало можливість використовувати метод ЕІЛ в комбінованих технологіях ЕІЛ + МППМ [40-41] які доповнюють одна іншу.

Методом ЕІЛ можна повисити твердість сформованого поверхневого шару деталі шляхом легування електродом-інструментом з більш твердого металу, або знизити, коли його твердість буде нижчою ніж основний метал. [42].

При ЕІЛ одночасно може відбуватися декілька методів підвищення параметрів якості поверхневих шарів деталей. Так при ЕІЛ не

термообробленого металу шляхом швидкісного нагріву в локальному місці і прискореного охолодження за рахунок тепловіддачі в холодні сусідні ділянки виробу, відбуваються процеси гартування поверхневого шару. Наприклад, навіть при ЕІЛ нетермообробленої сталі 45 в стані поставки такою самою сталлю мікротвердість у поверхневому шарі збільшується ~ в три рази. Крім цього, коли матеріал аноду (легуючого електроду) переміщується на поверхню катоду (деталі) у вигляді пари або каплі розплавленого металу, то він контактує з вуглецем і азотом повітря, в результаті на поверхні останнього можуть з'явитись карбіди, нітриди або карбонітриди [43].

Аналіз літературних джерел [44-46] показав, що параметри якості сформованих методом ЕІЛ поверхневих шарів (структура, мікротвердість, шорсткість, товщина шару підвищеної або зниженої твердості, суцільність та ін.), в повній мірі залежать від дуже багатьох чинників, основними з яких потрібно виділити: матеріал легуючого електрода (анода) та енергію розряду (W_p). При цьому під енергією розряду мають на увазі енергію, яка запасена в конденсаторних батареях, а величина її залежить від ємності та напруги заряду в накопичувальному конденсаторі.

При використанні електродів з будь яких матеріалів (чистих металів, сплавів, металокерамічних композицій тощо) поверхневий шар деталі формується переважно за рахунок перенесення матеріалу анода (електроду) на катод. При цьому збільшуються як вага катоду, за рахунок так званого привіску (Δm), так і розміри виробу на товщину нанесеного покриття (Δh) [15].

При підвищенні енергії розряду негативно змінюються параметри якості поверхневих шарів. Так шорсткість поверхні збільшується, а суцільність легованої поверхні знижується. Це відбувається за рахунок того, що матеріал аноду при збільшенні енергії розряду переноситься не тільки в парообразному стані, а і в твердому у вигляді окремих капель, які приварюються на деякій відстані одна від іншої. Так, при використанні як матеріал електрода твердого сплаву (групи ВК і ТК) мікротвердість сформованого шару досягає значень 3200-3600 кгс/мм², при цьому максимальна товщина нанесеного шару

знаходиться в межах 0,2-0,3 мм, шорсткість (Ra) становить 30-50 мкм, а суцільність покриття вбирається у 80% [43, 47].

Важливою особливістю при виконанні процесу ЕІЛ легування може відбуватися без перенесення матеріалу анода на поверхню катода, без приросту матеріалу, тобто відбувається дифузійне насичення поверхні деталі декількома складовими елементами, або одним елементом анода, наприклад, при ЕІЛ графітовим електродом [48, 49].

Л.С. Палатником та І.Е. Могилевським був проведений металографічний та рентгенографічний аналізи сформованих поверхневих шарів при ЕІЛ армко-заліза та сталей У8, У9 графітом та твердими сплавами [50-52]. Результати рентгенографічних досліджень показали, що при ЕІЛ армко-заліза та сталі У9 графітом (вуглецем) у поверхневому шарі присутні лінії цементиту, аустеніту та α -фази.

В останні кілька років з'явилися нові технології на базі методу ЕІЛ, альтернативні методам ХТО, які не мають недоліків, притаманних останнім та які значно дешевші [53-55].

Особливо вражають технології ЕІЛ, що здійснюються із застосуванням спеціальних технологічних середовищ, до складу яких можуть входити не тільки струмопровідні матеріали, а й діелектрики [56-60].

1.4 Особливості структуроутворення в металевих поверхнях під час їх оброблення методом ЕІЛ

Дослідження закономірностей формування структури і властивостей електроіскрових покриттів показали, що, незважаючи на простоту технології, ЕІЛ є процесом складним і багатопараметричним [61, 62]. Авторами [63-65.] встановлено, що властивості поверхневого шару, який формується при ЕІЛ, перш за все, залежать від структури (макро- і мікроструктури, атомної, електронної, кристалічної), фазового та хімічного складу анодних матеріалів. У разі одноразового впливу іскрового розряду на поверхню електродів процес

формування поверхневого шару буде визначатися співвідношенням теплофізичних характеристик матеріалу анода і катода.

В процесі ЕІЛ на поверхні анода і катода утворюється шар зміненої структури, який при впливі на нього реактивів, що використовуються для виявлення мікроструктури матеріалів електродів, залишається «білим», тобто структура його не виявляється. Подібні шари спостерігалися на поверхнях матеріалів, що піддавалися механічному обробленню (шліфуванню, точінню, фрезеруванню, електромеханічному обробленню), технологічним процесам поверхневого зміцнення (наприклад, обробленню дробом), на поверхнях, що підлягали впливу на них концентрованими потоками енергії (лазерне, плазмове, вибуховий вплив, електроіскрове оброблення т. п.) [66-67]. Загальним для всіх зазначених випадків є те, що утворення «білих» шарів відбувається в умовах локальної дії високих температур і тисків. За інтенсивністю впливу на поверхневий шар ЕІЛ значно відрізняється від перерахованих вище процесів (тиск ударної хвилі 0,1 Па, температура $5-40 \cdot 10^3$ °С). Висока швидкість тепловідведення призводить до того, що в межах товщини шару близько декількох мікрометрів температура швидко падає до температур плавлення і відповідних фазових перетворень. У зв'язку з цим кристалізація, фазові перетворення, дифузія і хімічна взаємодія, що супроводжують процес ЕІЛ, призводять до утворення вкрай нерівноважних структур з дуже дрібним зерном, високою гетерогенністю за складом, структурою та властивостями. Твердість такого шару, як правило, значно перевищує твердість матеріалів електродів. У ньому діють напруження, що переважають внутрішні напруження в електродних матеріалах анода і катода [68].

Дослідження структурно-фазових перетворень у поверхневих шарах різних металів є актуальним, незважаючи на значну кількість робіт, присвячених механізмам структуроутворення для різних електродних матеріалів [68-78]. В роботах за цим напрямком виділено наступні процеси, що відбуваються при електроіскровому легуванні:

- перенесення матеріалу на поверхню деталі з легуючого електрода з утворенням механічних сумішей, твердих розчинів, хімічних сполук;
- збагачення елементами легуючого електрода (ЛЕ), при цьому має місце аномально висока дифузія перенесеного матеріалу під дією висококонцентрованих потоків енергії;
- надшвидкісне гартування, при короткочасному нагріванні розрядом електричного струму до високої температури, а потім миттєве охолодження;
- пластичне деформування при локальній дії на матеріал імпульсного тиску;
- утворення вкрай нерівноважних структур з дрібним зерном, високою гетерогенністю за складом, структурою, що відбувається при локальній дії на матеріал імпульсних тисків і температур, термічних напружень;
- азотування, цементація, оксидування, що відбуваються при взаємодії з навколишнім середовищем.

Таким чином, формування поверхонь при ЕІЛ є комплексним результатом прояву великої кількості структурних механізмів.

Металографічні дослідження електроіскрових покриттів показали, що вони, як правило, складаються з декількох зон. Кількість цих зон визначається параметрами ЕІЛ, матеріалами катода і анода. Загальний шар ЕІЛ має дві зони: верхню – білу, що не піддається дії травників, і нижню – перехідний шар із змінною концентрацією дифузійного характеру [79, 80]. В науковій літературі білі шари багатьма вченими характеризуються як мартенситно-аустенітні, з дрібно-голчатою структурою, що мають високу щільність дефектів кристалічної будови. Утворення дрібно-голчатих структур в білому шарі спричинено, як правило, субструктурною взаємодією дефектів кристалічної будови.

У більшості випадків дифузний шар за глибиною перевищує верхній білий, а глибина проникнення елементів анода в катод може становити від декількох до ста мікрометрів. Крім цього, часто спостерігають третю зону, так звану зону термічного впливу (ЗТВ) [81]. Для загартованих деталей підшар

може виявитися зоною відпускання (зоною зниженої твердості). Глибина цієї зони залежить від енергії розряду. Для перших двох зон характерна висока мікротвердість, у 3-3,5 рази вище, ніж у основи. Підвищення мікротвердості пов'язують з протіканням високотемпературного наклепу при впливі значних тисків в умовах великих швидкостей нагріву і охолодження. У роботі [82] зазначено, що в процесі зміцнення металу основна роль належить термічному впливу.

У літературі представлена широка класифікація електродних матеріалів, що застосовуються для ЕІЛ [83-85]. В даний час на практиці в якості легуючого електрода використовують переважно тверді сплави на основі карбідів вольфраму і титану, проте вони не завжди відповідають вимогам, що ставляться до поверхонь та електродних матеріалів (ЕМ) для ЕІЛ, оскільки мають високу вартість та є ерозійно стійкими. Крім того, покриття з твердих сплавів підвищують твердість і зносостійкість, проте вони не забезпечують стійкість до корозії, жаростійкість, особливі триботехнічні властивості та ін.

Окремо необхідно зазначити екологічні та економічні питання отримання електродів – існуючі методи, що використовуються на металургійних і хімічних підприємствах, у більшості випадків є екологічно небезпечними.

Така невиправдано обмежена кількість наведених в літературі матеріалів також не дозволяє в повній мірі розкрити можливості даного прогресивного методу.

У цьому аспекті заслуговують на увагу технології отримання покриттів методом ЕІЛ, такі як цементація, сульфидування, борування, металізація та їх комбінації. Як ЕМ застосовують відносно дешеві матеріали, технології їх отримання є екологічно безпечними, енерго- і ресурсозберігаючими [86].

Проте в літературі є лише незначна кількість робіт щодо розробки матеріалів, які застосовуються для отримання покриттів при ЕІЛ, щодо вивчення технологічних особливостей їх отримання, фазо- і структуроутворення, властивостей і т.д. В деяких публікаціях наявні результати дослідження цементації методом ЕІЛ [87, 88], металізації [89, 90] сталевих

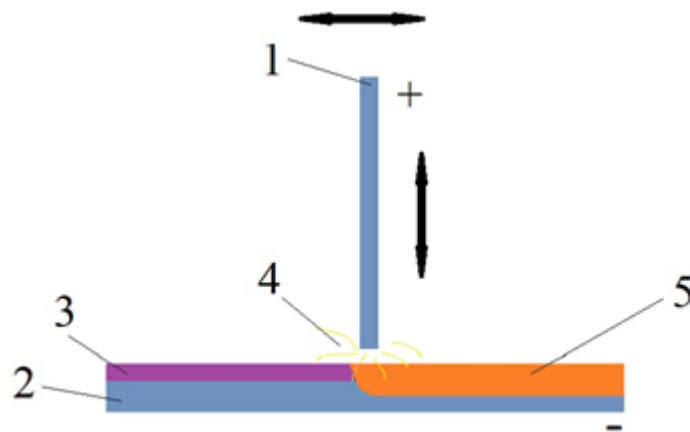
поверхонь. Практично не має даних о створенні наноструктурованого покриття цим методом. Тому зазначений напрямок дослідження є актуальним і своєчасним.

Як відомо, ХТО супроводжується трьома фізико-хімічними процесами: дисоціація молекул насичувального середовища, адсорбція активних атомів і дифузія атомів насичувального елемента вглиб металу (виробу). При цьому утворюється дифузійний шар.

Якщо розглядати процес легування при проходженні електроіскрового розряду, то можна відзначити, що ці процеси притаманні і методу ЕІЛ. Основоположниця методу ЕІЛ Н.І. Лазаренко [42] описує процес утворення покриття на оброблюваній поверхні при іскровому електричному розряді в такий спосіб. Матеріал у пароподібному і рідкокапельному станах, викинутий з анода (легуючого електрода) у вигляді пучка, що поступово розширюється, потрапляє в міжелектродний простір, розігрий електричним імпульсом до температури, при якій можливе існування речовини в іонізованому стані. Частинки вдаряються об поверхню катода (деталі), локально розігріту електричним імпульсом, вступають з нею у взаємодію, утворюючи сплави, тверді розчини або просто механічну суміш. Склад шару, що утворився на катоді, і його фізико-хімічні властивості часто істотно відрізняються від властивостей легуючого і легованих матеріалів. Коли анодом є графіт, також відбуваються значні зміни фізико-хімічних властивостей поверхні, що обробляється. Незважаючи на короткочасність дії одиничних імпульсів і загальну невисоку температуру оброблюваного матеріалу, в поверхневих шарах катода розвиваються дифузійні процеси і утворюється дифузійний шар, який виникає в результаті надшвидкісного нагріву і охолодження діючих матеріалів (до декількох тисяч градусів за секунду), високого тиску, що розвивається каналом розряду в точці його виникнення, і багаторазових уніполярних і імпульсних дій електричного поля дуже високої напруженості.

Незважаючи на значну схожість методу ЕІЛ з ХТО, слід зазначити його унікальність. Мікрометалургійні процеси при ЕІЛ протікають за частки секунди, без розігрівання всієї маси катода або, тим більше, відпалу її поверхні.

На нашу думку, при ЕІЛ в поверхню деталі можна вводити не тільки елементи струмопровідного матеріалу анода, що складається, наприклад, з металу або графіту, а й діелектрики, наприклад, сірку, бор і ін. шляхом введення їх в рідку мікрочастинку, що утворюється при локальних електроіскрових розрядах (рис. 1.1).



1 і 2 – електроди, анод і катод (оброблювана деталь), відповідно; 3 – СТС;
4 – іскровий розряд; 5 – змінений поверхневий шар

Рисунок 1.1 – Схема електроіскрового легування

Для цього необхідно створити між анодом і катодом спеціальне технологічне середовище (СТС), до складу якого входять необхідні елементи. СТС може бути суспензією (в якій тверда речовина рівномірно розподілена у вигляді найдрібніших частинок в рідкому стані, у вигляді мазі, гелю і т.д.), до складу якого входить необхідна речовина, наприклад, сірка. Якщо такої речовини немає, то її необхідно ввести в СТС. Наприклад, якщо в СТС ввести порошок сечовини і / або меламіну, до складу яких входить значна кількість азоту і суспензією, що утворилася, покрити сталеву поверхню, то при ЕІЛ електродом з такого ж сталевого матеріалу можна отримати азотовану поверхню. При використанні, в даному випадку, електрода-інструменту з графіту можна очікувати протікання процесу карбонітрації.

Таким чином, якщо використовувати при ЕІЛ різні матеріали, як електрода-інструменту (анода), так і СТС, можна значно розширити області

застосування традиційних методів поверхневої обробки (цементації, азотування, сульфидування та ін.) для більш широкої номенклатури деталей машин, таких як відповідальні деталі ДО, що вимагають дуже високої якості, як в поверхневому шарі, так і в серцевині.

Поверхневі шари, сформовані новим методом із використанням СТС і наступним ЕЛ, являють собою значний науковий і практичний інтерес і вимагають всебічного вивчення. Такі покриття мають всі переваги традиційного ЕЛ і за рахунок додаткового дозованого цілеспрямованого легування можуть слугувати важелями управління якістю поверхневих шарів деталей ДО.

1.5 Висновки

Проблема підвищення зносостійкості та корозійної стійкості матеріалів набуває все більшої актуальності у зв'язку з вимогами до надійності і довговічності сучасних деталей машин, які безперервно посилюються. Основними матеріалами у виробництві, із яких виготовляється більшість виробів, є метали та їх сплави.

Ефективним та економічним способом підвищення довговічності деталей, що працюють в умовах циклічних навантажень, контактної втоми та стирання, є створення на їх поверхнях міцних, довговічних та корозійностійких шарів. Вид та оптимальна товщина шару, а також глибина проникнення залежать від режимів роботи та призначення деталей та варіюються від часток мікрометра до кількох міліметрів.

Відомо багато традиційних способів створення поверхневих шарів з метою покращення робочих властивостей виробів. Найбільш широке застосування на виробництві знайшли методи поверхневого гартування, різні хіміко-термічні способи обробки, наплавлення, гальванічні методи осадження покриттів тощо. Можливості цих методів на даний момент значною мірою вже вичерпані.

В якості альтернативи зазначеним методам зміцнення і відновлення поверхневих шарів деталей, можна використовувати метод електроіскрового легування (ЕІЛ), який відрізняється енергоємністю, екологічною чистотою та рядом інших переваг. Фізико-хімічні властивості поверхневих шарів, сформованих цим методом залежать від складу та особливостей матеріалів електродів аноду та катоду. Цей метод завдяки присутнім йому особливостям дозволяє отримувати поверхневі структури з унікальними фізико-механічними та трибологічними властивостями на нанорівні. Встановлено, що властивості поверхневого шару, який формується при ЕІЛ, перш за все, залежать від структури (макро- і мікроструктури, атомної, електронної, кристалічної), фазового та хімічного складу анодних матеріалів.

Використовуючи при ЕІЛ різні матеріали, як електрода-інструменту (анода), так і спеціального технологічного середовища (СТС), можна значно розширити області застосування методу ЕІЛ для більш широкої номенклатури деталей машин, що вимагають дуже високої якості, як в поверхневому шарі, так і в серцевині. Причому, кристалізація, фазові перетворення, дифузія і хімічна взаємодія, що супроводжують процес ЕІЛ, призводять до утворення вкрай нерівноважних структур з дуже дрібним зерном, високою гетерогенністю за складом, структурою та властивостями. Введення у СТС часточок нанорівня дозволить отримати покриття з унікальними властивостями.

Поверхневі шари, сформовані новим методом із використанням СТС і наступним ЕІЛ, являють собою значний науковий і практичний інтерес і вимагають всебічного вивчення. Такі покриття мають всі переваги традиційного ЕІЛ і за рахунок додаткового дозованого цілеспрямованого легування можуть слугувати важелями управління якістю поверхневих шарів відповідальних деталей машин.

2 ОСОБЛИВОСТІ УПРАВЛІННЯ ПАРАМЕТРАМИ ЯКОСТІ СТАЛЬНИХ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ЛЕГУВАННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ КАРБЮРИЗАТОРА, ЩО МІСТИТЬ АЗОТИСТО – ВУГЛЕЦЕВІ КОМПОНЕНТИ

2.1 Постановка проблеми

Однією з найважливіших проблем сучасного машинобудування є вдосконалення технології виробництва відповідальних деталей нового покоління, які працюють в екстремальних умовах, що постійно посилюються (тиск, температура, швидкість, радіаційний вплив та ін.).

У процесі роботи машини її деталі, робочі органи та його елементи піддаються різним видам зношування, у результаті можуть статися серйозні аварії. Руйнування деталі починаються, як правило, з поверхні. Тому технологіями всіх країн все більше уваги приділяється розробці технологій, що підвищують якість поверхневого шару деталей та створення композиційних матеріалів, що поєднують захисні властивості покриттів з механічною міцністю основи. Створення принципово нових матеріалів, що мають підвищену поверхневу зносостійкість, відносно високу міцність і в'язкість, є актуальним завданням [91, 92].

Сучасна технологія має у своєму розпорядженні велику кількість методів, ефективного захисту деталей від різних видів зносу, причому як за рахунок нанесення покриттів, так і шляхом застосування різних зміцнюючих технологій. Це наплавлення твердими та зносостійкими матеріалами [93-98], лазерне наплавлення [99-103], нанесення нанокомпозитів [104-106], хіміко-термічна обробка (ХТО) [107-110] та ін.

Застосування зміцнювальних та захисних покриттів суттєво підвищує якість продукції в машинобудуванні, забезпечує надійну роботу вузлів та деталей у важких умовах експлуатації обладнання, дозволяє знизити матеріальні та енергетичні витрати на експлуатацію машин, зменшити витрати дорогих конструкційних матеріалів. Тому дослідження, спрямовані на

створення нових та підвищення якості вже існуючих захисних технологій, актуальні та своєчасні.

2.2 Аналіз результатів останніх досліджень і публікацій

Найбільш широко застосовуваними технологіями ХТО, що підвищують стійкість поверхонь деталей до зношування, є цементация та азотування, що включають насичення поверхневого шару відповідно, вуглецем та азотом. Крім того, широку популярність набув методу нітроцементации, коли відбувається одночасне насичення поверхні деталі цими елементами. Залежно від умов експлуатації та вимог, що ставляться до деталі, застосовують той чи інший метод.

Незважаючи на те, що в результаті ХТО значно підвищується якість поверхневих шарів деталей машин, метод має ряд недоліків. Це об'ємний нагрів деталі, що призводить до зміни її структури та початкових геометричних параметрів (жолоблення та короблення); громіздке та дороге технологічне оснащення; негативний вплив на довкілля; тривалість процесу, використання енергоємного обладнання та ін.

До сучасних методів поверхневої обробки металевих поверхонь відноситься електроіскрове легування (ЕІЛ), що дозволяє отримувати поверхневі структури з унікальними фізико-механічними та трибологічними властивостями на нанорівні [111].

Порівняно з традиційними технологіями поверхневого зміцнення метод ЕІЛ має переваги: локальність, високий ступінь адгезії, виникнення невеликого теплового фону і, як наслідок, відсутність викривлення та деформацій, простий та гнучкий технологічний процес, екологічна безпека та ін [112].

Незважаючи на незаперечні переваги метод ЕІЛ має недоліки. Це відносно мала і нерівномірна товщина шару, що формується, його пористість, шорсткість та ін [113]

Властивості поверхневих шарів, отриманих контактним і безконтактним способом ЕІЛ, в різних середовищах, на різних підкладках, з використанням

електродів, виготовлених з різних струмопровідних матеріалів, описані у літературі [113-118].

При зближенні електродів поверхні зазнають локальної дії високих тисків ударної хвилі та температур [119-120]. При цьому відбувається миттєвий розігрів аноду, і крапля або тверда частка матеріалу анода переміщається до катода. Фрагменти, що летять від анода до катода, нагріваються до високої температури. Температура короточасного нагрівання поверхневих мікрооб'ємів досягає $(5-7) \cdot 10^3$ К. Іскровий розряд відбувається у мікроскопічно малих обсягах і продовжується 50–400 мікросекунд. На катоді утворюються лунки та мікрованни, у яких частинки анода і катода взаємодіють між собою та навколишнім середовищем, активізуються дифузійні процеси, що призводить до утворення нових фаз та зміни структури в поверхневому шарі.

Широкі можливості зміни властивостей металевих поверхонь у потрібному напрямку відкриваються при використанні графіту як аноду у процесі ЕІЛ. Відповідно до [121, 122] вибір графіту як електродного матеріалу обґрунтований рядом його переваг. Відомо, що графіт у вільному стані є прекрасним твердозмашувальним матеріалом, а у зв'язаному, у вигляді карбідів, - твердою зносостійкою фазою [122, 123]. У ряді випадків потрібне одночасне поєднання цих властивостей.

Метод ЕІЛ графітовим електродом заснований на процесі дифузії (насичення поверхневого шару деталі вуглецем) і не супроводжується збільшенням розмірів деталі, що дає підставу порівнювати його з різновидом ХТО – цементациєю (ЦЕІЛ) [123, 124].

При ЦЕІЛ зміцнення поверхні деталі відбувається за рахунок дифузійно-загартовувальних процесів, що полягають у локальному насиченні її вуглецем, при досить високій температурі (до 10000 °С), з наступним швидким охолодженням до кімнатної температури. Нами в [125, 126] досліджувався процес ЦЕІЛ сталевих поверхонь, який має ряд переваг порівняно з традиційним, здійснюваним методом ХТО. Основними перевагами ЦЕІЛ є: досягнення 100% суцільності зміцнення поверхні; підвищення твердості поверхневого шару

деталі за рахунок дифузійно-гартівних процесів; можливість локальної обробки (легування можна здійснювати в певних заданих місцях, не захищаючи при цьому решту поверхні деталі) та ін. При ЦЕІЛ використовується енергія розряду 0,036 – 6,8 Дж та продуктивність 0,5-3,0 см²/хв.

Порівняно з цементацією та гартуванням процес азотування протікає при більш низькій температурі. Азотована поверхня має більш високу твердість, зносо- і корозійну стійкість, кращу полірованість. Властивості азотованої поверхні зберігаються практично незмінними при повторних нагріваннях аж до 500-600 °С, тоді як при нагріваннях цементованої та загартованої поверхні до 225-275 °С твердість її знижується [127]

У [128] для підвищення довговічності сталевих деталей розроблено новий, екологічно безпечний [129] та ефективний процес азотування їх поверхонь, реалізований методом ЕІЛ. Спосіб включає нанесення на зміцнювану поверхню насичувального спеціального технологічного середовища, в якості якого застосовують пастоподібний азотистий компонент і, не чекаючи його висихання, проводять обробку електродом-інструментом із матеріалу, що ідентичний матеріалу оброблюваної сталеві деталі.

При азотуванні цим способом сталі 20 та сталі 40 зі збільшенням енергії розряду з 0,13 до 3,4 Дж зростають: товщина «білого» шару, відповідно з 10 до 40 мкм і з 10 до 50 мкм; його мікротвердість з 6228 до 8969 та з 6860 до 9160 МПа; шорсткість поверхні (Ra) з 0,9 до 6,2 мкм і 0,9 до 5,9 мкм і суцільність покриття з 50 до 70 і з 60 до 80%. Заміна підкладки зі сталі 20 на сталь 40 не вносить істотних змін у показники якості поверхневого шару. Зносостійкість поверхонь зразків із сталі 20 і сталі 40 збільшується порівняно з неазотованими, відповідно на 219 і 308%. Недоліками цього способу є: невелика товщина білого шару та його відносно невисока мікротвердість.

Відомо [130], що для отримання сталі високої твердості при азотуванні в якості основи використовують алюмовмісні покращу вальні сталі, такі як 41CrAlMo7, 42CrMo4, 34CrAl6. Підтвердженням тому є робота [131], згідно з якою сталі, що азотуються, відрізняються високою витривалістю,

зносостійкістю, корозійною стійкістю, твердістю та іншими властивостями. Азотована сталь, що містить у своєму складі алюміній, утворює міцні нітриди, а основою для виготовлення азотованих сталей з високою твердістю є 41CrAlMo7 та 34CrAl6. Недоліками даного традиційного способу азотування є висока вартість сталей, що містять алюміній і обладнання, що використовується (як мінімум необхідність наявності установки для азотування); значна тривалість процесу; необхідність у виготовленні спеціального технологічного оснащення для захисту поверхонь деталей, що не підлягають зміцненню та ін.

Враховуючи переваги та недоліки описаних вище способів, запропоновано новий спосіб, застосування якого забезпечує можливість здійснення на поверхнях сталевих деталей ефективного процесу азотування, реалізованого методом ЕІЛ. Цей спосіб азотування, як і відомі способи, здійснюється методом електроіскрового легування і включає нанесення на зміцнювальну поверхню насичувального середовища у вигляді пастоподібного азотистого компонента і, не чекаючи його висихання, проведення електроіскрового легування електродом-інструментом з матеріалу, що ідентичний матеріалу сталевій деталі. Перед нанесенням насичувального середовища на зміцнювану поверхню методом електроіскрового легування наносять шар алюмінію при енергії розряду $W_p = 0,13 - 6,8$ Дж. Слід зазначити, що азотуванню піддаються вироби, від яких потрібна висока зносостійкість і мікротвердість поверхневого шару, підвищена циклічна міцність, а також стійкість до корозії.

Перспективним напрямом збільшення ресурсу деталей машин є спосіб ХТО – нітроцементация, що дозволяє підвищити як механічні властивості (твердість, міцність, міцність втоми), так і корозійну стійкість. Порівняно з цементациєю нітроцементация має низку переваг. Це більш низька температура процесу насичення і менша його тривалість, більш високі властивості міцності деталей, можливість застосування в ряді випадків вуглецевих сталей замість легованих, менша деформація оброблюваних деталей та ін. Більш висока пластичність нітроцементованого шару забезпечує достатню в'язкість зі

збереженням високої міцності серцевин. Нітроцементовані деталі мають також великий опір на стирання, що пов'язано зі специфічним впливом азоту [132].

Певні переваги має швидкісна анодна нітроцементация: тривалість зміцнення становить кілька хвилин, не потрібна підготовка поверхні, що зміцнюється, легко здійснюється локальна обробка виробів [133].

В [134] нами був розроблений спосіб зміцнення поверхонь термооброблених сталевих деталей, який включає ЦЕІЛ та відрізняється тим, що в зону легування подається азот. У даному випадку одночасно протікають два процеси ЦЕІЛ та азотування, що, по суті, є процесом нітроцементации методом ЕІЛ. Слід зазначити, що для здійснення цього способу необхідна постійна наявність азоту, а його значна витрата значно знижує його переваги.

У [135] запропоновано новий екологічно безпечний і ефективний спосіб нітроцементации, який здійснюється методом ЕІЛ і включає нанесення на зміцнюванювальну поверхню пастоподібного кабюризатора, що містить азотисто-вуглецеві компоненти, і не чекаючи на його висихання, проводять обробку електродом-інструментом з графіту.

При нітроцементации сталі 20 і сталі 40 зі збільшенням енергії розряду з 0,13 до 3,4 Дж зростають: відповідно, товщина білого шару з 10 до 110 і з 20 до 120 мкм; його мікротвердість з 6665 до 9731 та з 7135 до 9932 МПа; шорсткість поверхні (R_a) з 0,8 до 4,1 мкм та з 0,9 до 4,7 мкм; суцільність покриття з 80 до 100 та з 90 до 100 %. Заміна підкладки зі сталі 20 на сталь 40 не вносить істотних змін показники якості поверхневого шару.

При всіх енергіях розряду найбільша кількість вуглецю та азоту знаходиться ближче до поверхні та в міру поглиблення знижується. Зі збільшенням енергії розряду з 0,13 до 3,4 Дж глибина дифузійної зони вуглецю та азоту збільшується відповідно з 20 до 45 і з 20 до 55 мкм. Недоліками цього способу є: невелика товщина білого шару та його відносно невисока мікротвердість.

У [55] запропонований новий екологічно безпечний і ефективний спосіб цементации, який здійснюється методом ЕІЛ і включає нанесення на зміцнювану

поверхню пастоподібного карбюризатора, що містить 80% порошку графіту і 20% вазеліну і, не чекаючи його висихання, проводять обробку електродом-інструментом з графіту.

Слід зазначити, що в результаті аналізу вище розглянутих робіт, спрямованих на підвищення якості поверхневих шарів сталевих деталей, найбільш перспективними з точки зору ефективності, екологічної безпеки, вартості та ін є технології, засновані на методі ЕІЛ. При цьому, використовуючи нанесення на зміцнювану поверхню пастоподібного карбюризатора, що містить азотисто-вуглецеві компоненти, і завдяки тому, що вони проявляють свою максимальну активність при різних температурах (500...900)°С, можна проводити обробку сталевих виробів і насичувати поверхню азотом (азотування), азотом та вуглецем (нітроцементация) і вуглецем (цементация). Крім того, ЕІЛ оброблюваної поверхні вуглецевих сталей алюмінієм може бути корисним для підвищення параметрів якості їх поверхневого шару.

Таким чином, підвищення експлуатаційних показників сталевих деталей, шляхом розробки технології, що забезпечує управління параметрами якості їх поверхонь в діапазоні від азотування до нітроцементации та цементации, за рахунок нанесення на зміцнювану поверхню пастоподібного карбюризатора, що містить азотисто-вуглецеві компоненти та подальшої обробки методом ЕІЛ є актуальним.

2.3 Методика досліджень

Враховуючи переваги та недоліки описаних вище способів, азотування та нітроцементации, запропоновані нові способи, які включають нанесення на зміцнювану поверхню насичувальних середовищ у вигляді, відповідно, пастоподібних азотистих та азотисто-вуглецевих компонентів і не чекаючи їх висихання, проведення ЕІЛ, відповідно, електродом-інструментом з матеріалу, ідентичного матеріалу оброблюваної сталеві деталі та електродом-інструментом із графіту. Перед нанесенням насичувальних середовищ на

поверхню, що зміцнюється, методом ЕІЛ наносять шар алюмінію при енергії розряду $W_p = 0,13 - 6,80$ Дж.

Для нанесення алюмінію використовували установку ЕІЛ моделі "Елітрон-52А", що забезпечує енергію розряду W_p в діапазоні 0,05-6,80 Дж. При цьому для досліджень застосовували енергію розряду $W_p = 0,13; 0,52$ та 3,40 Дж. Алюміній наносили електродом-інструментом, в якості якого застосовували алюмінієвий дріт діаметром 3,0 мм марки АТ, згідно з ГОСТ 14838-78. Для ЕІЛ матеріалом, ідентичним матеріалу оброблюваної сталевий деталі, використовували таку ж установку і такі ж режими енергії розряду $W_p = 0,13; 0,52$ та 3,40 Дж.



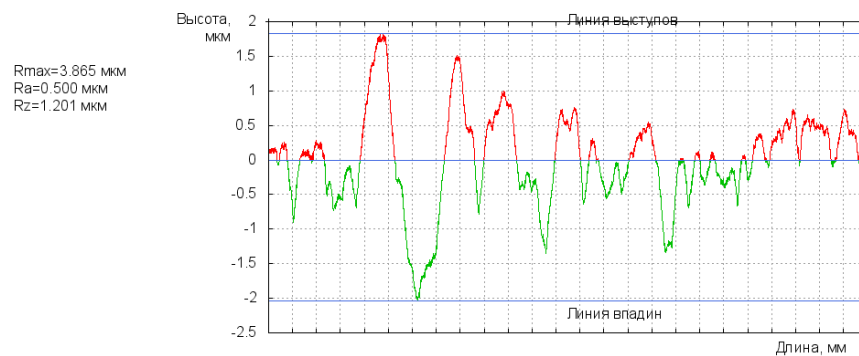
Рисунок 2.1 – Установка «Елітрон-52А» для проведення ЕІЛ

Як насичувальне середовище при азотуванні використовували пастоподібну суміш, приготовану змішуванням порошку сечовини $\sim 90\%$; при нітроцементациї із сечовини – 45% та жовтої кров'яної солі – 45% та вазеліну – 10%, а при ЦЕІЛ – 80% порошку графіту та 20% вазеліну.

Після ЕІЛ визначалась шорсткість поверхні за допомогою приладу профілограф - профілометр мод. 201 заводу «Калібр» (рис. 2.2, а). Результати вимірювання виводилися на монітор комп'ютера у вигляді графіків через спеціальний пристрій (рис. 2.2, б).



а



б

Рисунок 2.2 – Фото приладу профілограф-профілометр мод. 201 заводу «Калібр» (а) та профілограма шорсткості вихідного зразка (б)

Для проведення металографічних досліджень підготовлених зразків використовували оптичний мікроскоп «МІМ-7» (рис. 2.3), за допомогою якого оцінювали якість шару, його суцільність, товщину та будову зон підшару – дифузійної зони та зони термічного впливу.

Також виконували дюрOMETричний аналіз розподілу мікротвердості в поверхневому шарі та по глибині шліфу від поверхні. Вимірювання мікротвердості проводили на мікротвердомірі ПМТ-3 вдавлюванням алмазної піраміди під навантаженням 0,05 Н, згідно з ГОСТ 9450-76.



Рисунок 2.3 – Фото оптичного мікроскоп «МІМ-7»
для проведення металографічних досліджень

Насичувальне середовище у вигляді пасти наносили на поверхню зразків сталі 20 і сталі 40 розміром 15x15x8мм, після ЕІЛ електродом інструментом з алюмінієвого дроту діаметром 3 мм марки АТ, згідно з ГОСТом 14838-78 і, не чекаючи висихання, проводили обробку методом ЕІЛ електродом-інструментом у вигляді дроту $\varnothing 3,0$ з матеріалу, ідентичного матеріалу оброблюваної сталевій деталі при азотуванні або електродом - інструментом у вигляді графітового стрижня марки ЕГ-4 розміром 3×3×25 мм при нітроцементатії та ЦЕІЛ.

Рентгеноструктурні дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-3 (рис. 2.4) в $\text{CoK}\alpha$ -випромінюванні. Порядок і анодні струми були 30 кВ і 24 мА відповідно. Рентгенограми були виконані за схемою-закінченням сканування з експонуванням для 2 секунди на кожному місці. Загальні результати були виконані за допомогою програмного забезпечення 2.4 software для Rietveld Refinement Analysis для суміші компонентів полікристалічної фази.



Рисунок 2.4 – Фото дифрактометру ДРОН-3

2.4 Результати досліджень

На рисунках 2.5 та 2.6 показані мікроструктури поверхневого шару зразка сталі 20. На рис. 2.5 після ЕІЛ алюмінієм при енергії розряду $W_p = 3,4$ Дж, а на рисунку 2.6 після азотування методом ЕІЛ, який складався з формування підшару з алюмінію шляхом легування електродом-інструментом з алюмінію при $W_p = 3,40$ Дж, нанесення пасти азоту на оброблювану поверхню і подальшого легування електродом-інструментом зі сталі 20 з $W_p = 0,13; 0,52$ та $3,40$ Дж, відповідно. В обох випадках (рис. 2.5 і 2.6) покриття складається з трьох ділянок – «білого шару», дифузійної зони та основного металу.

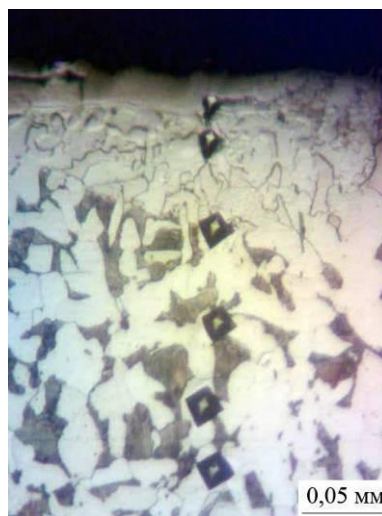


Рисунок 2.5 – Мікроструктура поверхневого шару зразка сталі 20 після ЕІЛ електродом-інструментом з алюмінію

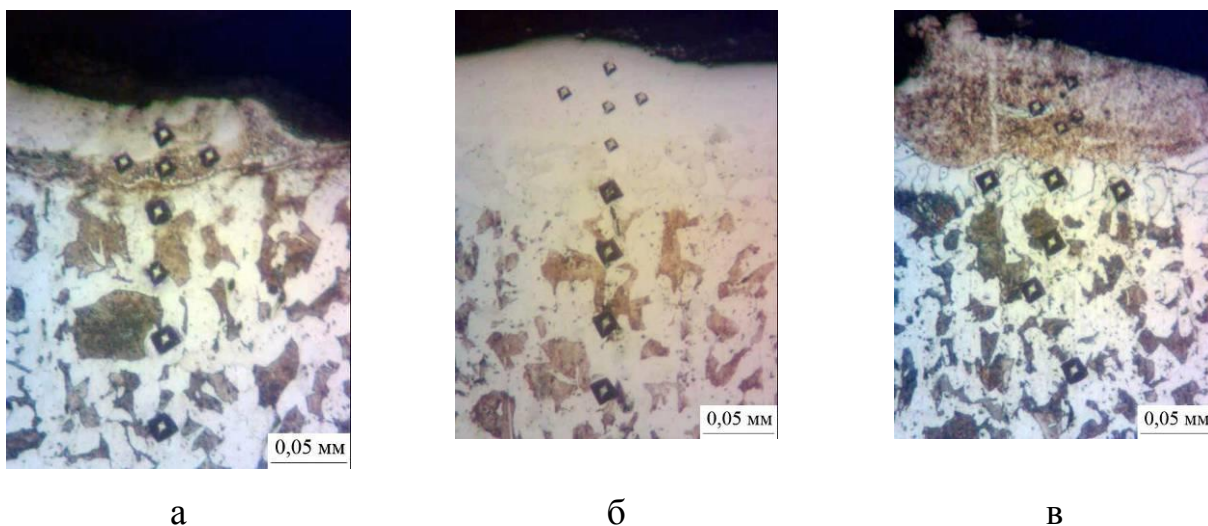


Рисунок 2.6 – Мікроструктури азотованого поверхневого шару зразків сталі 20 з підшаром з алюмінію та ЕІЛ електродом-інструментом із сталі 20 при енергії розряду (W_p): а – 0,13; б – 0,52 і в – 3,40 Дж, відповідно

На рис. 2.7 представлений графік розподілу мікротвердості у поверхневому шарі. На графіку: 0 – після ЕІЛ електродом-інструментом з алюмінію за $W_p = 3,4$ Дж; 1, 2 та 3 – після азотування методом ЕІЛ з підшаром з алюмінію при $W_p = 3,4$, відповідно, при ЕІЛ електродом-інструментом із сталі 20 з використанням енергії розряду $W_p = 0,13$; 0,52 та 3,40 Дж.

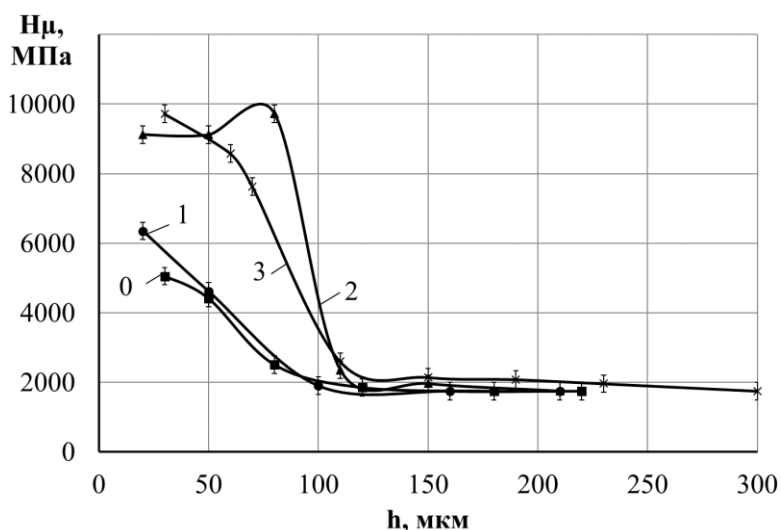


Рисунок 2.7 – Розподіл мікротвердості по глибині шару від поверхні зразка сталі 20: 0 – ЕІЛ алюмінієм при $W_p = 3,40$ Дж; після азотування з використанням азотовмісної пасту та легування електродом-інструментом зі сталі 20 при енергії розряду: а – $W_p = 0,13$; б – $W_p = 0,52$ і в – $W_p = 3,40$ Дж

Результати вимірювання товщини, мікротвердості та суцільності «білого шару», а також величини шорсткості поверхні зразка сталі 20 після азотування без та з підшаром з алюмінію, отриманого методом ЕІЛ при $W_p = 0,13; 0,52$ і $3,4$, з наступним нанесенням азотовмісної пасти та ЕІЛ електродом-інструментом із сталі 20 з використанням енергії розряду $W_p = 0,13; 0,52$ та $3,4$ Дж, зведені до таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Якісні параметри азотованих шарів, отриманих методом ЕІЛ на сталі 20 та сталі 40

Енергія розряду, Дж	Товщина «білого» шару, мкм	Мікротвердість «білого» шару, МПа	Шорсткість, мкм			Суцільність «білого» шару, %
			Ra	Rz	Rmax	
Без підшару алюмінію [128]						
Сталь 20						
0,13	10-20	6228	0,9	2,1	7,5	50
0,52	10-20	7150	1,3	2,3	9,3	60
3,40	30-40	8969	6,2	16,3	40,6	70
Сталь 40						
0,13	10-25	6860	0,9	2,0	7,1	60
0,52	10-30	7450	1,4	2,2	8,3	70
3,40	30-50	9160	5,9	17,3	34,6	80
З підшаром алюмінію при $W_p = 0,13$ Дж						
Сталь 20						
0,13	10-25	6300	0,8	2,1	7,3	50
0,52	10-30	7250	1,6	2,3	9,1	65
3,40	30-40	9100	5,8	15,3	38,2	75
З підшаром алюмінію при $W_p = 0,52$ Дж						
0,13	20-35	6320	0,9	2,2	7,3	55
0,52	25-50	7450	1,6	2,2	9,2	70
3,40	35-70	9300	5,9	15,7	38,6	80
З підшаром алюмінію при $W_p = 3,4$ Дж						
Сталь 20						
0,13	60-70	6350	1,1	2,3	7,4	70
0,52	60-80	9721	1,5	2,2	9,4	80
3,40	90-110	9721	6,5	16,1	39,1	90
Сталь 40						
0,13	60-80	7050	0,9	2,1	7,3	80
0,52	60-90	9850	1,3	2,4	8,4	85
3,40	100-130	9910	5,9	17,3	35,7	90

Крім того, в таблиці представлені результати вимірювання товщини, мікротвердості та суцільності «білого шару», а також величини шорсткості поверхні зразка сталі 40 після ЕІЛ електродом-інструментом з алюмінію при

$W_p = 3,40$ Дж і ЕІЛ електродом-інструментом зі сталі 40 з використанням енергії розряду $W_p = 0,13; 0,52$ та $3,40$ Дж.

На рис. 2.8 показана мікроструктура поверхневого шару зразка сталі 20 після нітроцементзації методом ЕІЛ з підшаром з алюмінію, отриманого електродом-інструментом з алюмінію при ЕІЛ з $W_p = 3,40$ Дж, нанесення пасти азоту на оброблювану поверхню і подальшого легування електродом-інструментом з графіту при $W_p = 0,13; 0,52$ та $3,40$ Дж, відповідно. У порівнянні з азотуванням, товщина «білого шару» і дифузійна зона після нітроцементзації більша, причому параметр товщини збільшується тим інтенсивніше, чим більша енергія розряду нанесення підшару з алюмінію.

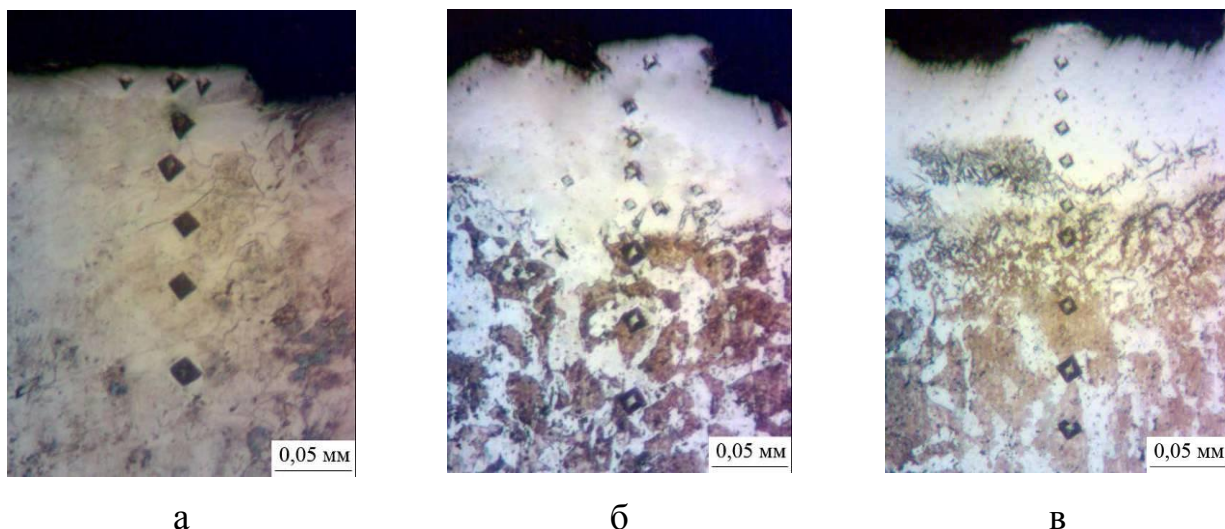


Рисунок 2.8 – Мікроструктури нітроцементованого поверхневого шару зразків зі сталі 20 з підшаром з алюмінію та ЕІЛ електродом-інструментом із сталі 20 при енергії розряду: а – $W_p = 0,13$; б – $W_p = 0,52$ і в – $W_p = 3,40$ Дж

На рис. 2.9 представлений графік розподілу мікротвердості у нітроцементованому шарі. На графіку: 1, 2 та 3 – з підшаром з алюмінію, отриманого методом ЕІЛ електродом-інструментом з алюмінію при $W_p = 3,40$ Дж та ЕІЛ електродом-інструментом з графіту з використанням енергії розряду $W_p = 0,13; 0,52$ та $3,4$ Дж, відповідно.

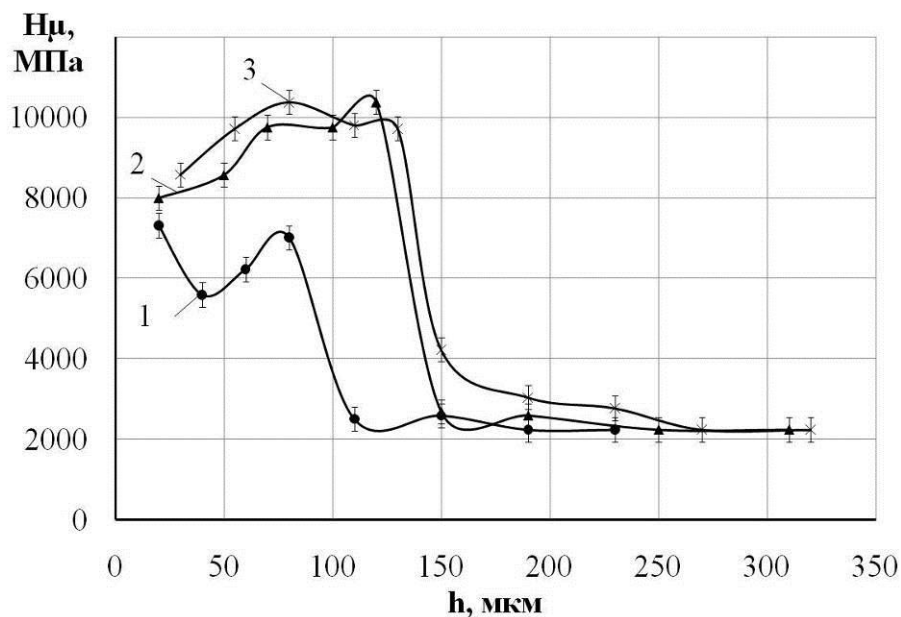


Рисунок 2.9 – Розподіл мікротвердості за глибиною нітроцементованого шару від поверхні зразка сталі 20 після ЕІЛ алюмінієм при $W_p = 3,4$ Дж, нанесення азотовмісної пасти на оброблювану поверхню та легування електродом-інструментом із графіту при енергії розряду: а – $W_p = 0,13$; б – $W_p = 0,52$ і в – $W_p = 3,40$ Дж

Результати вимірювання товщини, мікротвердості та суцільності «білого шару», а також величини шорсткості поверхні зразка сталі 20 після нітроцементатації зведені до таблиці 2.2.

Результати вимірювання товщини, мікротвердості та суцільності «білого шару», а також величини шорсткості поверхні зразка сталі 20 після цементатації методом ЕІЛ, який складався з легування поверхні методом ЕІЛ електродом-інструментом з алюмінію при $W_p = 0,13$; $0,52$ і $3,40$ Дж, нанесення вуглецевмісної пасти на оброблювану поверхню та ЕІЛ електродом-інструментом з графіту з використанням енергії розряду $W_p = 0,13$; $0,52$ та $3,4$ Дж зведені до таблиці 2.3.

Таблиця 2.2 – Якісні параметри нітроцементованих (N+C) шарів, отриманих методом ЕІЛ на сталі 20 і сталі 40

Енергія розряду, Дж	Товщина «білого» шару, мкм	Мікротвердість «білого» шару, МПа	Шорсткість, мкм			Суцільність «білого» шару, %
			Ra	Rz	Rmax	
Без підшару алюмінію [135]						
Сталь 20						
0,13	10-20	6665	0,8	1,9	6,5	80
0,52	30-40	7689	1,2	2,1	8,1	90
3,40	80-110	9731	4,1	11,3	25,1	100
Сталь 40						
0,13	20-30	7135	0,9	2,2	7,3	90
0,52	30-50	7920	1,3	2,7	8,7	100
3,40	80-120	9932	4,7	16,2	35,1	100
З підшаром алюмінію при $W_p = 0,13$ Дж						
Сталь 20						
0,13	10-25	6850	0,9	1,9	7,5	80
0,52	10-30	8010	1,5	2,1	8,3	90
3,40	30-40	9930	5,6	12,4	28,5	100
З підшаром алюмінію при $W_p = 0,52$ Дж						
0,13	20-35	6900	0,9	2,0	7,5	85
0,52	30-45	8300	1,7	2,2	8,7	100
3,40	50-70	9800	5,7	12,7	28,7	100
З підшаром алюмінію при $W_p = 3,4$ Дж						
Сталь 20						
0,13	60-70	7150	1,1	2,1	7,5	90
0,52	60-80	9721	1,6	2,3	9,1	100
3,4	90-110	10050	5,9	13,3	28,9	100
Сталь 40						
0,13	50-70	7320	1,2	2,2	7,3	100
0,52	60-80	10380	1,9	2,9	8,7	100
3,4	80-110	10380	6,3	16,8	31,1	100

Дослідження фазового складу отриманих покриттів на сталі С40 показали, що в процесі азотування фазовий склад представлений легованим ОЦК твердим розчином, і кубічним нітридом заліза (рис. 2.10). Очевидно, алюміній розчиняється у фериті та нітриді. Крім того, існує можливість утворення підшару з алюмінійвмісних фаз між підкладкою (сталлю) і азотовмісним покриттям. Про це свідчать результати вимірювання мікротвердості (рис. 2.9, залежність 2), при легуванні мікротвердість на відстані ~ 70 мкм від поверхні збільшується, порівняно зі значеннями на поверхні.

Таблиця 2.3 – Якісні параметри ЦЕІЛ, отримані на сталі 20 та сталі 40

Енергія розряду, Дж	Товщина «білого» шару, мкм	Мікротвердість «білого» шару, МПа	Шорсткість поверхні, Ra, мкм	Суцільність «білого» шару, %
1	2	3	4	5
Без підшару алюмінію [136]				
Сталь 20				
0,9	50-70	9932	1,0	100
2,6	80-100	10796	3,7	
4,6	100-230	10796	4,8	
Сталь 40				
0,9	60-80	11351	1,0	100
2,6	90-110	11787	3,8	
4,6	130-240	11824	4,7	
З підшаром алюмінію при $W_p = 0,13$ Дж				
0,9	55-75	10153	1,0	100
2,6	85-110	11930	3,6	
4,6	100-230	11995	4,8	
З підшаром алюмінію при $W_p = 0,52$ Дж				
0,9	60-80	10 320	1,0	100
2,6	90-120	11 950	3,8	
4,6	130-240	12100	4,8	
З підшаром алюмінію при $W_p = 3,40$ Дж				
0,9	70-90	10370	1,0	100
2,6	100-130	12050	3,7	
4,6	140-260	12200	4,9	
Сталь 40				
0,9	80-100	11760	1,0	100
2,6	110-140	12240	3,7	
4,6	140-280	12375	4,9	

Після нітроцементзації методом ЕІЛ виявлено наявність ОЦК твердого розчину, кубічного нітриду заліза та карбіду заліза (когеніту) (рис. 2.10, б). Очевидно, що в представлених фазах атоми вуглецю можуть бути частково заміщені атомами азоту. Крім того, ймовірно, що алюміній розчиняється в фериті і нітриді заліза, а також він знаходиться в підшарі між покриттям і підкладкою.

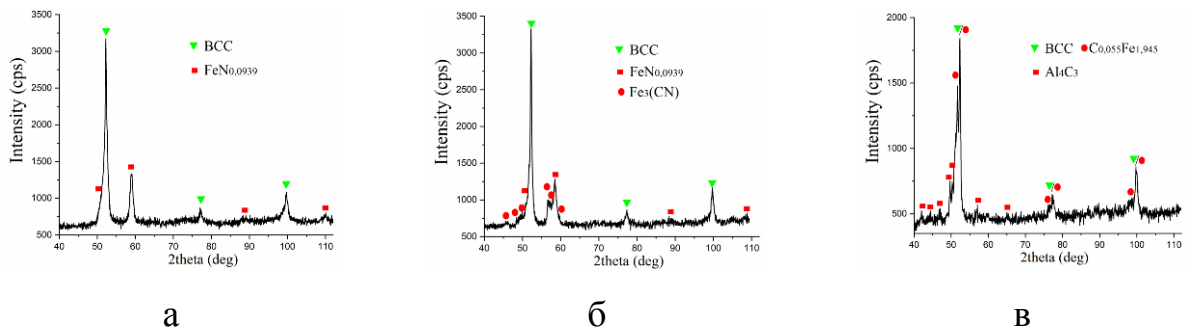


Рисунок 2.10 – Рентгенограми поверхневих шарів зразків зі сталі 40 з підшаром алюмінію після обробки методом ЕІЛ при $W_p = 0,52$ Дж:

а – азотування, б – нітроцементация, в – цементация

Рентгенівський дифракційний аналіз зразків після цементації з алюмінієвими підшарами, отриманими після процесу ЕІЛ, виявив наявність ОЦК легованого фериту, дифракційні максимуми якого повністю перекриваються тетрагональним карбідом заліза $C_{0.055}Fe_{1.945}$. Решта дифракційних максимумів відносяться до ромбоєдричного карбиду алюмінію Al_4C_3 .

Аналіз фазового складу покриттів свідчить про те, що наявність алюмінієвого підшару забезпечує утворення фаз, наявність яких призводить до значного підвищення твердості, а також забезпечує підвищення товщини та якості поверхневих шарів.

2.5 Висновки

1. Для сталі 20 і сталі 40 при азотуванні, нітроцементації та ЦЕІЛ, з підвищенням енергії розряду (W_p) збільшуються товщина, мікротвердість і суцільність «білого шару», а також величина шорсткості поверхні.

2. При азотуванні, нітроцементації та ЦЕІЛ сталі 20 і сталі 40, попереднє ЕІЛ алюмінієм збільшує товщину, мікротвердість і суцільність «білого шару», а шорсткість змінюється незначно.

3. Попереднє ЕІЛ алюмінієм, при $W_p < 0,13$ Дж не призводить до помітних змін якісних параметрів поверхневого шару, що формується, при всіх видах обробки, а при $W_p > 3,40$ Дж супроводжується різким збільшенням

шорсткості поверхневого шару. До практичного застосування рекомендуються параметри енергії розряду в діапазоні $W_p = 0,13-3,40$ Дж при азотуванні та нітроцементації та $W_p = 0,13-4,60$ Дж при ЦЕІЛ.

4. Аналіз фазового складу свідчить про те, що наявність алюмінієвого підшару призводить до утворення алюмінійвмісних фаз, які призводить до значного збільшення твердості, товщини та якості поверхневих шарів.

5. Пропоновані способи можуть бути застосовані для зміцнення поверхневих шарів відповідальних деталей та їх елементів компресорного та насосного обладнання: зовнішніх і внутрішніх поверхонь захисних втулок плаваючих ущільнень, торцевих поверхонь їх кілець і деталей у відповідь корпусу і кришки; підшипникових шийок валів роторів відцентрових машин; штоків поршневих машин та ін.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СТС, ЩО МІСТИТЬ НАНОЧАСТИНКИ, НА СТАЛЯХ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ЛЕГУВАННЯ

3.1 Постановка проблеми

Наноматеріал – це наступний крок у світі людського розуміння світу. Це передова технологія нового століття, в якій перетинаються матеріалознавство з іншими науками. У наш час соціальна економіка, наука і технологія продовжують активно розвиватися, а машини та обладнання відіграють домінуючу роль у обробній промисловості. Однак не можна нехтувати тим, що металеві матеріали, які використовуються для виготовлення деталей машин, виходять з ладу, включаючи знос, корозію та руйнування, а знос є найпоширенішим явищем. Дослідження показують, що тертя та зношування призводить до витрат однієї третини споживаної енергії у світі, в результаті чого 80% механічних частин вузлів втрачають працездатність і відправляються на металобрухт. Для традиційних матеріалів майже немає потенціалу для покращення їх властивостей на мікронному рівні розміру зерен. Тому важливо вивчати високоефективні наноматеріали в області зносостійкості. В даний час нанотехнології широко використовуються для забезпечення зносо- та корозійної стійкості, головним чином за рахунок використання нанокompatитних матеріалів і наноструктурованих покриттів для високо відповідальних деталей машин та інструменту.

Нанесення покриттів є унікальним методом модифікації поверхневих шарів основного матеріалу – матриці, що робить матрицю більш адаптованою до робочого середовища та продовжує термін її служби [137]. Покриття можна визначити як тонкий шар матеріалу, сформований або нанесений на поверхню деталі, за хімічним складом відрізняється від основного матеріалу, і який подібний до механічних властивостей матриці та має гарну стійкість до корозії та зносу [138]. У той же час, завдяки впливу поверхневого ефекту, ефекту

Таблиця 3.1 – Порівняння та зведення різних технологій отримання нанопокриттів

Технологія отримання	Принципи	Переваги	Недоліки	Матеріали
CVD	(1) Утворення летких речовин; (2) Перенесення вищевказаних речовин на поверхню осадження; (3) Проходження хімічних реакцій з твердими речовинами та отримання твердих речовин [139].	(1) Чистота матеріалу покриття по домішкам; (2) Висока виробнича ефективність; (3) Висока продуктивність; (4) Контрольованість процесу; (5) Вартість процесу [140].	(1) Утворення шкідливих газів; (2) Важко отримувати багатокомпонентні покриття	Тугоплавкі бориди, карбіди, нітриди і оксиди (TiC, TiN, Al ₂ O ₃ , TaC, HfN і TiB ₂) [141–143]
PVD	(1) Утворення газофазних речовин; (2) Перенесення до поверхні осадження; (3) Осадження [144].	(1) Однорідність покриття; (2) Висока повторюваність; (3) висока пластичність (4) стійкість до вигину, може застосовуватися для деталей складної форми; (5) Майже необмежений вибір матеріалу для підкладки; (6) Широкий вибір матеріалів для покриття; (7) екологічність [145].	(1) Складність і висока вартість технології та обладнання; (2) Високі вимоги до роботи операторів; (3) Відносно низька продуктивність; (4) Високі вимоги до компонентів; (5) Необхідна спеціальна підготовка поверхні покриття.	Метали, сплави, сполуки [146-147].

Технологія отримання	Принципи	Переваги	Недоліки	Матеріали
Золь-гель метод	(1) Реакція гідролізу; (2) Покриття; (3)Термообробка [148-150]	(1) Реакцію можна проводити при низькій температурі; (2) Можна отримувати високочисті та однорідні покриття; (3) Підходить для формування плівки великої площі; (4) Процес простий [151, 152]	(1) Сировина дорога, а деякі речовини шкідливі; (2) Тривалий період підготовки; (3) У гелі багато мікропор.	Алкоксид металу або неорганічна сіль [148-150].
Метод лазерного наплавлення	(1) Одноетапний метод: матеріал безперервно подається в розплавлену ванну, створену лазером; (2) Двоетапний метод: осадження та плавлення [153].	(1) Висока швидкість охолодження; (2) Локальність методу та мінімальні деформації виробу; (3) Хімічний склад порошку майже необмежений; (4) Велика товщина шару; (5) Висока вартість; (6) Простота реалізації та автоматизації [151, 152].	(1) Погана якість шару лазерного покриття; (2) Наявність пористості, тріщин та інших дефектів, що впливає на ефективність технології та якість покриття; (3) Нерівномірний склад і структура під час лазерного наплавлення; (4) Погана повторюваність.	Покриття сплавів на основі Fe, Ni, Al, Ti та інш. Композиційні матеріали на магнієвій основі [154].
Термічне напилення	(1) Нагрівання матеріалу до стану плавлення; (2) Розпилення матеріалів за допомогою повітряного потоку; (3) Нанесення на підкладку [155]	(1) Процес простий; (2) Широкий вибір покриттів і підкладок; (3) Великий діапазон зміни товщини покриття; (4) Висока ефективність осадження; (5) Легке формування композитного покриття [156].	Висока температура спричиняє утворення оксидних включень в покритті, що впливає на твердість і стійкість до стирання покриття.	Оксиди, карбіди та їх композити та сплави на основі нікелю [157]

малого розміру та квантового ефекту, наноматеріали мають багато характеристик, відмінних від макроматеріалів у фізичних властивостях і механічних властивостях, таких як висока міцність, висока в'язкість, висока питома теплоємність, висока швидкість теплового розширення, висока провідність, магнітна провідність, високий характеристичний спектр поглинання тощо. Це стало важливою галуззю досліджень.

Технології поверхневого мікро- і наноструктурування матеріалів важливі і актуальні у різних областях науки, техніки, у тому числі у сфері національної безпеки та оборони України, медицини. Утворювані наноструктури мають унікальні властивості. Створення структур нанометрового масштабу на поверхні твердих тіл призводить до поліпшення як фізичних, так і механічних властивостей матеріалу.

3.2 Аналіз результатів останніх досліджень і публікацій

Успішне отримання нанопокриття є основою для його застосування. Традиційними технологіями отримання наноструктурованого покриття є хімічне осадження з парової фази (CVD) та фізичне осадження з парової фази (PVD). Вони регулюють товщину і розмір зерна покриття технологічними параметрами. З іншої сторони, набувають розвитку такі методи як золь-гель метод, лазерне наплавлення, термічне напилення і так далі (табл. 3.1).

Ці методи набули широкого застосування і достатньо описані в літературі. Необхідно відмітити, що традиційні методи отримання нанопокриттів потребують спеціального дороговартісного обладнання і не завжди задовольняють вимогам. Тому виникає необхідність у розробці нових методів поверхневого зміцнення, які є екологічно чистими та енергоефективними із можливістю застосування на машинобудівних підприємствах. Застосування таких методів поверхневого наноструктурування дозволить підвищити ефективність роботи високовідповідального обладнання, до якого належать компресори, турбодетандери, насоси, машинні приводи

(електродвигуни, турбіни газові і парові, газомотори, дизелі), а також машини спеціалізованого застосування.

Насьогодні набули розвитку методи поверхневого наноструктурування, засновані на використанні концентрованих потоків енергії та речовини, одним із яких є метод електроіскрового легування. Технологія ЕІЛ використовується в різних галузях через високу адгезію утворюваних покриттів, можливості локальної обробки поверхні відповідальних деталей вузлів та механізмів, включаючи крупногабаритні деталі, відносну простоту здійснення процесу легування, відсутність жорстких вимог до підготовки поверхні перед застосуванням, високу надійність обладнання. Технологічний процес нанесення покриття є екологічно чистим і характеризується низьким споживанням енергії, високою рентабельністю та швидкою самоокупністю інвестицій [18, 158].

Аналіз літератури з питання підвищення фізико-механічних властивостей робочих поверхонь за допомогою створення наноструктурованих електроіскрових покриттів показав, що метод ЕІЛ є перспективним. У [159, 160] показано, що при деяких режимах ЕІЛ можливо сформувати на поверхні наноструктурований шар. Автори виокремлюють можливі механізми формування наноструктури в ЕІЛ покриттях – це кристалізація металу з рідкого стану і пластична деформація матеріалу, що охолоджується. При цьому, незалежно від матеріалів електродів на оброблюваній поверхні з'являється змінений шар з субдрібнополікристалічною структурою. Так, у [161] показано, що «білий шар» покриття на сталі 45Х після ЕІЛ бронзою складається із зерен розміру 10-60 нм.

У [162] автором було встановлено на підставі отриманих якісних характеристик, що метод ЕІЛ дозволяє керувати дисперсністю кристалічної структури покриттів, сформульовано основні засади застосування ЕІЛ процесу, що сприяють формуванню покриттів з наноструктурою і ультрадрібнозернистою структурою: застосування електричних режимів з низькими енергією і тривалістю імпульсів; збільшення питомої тривалості обробки;

використання матеріалів катода з низькою теплопровідністю, а анода – низькою теплоємністю; перенесення елементів анода на катод у твердому стані.

Дослідження показали, що крім подрібнення блоків тонкої структури і підвищення щільності дислокацій в результаті застосування ЕІЛ наноструктуризація покриттів може проходити за рахунок застосування анодних матеріалів з наноконпонентів. Отже, результати досліджень свідчать про те, що метод ЕІЛ дозволяє отримувати наноструктуровані шари, однак, в літературі не представлені технологічні особливості отримання таких покриттів, не обґрунтований вибір режимних параметрів ЕІЛ процесу і матеріалів аноду та катода тощо. Розробка технологічних основ для розроблення методів наноструктурування поверхні методом ЕІЛ є актуальним завданням.

Крім того, більшість нових технологій, заснованих на методі ЕІЛ, орієнтовані на застосування або порошкових матеріалів з дрібнодисперсними частинками, або сплавів у вигляді композиційних матеріалів, що містять основну матрицю і різні включення в ній частинок нанометрового розміру [163-167]. Автори [168] досліджували наноструктурування сталі 35 електродами на основі карбиду вольфраму з добавкою нанопорошків Al_2O_3 . Встановлено, що на катодній поверхні (підкладці) утворюються впорядковані скупчення нанокластерів, що складаються з наночастинок розміром до 30 нм. При цьому підкреслюється, що добавки в електрод-анод з твердого сплаву ВК8 всього лише 1% Al_2O_3 , підвищує ефективність формування легованого шару в 3 рази, а мікротвердість покриття стає в 3-4 рази вище мікротвердості сталі 35.

З огляду робіт [166-168], присвячених дослідженню структури і властивостей ЕІ покриттів, слідує, що поліпшення фізико-механічних властивостей, і зокрема, зносостійкості, сприяє застосування електродів-анодів з включеннями з компонентів, що мають наноструктурну будову. При цьому кількість нанодобавки може не перевищувати 1-5% від обсягу електрода.

Для створення легуючого електроду, що містить наночастинки, широко використовується СВС метод (саморозповсюджуваний високотемпературний синтез). Однак отримання таких електродів є технологічно складним і

економічно дорогим. Виходячи зі сказаного, необхідно відзначити, що слід вивчити можливість отримання наноструктурованих покриттів методом ЕІЛ простішим способом – із застосуванням спеціальних технологічних середовищ, що створюються між анодом і катодом (деталлю), і до складу яких входять нанокристалічні частинки дозованої кількості.

Для створення СТС, що містить ноночастинки, широко використовують полімери в якості зв'язки. У полімерних матеріалах, що містять нононаповнювачі, найважливішим питанням є дисперсія нононаповнювачів в об'ємі полімера. На практиці застосовують різні способи диспергування нононаповнювачів в об'ємі полімеру [169]. Найбільш поширеними технологіями є: диспергування ультразвуком (УЗ), високошвидкісне перемішування, каландрування з використанням тривалкового змішувача. Найвживанішим нононаповнювачем неметалевої матриці є вуглецеві нанотрубки. Існує достатня кількість робіт, присвячених розробці технології отримання та вивченню структури вуглецевих наноматеріалів.

Найбільш поширеним методом диспергування вуглецевих нанотрубок є метод диспергування УЗ, що дозволяє рівномірно розподіляти вуглецеві нононаповнювачі як в різних розчинниках, так і в низьков'язких епоксидних олігомерах та деяких полімерах. Автори роботи [170] показали, що перемішування з використанням УЗ дає можливість достатньо рівномірно розподілити нононаповнювач в епоксидній смолі. Використання даного методу розподілу нанотрубок дозволяє уникнути виникнення дефектів, пов'язаних з порушенням цілісності їх структури.

Дослідження показали, що введення нононаповнювачів у неметалеву матрицю приводе до отримання унікальних фізико-хімічних та механічних властивостей композиту, які не можна отримати в литому матеріалі. Так, матеріал, що складається з комбінованої матриці (полістиролу 5%, ДБФ (дибутилфталат) 5%, СКФ (мастильний матеріал) 32%), модифікованого одностінними нанотрубками при випробуваннях на стискання показав, що

введення 3% нононаповнювача призводить до збільшення показника міцності у 1,35 рази [171].

Таким чином, актуальним є дослідження особливостей структуроутворення на покриттів методом електроіскрового легування сталейних поверхонь.

3.3 Методика досліджень

Відповідальні деталі машин виготовляються із різних класів сталей. Вали, шестерні – з низьковуглецевих, що піддаються цементації (сталь 20, 18ХГТ тощо), поліпшуваних (сталь 40, 45, 40Х, 38Х2МЮА тощо), робочі колеса, лопатки, диски насосів, муфти, ущільнюючі кільця тощо, що працюють в екстремальних умовах (агресивні середовища, підвищені температури, зношування тощо) виготовляють із спеціальних сталей, типу 30Х13, 12Х18Н10Т, що є високолегованими, відповідно, мартенситного та аустенітного класу.

Для дослідження обрані дві марки сплавів – Армко залізо та сталь 12Х18Н10Т. Матеріали використані із тих міркувань, що при дослідженні покриттів на технічно числому залізі виключаються фактори впливу легувальних елементів на структуроутворення при ЕІЛ, а сталь 12Х18Н10Т є навживанішою для відповідальних деталей.

Хімічний склад матеріалів катода, їх фізико-механічні властивості подані у табл. 3.1 та 3.2 відповідно.

Таблиця 3.1 – Хімічний склад матеріалів катода

Марка сплаву	Хімічний склад, %								
	С	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Інші елементи
12Х18Н10Т (ГОСТ 5632-72)	до 0,12	до 0,8	до 2	9 – 11	до 0,02	до 0,035	17 – 19	до 0,3	(5 С – 0,8) Тi, інше Fe
Армко залізо (ГОСТ 3836-83)	до 0,025	до 0,05	до 0,035	-	до 0,025	до 0,015	-	до 0,05	-

Таблиця 3.2 – Фізико-механічні властивості матеріалів, що застосовуються при ЕІЛ в якості катода (деталі)

Марка сплаву	Вид обробки	Мікроструктура*	Твердість
12X18H10T	Стан поставки	Аустеніт	179 НВ
Армко залізо	Стан поставки	Ферит	__ НВ

При формуванні методом ЕІЛ покриттів використовували електроди із молібдену (при формуванні молібденвмісних покриттів) і сплав Т15К6. Електроди використовували у вигляді дроту. Фізико-механічні властивості матеріалів, що застосовуються при ЕІЛ в якості анода подані у табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Фізико-механічні властивості матеріалів, що застосовуються при ЕІЛ в якості анода (легуючого електрода)

Марка матеріалу	Температура плавлення, °С	Твердість	Кристалічна ґратка	Теплопровідність, Вт / (м·К)	Коефіцієнт лінійного розширення, 10^{-6} , град ⁻¹
Твердий сплав Т15К6	-	90,2 НРА	Гексагональна / кубічна	12,5	5,6
Молібден	2620	55 НРА	ОЦК	138	5

В таблиці 3.4 подані досліджувані склади СТС та електродних матеріалів для отримання функціональних покриттів методом ЕІЛ.

Для диспергування вуглецевих нанотрубок в матриці використовували метод диспергування УЗ за технологією, поданою у [172]. Склад СТС обрано емпіричним шляхом і обумовлений отриманням однорідного розподілу наночасток в неметалевій матриці.

Для електроіскрового легування використовували установку ЕІЛ моделі "Елітрон-22А", що забезпечує енергію розряду W_p в діапазоні 0,02-0,52 Дж (рис. 3.1). При цьому для досліджень застосовували енергію розряду $W_p = 0,13$ та 0,52 Дж.

Таблиця 3.4 – Склад СТС та електродних матеріалів для отримання функціональних покриттів методом ЕІЛ

Покриття	Склад СТС	Легуючий електрод (анод)	Матеріал катоду	Режими ЕІЛ, W_p , Дж
1	2	3	4	5
I етап – ЕІЛ Мо, II етап – нанесення СТС, III етап – ЕІЛ Мо	Багатостінні вуглецеві нанотрубки САВОТ (0.25 % за масою) + вода з ПАВ (сульфанол)	Мо	Армко залізо	0,13
				0,52
I етап – ЕІЛ Мо, II етап – нанесення СТС, III етап – ЕІЛ Мо	Багатостінні вуглецеві нанотрубки ARKEMA (0,2 %) епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача	Мо	Армко залізо	0,13
				0,52
I етап – ЕІЛ Мо, II етап – нанесення СТС, III етап – ЕІЛ Мо	Одностінні вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0.01 % за масою) в епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача	Мо	Армко залізо	0,13
	Одностінні вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0.6 % за масою) в полікарбонаті			0,52
I етап – ЕІЛ Т15К6, II етап – нанесення СТС	Одностінні вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0.01 % за масою) в епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача	Т15К6	12Х18Н10Т	0,52
	Багатостінні вуглецеві нанотрубки ARKEMA (0,2 %) епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача			



Рисунок 3.1 – Установа «Елітрон-22А» для проведення ЕІЛ

Після ЕІЛ визначалась шорсткість поверхні за допомогою приладу профілограф - профілометр мод. 201 заводу «Калібр» (рис. 3.2). Результати вимірювання виводилися на монітор комп'ютера у вигляді графіків через спеціальний пристрій.



Рисунок 3.2 – Визначення шорсткості на приладі профілограф-профілометр мод. 201 заводу «Калібр»

Для проведення дюрOMETричних досліджень, аналізу розподілу твердості по Віккерсу в поверхневому шарі та по глибині шліфу від поверхні, використовували твердомір NOVA 330/360 (виробник INNOVATEST Europe BV, Нідерланди) відповідно до ГОСТ 2999-75 та ISO 6507 (рис. 3.3).

Зразки із армко заліза піддавали обробці у три етапи: на першому етапі проводили легування поверхні молібденовим електродом при енергії розряду 0,13 або 0,52 Дж. На другому – на поверхню наносили СТС, що містить наночастинки і не чекаючи висихання, повторно проводили обробку методом ЕІЛ молібденовим електродом при такій же енергії розряду, що і на першому етапі.

Для порівняння, досліджували зразки з армко заліза без СТС після легування молібденовим електродом при енергії розряду 0,13 або 0,52 Дж.



Рисунок 3.3 – Фото твердоміру NOVA 330/360

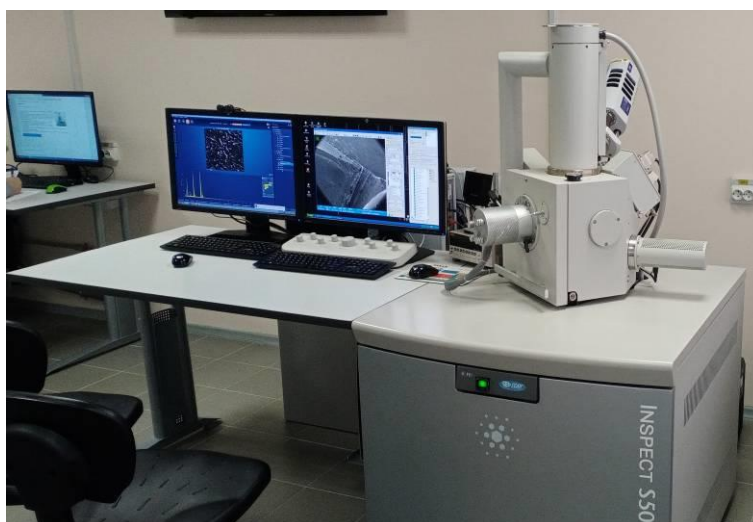
Зразки зі сталі 12X18H10T піддавали наступній обробці. На першому етапі проводили легування поверхні електродом із сплаву T15K6 при енергії розряду 0,52 Дж. На другому – на поверхню наносили СТС і не піддавали подальшій обробці.

Дослідження мікроструктурних параметрів покриттів досліджували на мікрошлифах з використанням мікроскопів: оптичного Нірох КН-8700, скандувального електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B, оснащеного енергодисперсійним спектрометром AZtecOne з детектором X-MaxN20 (виробник Oxford Instruments plc) (рис. 3.4).

Необхідно відмітити, що покриття на сталі 12X18H10T є комбінованими і складаються із двох шарів – молібденового покриття, отриманого методом ЕІЛ, і полімерного, що містить наночастинки. У сканувальному мікроскопі виникають труднощі при дослідженні неметалевих матеріалів через низьку або нульову відбивну здатність електронів. Тому на поверхню наносили тонкий шар, декілька Å, золота. Для нанесення шару із золота на поверхню зразків використовували вакуумний іонно-напилювальний пристрій (JFC-1100E, Jeol Co., Японія) в атмосфері аргону (рис. 3.5).



а



б

Рисунок 3.4 – Фото мікроскопів: а – оптичний Nirox KH-8700, б – скандувальний електронний мікроскоп SEO-SEM Inspect S50-B



Рисунок 3.5 – Фото іонно-напилювального пристрою JFC-1100E

Для ідентифікації структурних складових методами металографії з матеріалів електродів після ЕІЛ виготовлялися шліфи в різних перетинах (поперечні, поздовжні, косі) в основному відносно поверхні обробки. З метою збільшення оптичного контрасту між різними структурними складовими, вибіркового забарвлення проводилося хімічне травлення шліфів з використанням спеціальних реактивів. Виготовлення шліфів, підготовку поверхонь та металографічні дослідження проводили відповідно до відомих методик [173]. У якості реактиву для хімічного травлення армкозаліза використали 3...5 %-й розчин азотної кислоти в етиловому спирті, для сталі 12X18H10T – реактив «царська горілка».

3.4 Результати досліджень

На рис. 3.6 та 3.7 представлені топографії поверхонь зразків зі сталі 12X18H10T після ЕІЛ молібденом та покриття СТС, отримані в оптичному мікроскопі. В покриттях з СТС, що містять нанотрубки (рис. 3.6, а-г), виявляються ділянки, що краще відбивають світло, і відображають рівномірність розподілу нанотрубок в епоксидній смолі. Так, в поверхні зразка з 0,01 % одностінними вуглецевими нанотрубками Tuball Ocsial спостерігається достатньо рівномірний розподіл нанопаповнювача (рис. 3.6, а, б). Однак в поверхні зразка з 0,2% багатостінними вуглецевими нанотрубками ARKEMA виявляються скупчення наповнювача, що свідчить про необхідність відпрацювання технології диспергування нанотрубок в епоксидній смолі під час УЗ. Зразки після ЕІЛ молібденом та покриття СТС, що не містять нанотрубки, мають гладку поверхню без додаткових включень (рис. 3.7, а-г).

Про добру ступінь диспергування нанотрубок в СТС, що містить 0,01 % вуглецевих нанотрубок Tuball Ocsial, в епоксидній смолі під час УЗ свідчать данні електронної мікроскопії (рис. 3.8). На зображеннях при збільшеннях 50 000 і 100 000 крат можна зафіксувати включення розміром до кількох нм, які рівномірно розподілені в покритті. Тріщини, що наявні в покритті, – результат

дії підвищених напружень в шарі золота, що наносилося на поверхню зразка у вакуумній установці.

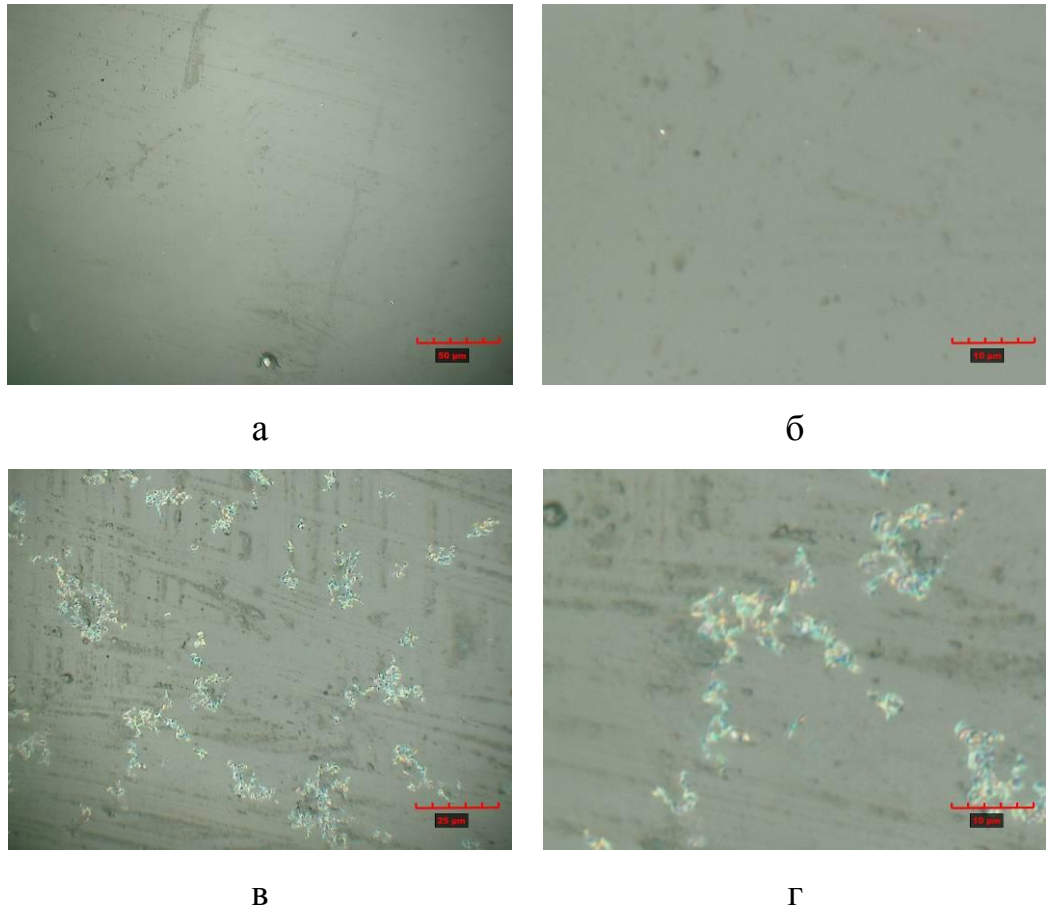


Рисунок 3.6 – Топографії ділянок поверхні зразків зі сталі 12Х18Н10Т після ЕІЛ молібденом та покриття СТС: а, б – СТС (вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0,01 % за масою) в епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача); в, г – СТС (вуглецеві нанотрубки ARKEMA (0,2 %) в епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача)

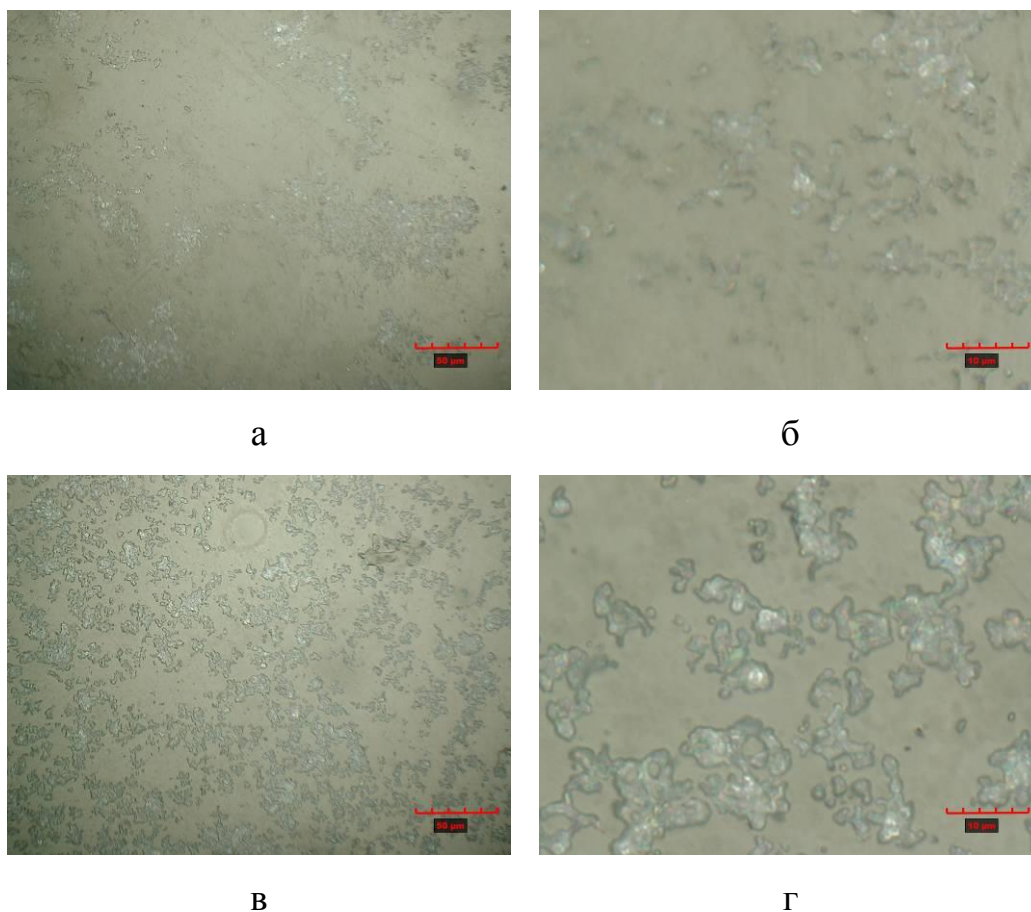


Рисунок 3.7 – Топографії ділянок поверхні зразків зі сталі 12Х18Н10Т після ЕІЛ молібденом та покриття СТС без нанотрубок: а, б – епоксідна смола Ероху 510 без затверджувача; в, г – епоксідна смола Ероху 510 з затверджувачем ТО492

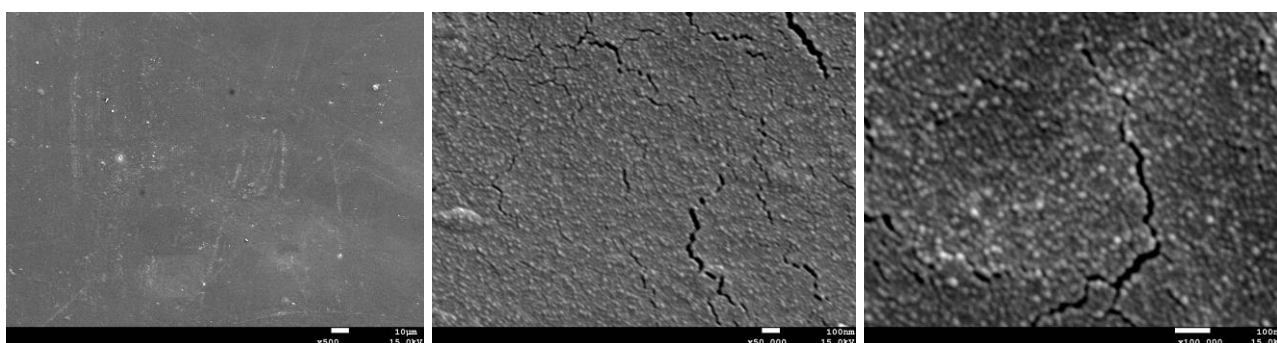
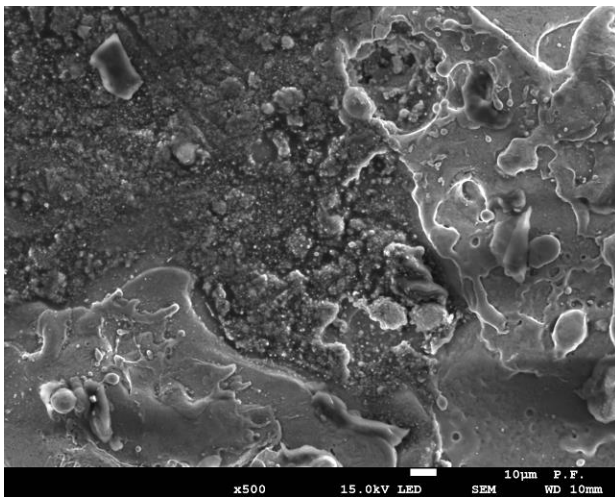
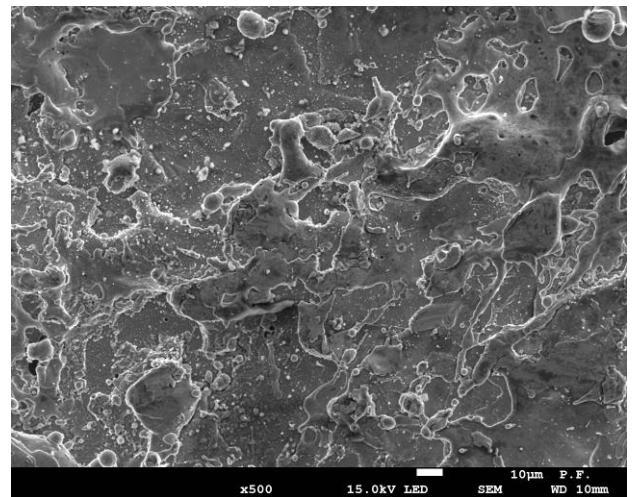


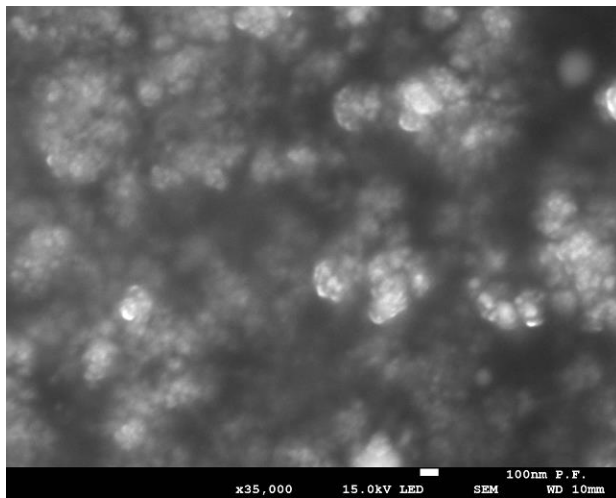
Рисунок 3.8 – Результати SEM досліджень поверхні покриттів на зразках зі сталі 12Х18Н10Т після ЕІЛ молібденом та покриття СТС (вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0,01 % за масою) в епоксідній смолі Ероху 510 без затверджувача при різних збільшеннях: а – 500 крат; б – 50 000 крат; в – 100 000 крат



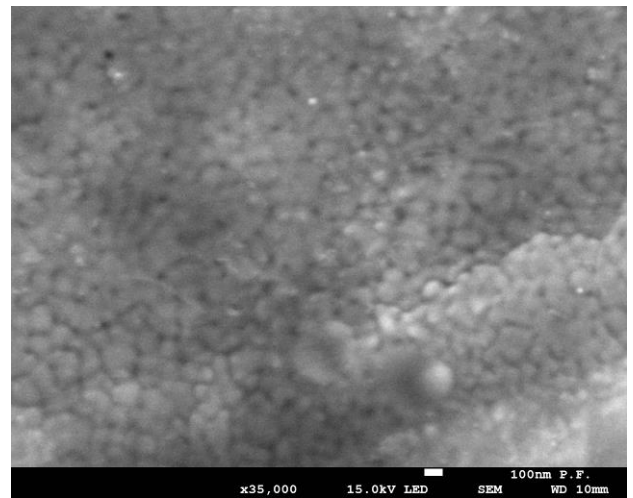
а



б



в



г

Рисунок 3.9 – Топографії ділянок поверхні зразків з армкозаліза після ЕІЛ молібденом та покриття СТС при різних збільшеннях: а, в – після ЕІЛ Мо-СТС-Мо при $W_p = 0,13$ Дж, СТС – багатостінні вуглецеві нанотрубки ARKEMA (0,2 % за масою) в епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача); б, г – після ЕІЛ Мо-СТС-Мо при $W_p = 0,52$ Дж, СТС – багатостінні вуглецеві нанотрубки ARKEMA (0,2 % за масою) в епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача)

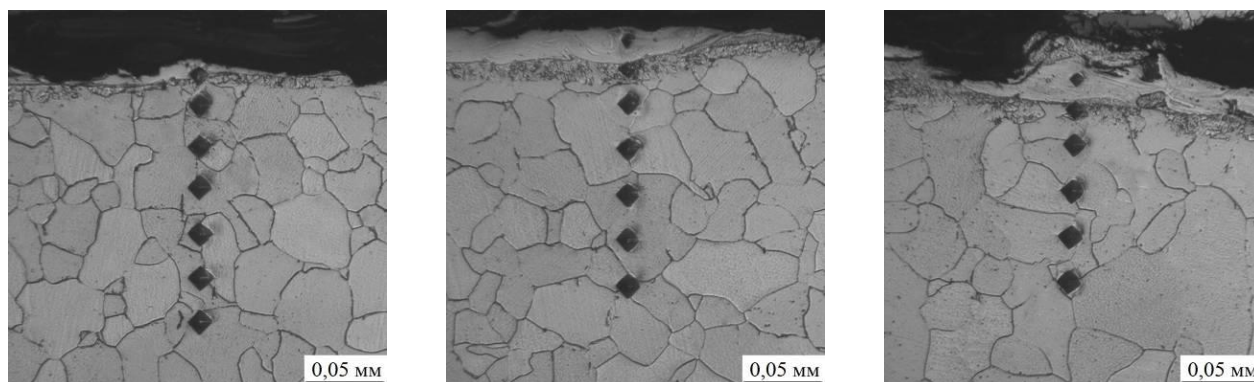
На рис. 3.9 представлені топографії поверхонь зразків із армкозаліза після ЕІЛ при різних режимах легування за схемою Мо-СТС-Мо, до складу СТС входять багатостінні вуглецеві нанотрубки ARKEMA у кількості 0,2 %. Аналізуючи топографію поверхонь досліджуваних зразків, можна зробити висновок, що зі збільшенням енергії розряду відмічається формування

однорідного і суцільного покриття, хоча і з підвищеною шорсткістю. Так, при ЕІЛ з $W_p = 0,52$ Дж в покритті наявні включення нанорозміру, які рівномірно розподілені в поверхневому шарі (рис. 3.9, г).

Таблиця 3.5 – Зведені дані параметрів отриманих покриттів

Електродні матеріали, технологія ЕІЛ	Склад СТС	W_p , Дж	Товщина «білого» шару, мкм	Мікро-твердість «білого» шару, НV	Суцільність «білого» шару, %
1	2	3	4	5	6
Катод – Армко залізо, анод – Мо (I етап – ЕІЛ Мо, II етап – нанесення СТС, III етап – ЕІЛ Мо)	Без СТС	0,13	20-30	289	50
	Багатостінні вуглецеві нанотрубки САВОТ (0.25 % за масою) + вода з ПАВ (сульфанол)	0,13	30-40	551	80
		0,52	30-40	534	70
Катод – Армко залізо, анод – Мо (I етап – ЕІЛ Мо, II етап – нанесення СТС, III етап – ЕІЛ Мо)	Без СТС	0,13	20-30	446	50
	Одностінні вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0.01 % за масою) в епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача	0,13	30-40	1438	80
		0,13	40-50	949	40

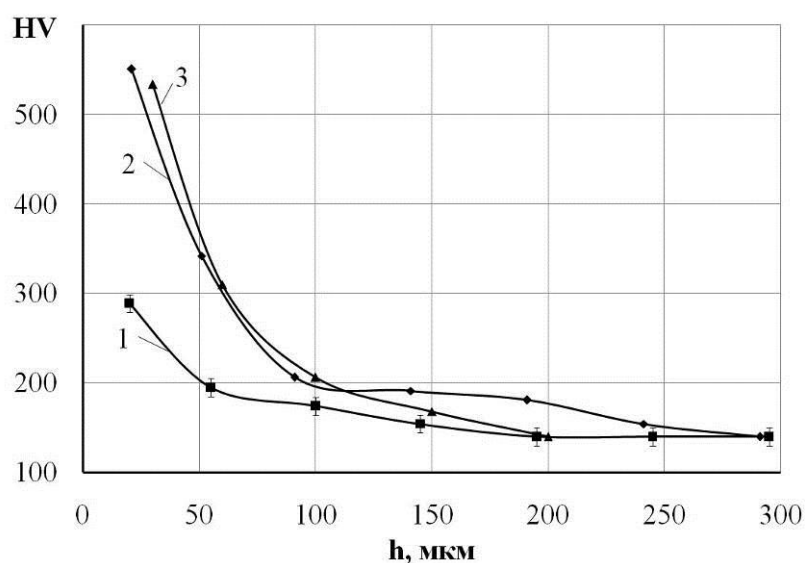
Розглянемо особливості формування структури покриття при ЕІЛ армко заліза молібденовим електродом з використанням СТС складу – багатостінні вуглецеві нанотрубки САВОТ (0,25 % за масою) у воді з ПАВ (сульфанол). ЕІЛ здійснювалося при енергіях розряду 0,13 і 0,52 Дж. На рисунку 3.12 представлені мікроструктури покриттів та графік розподілу твердості за Віккерсом.



а

б

в



г

Рисунок 3.12 – Мікроструктури (а-в) і розподіл мікротвердості (г) в покриттях на зразках із армко заліза після ЕІЛ Мо-СТС-Мо, СТС складу – багатостінні вуглецеві нанотрубки САВОТ (0,25 % за масою) у воді з ПАВ (сульфанол): а – без СТС, $W_p = 0,13$ Дж; б – покриття Мо-СТС-Мо, отримане при $W_p = 0,52$ Дж; в – покриття Мо-СТС-Мо, отримане при $W_p = 0,52$ Дж; на графіку (г): 1 – без СТС; 2 – покриття Мо-СТС-Мо, отримане при $W_p = 0,13$ Дж; 3 – покриття Мо-СТС-Мо, отримане при $W_p = 0,52$ Дж

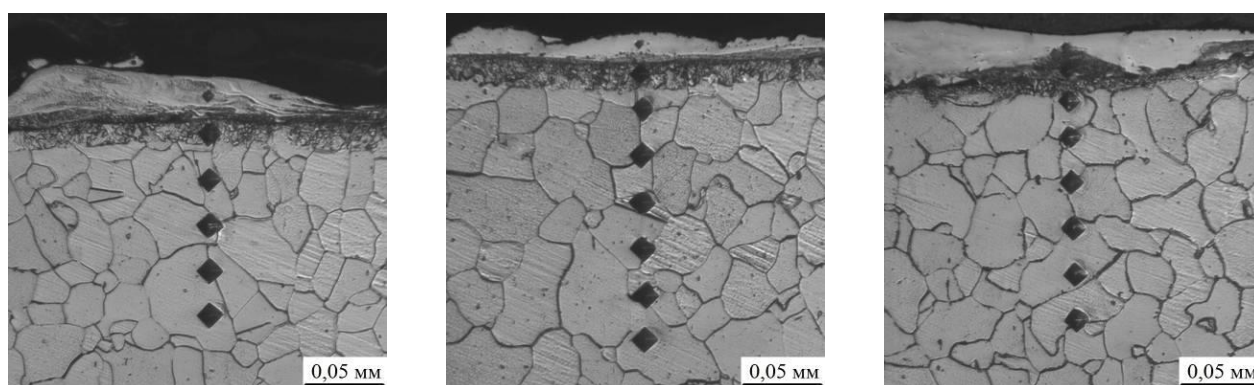
Мікроструктури після ЕІЛ складаються з 3-х зон: верхній «білий» шар, що не травиться у реактиві, дифузійна зона і основа з феритною структурою, що відповідає армко залізу. На поверхні зразка, що піддавався легуванню без СТС, формується тонкий не суцільний шар. Під час обробки армко заліза з СТС на тому ж режимі спостерігається зміна параметрів покриття – збільшуться

товщина і суцільність покриття. Крім того, відзначається зростання твердості з 289 до 551 HV. Подальше зростання енергії розряду не надає ефекту у збільшенні твердості і суцільності покриття (табл. 3.5).

Розглянемо особливості формування структури покриття при ЕІЛ армо заліза молібденовим електродом з використанням СТС складів: 1 – одностінні вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0.01 % за масою) в епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача, 2 – одностінні вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0.6 % за масою) в полікарбонаті. ЕІЛ здійснювалося при енергії розряду 0,13 Дж. Як класичні електроіскрові покриття, вони також складаються із «білого» шару, дифузійної зони та феритної структури армо заліза (рис. 3.13). На товщину і твердість отриманих покриттів впливає тільки склад СТС, енергія розряду і вихідні електродні матеріали при даному дослідженні не змінювалися. Необхідно відмітити, що наявність нанотрубок під час ЕІЛ позитивно впливає на якісні параметри покриттів. Так, вміст нанотрубок Tuball Ocsial у кількості 0.01 % в СТС сприяє збільшенню суцільності, товщини та твердості з 446 до 1438 HV, тобто у 3 рази. Подальше підвищення вмісту наночастинок до 0,6% не надає ефекту у забезпеченні показників якості покриттів, достатня суцільність не забезпечується (табл. 3.5).

Аналіз мікроструктури покриття, отриманого в результаті ЕІЛ молібденовим електродом показав, що в результаті прискореного охолодження після обробки формується дендритна структура (рис. 3.14).

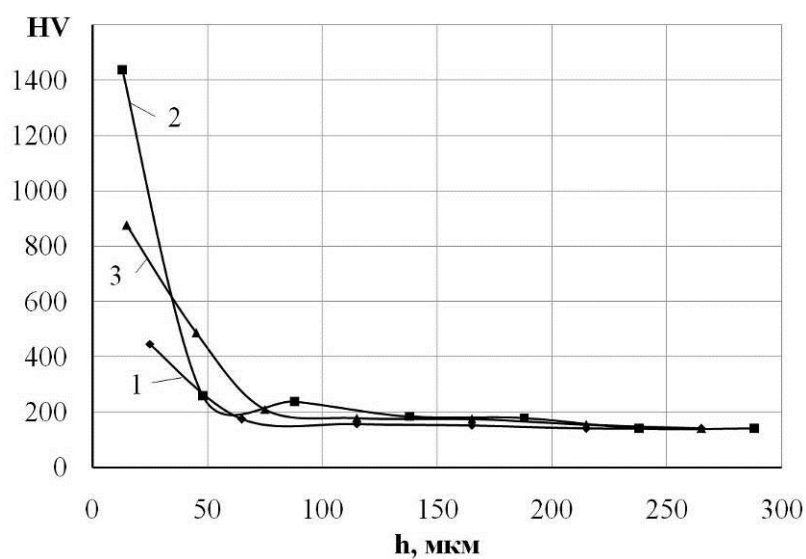
Введення СТС, що містить нанотрубки Tuball Ocsial 0,01% істотно впливає на мікроструктуру покриття, у поверхневому шарі різко виражена зона кристалів, що направлені нормально до поверхні (рис. 3.15). Це свідчить про направлений і прискорений відвод тепла під час кристалізації. Також відмічається подрібнення кристалітів (зеленої структури) в покритті в результаті додавання нанотрубок до СТС.



а

б

в



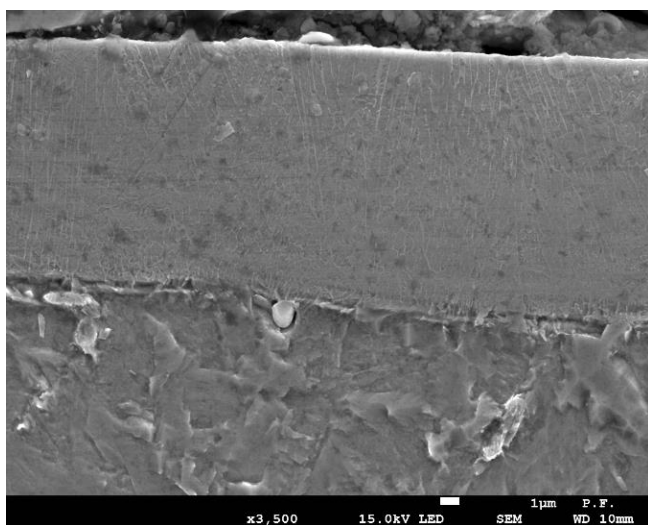
г

Рисунок 3.13 – Мікроструктури (а-в) і розподіл мікротвердості (г) зразків із армко заліза після ЕІЛ Мо-СТС-Мо: а – без СТС; б – покриття Мо-СТС-Мо, отримане при $W_p = 0,13$ Дж, СТС – одностінні вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0.01 % за масою) в епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача; в – покриття Мо-СТС-Мо, отримане при $W_p = 0,36$ Дж, СТС – одностінні вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0.6 % за масою) в полікарбонаті; на графіку (г): 1 – без СТС; 2 – покриття Мо-СТС-Мо, СТС містить нанотрубки Tuball Ocsial (0.01 % за масою); 3 – покриття Мо-СТС-Мо, СТС містить нанотрубки Tuball Ocsial (0.6 % за масою)

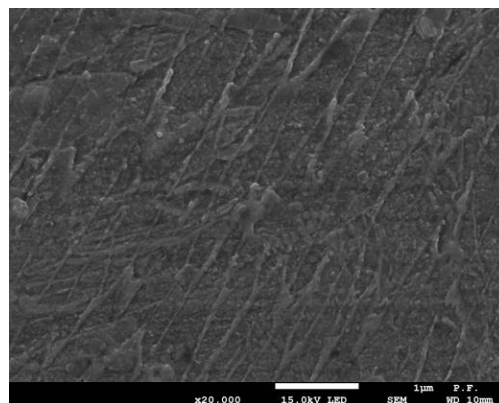
Введення до СТС нанотрубок Tuball Ocsial у кількості 0,6% значно змінює структуру, дендритної будови не виявляється (рис. 3.15, а), а в поверхневому шарі покриття фіксуються включення наномасштабу – 90-130 нм (рис. 3.15, в) в матриці подібній до аморного стану, причому ці включення мають відмінний хімічний склад від покриття, про що свідчить зображення мікроструктури у обернено-відбитих електронах (BED) (рис. 3.15, в). Необхідно відмітити, що досліджувані зразки піддавалися ЕІЛ молібденовим електродом при $W_p = 0,13$ Дж, отже зміни в мікроструктурі пов'язані з впливом нанотрубок на структуроутворення.



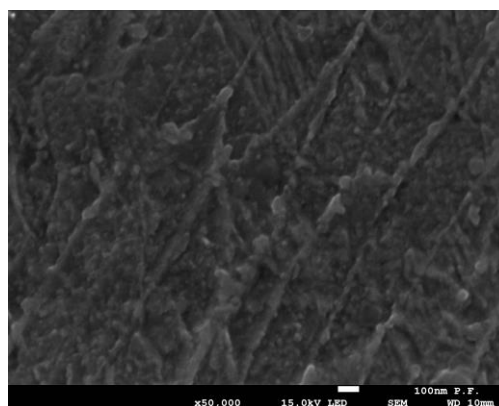
Рисунок 3.14 – Мікроструктури покриттів на зразках із армко заліза після ЕІЛ молібденом, отримане при $W_p = 0,13$ Дж, без СТС



а

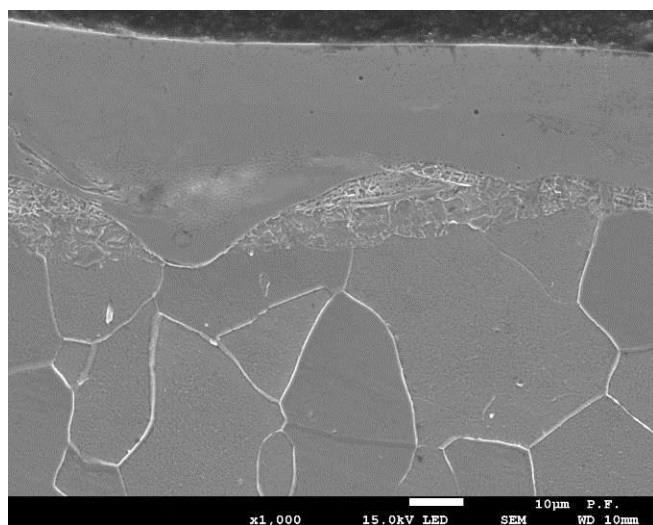


б

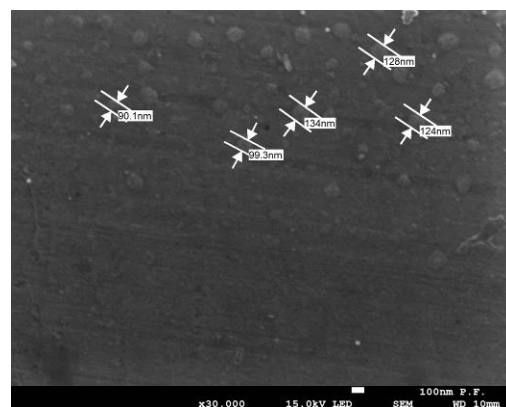


в

Рисунок 3.15 – Мікроструктури покриттів на зразках із армко заліза після ЕІЛ, покриття Мо-СТС-Мо, отримане при $W_p = 0,13$ Дж, СТС – одностінні вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0.01 % за масою) в епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача: збільшення а – 3 500 крат, б – 20 000 крат, в – 50 000 крат



а



б

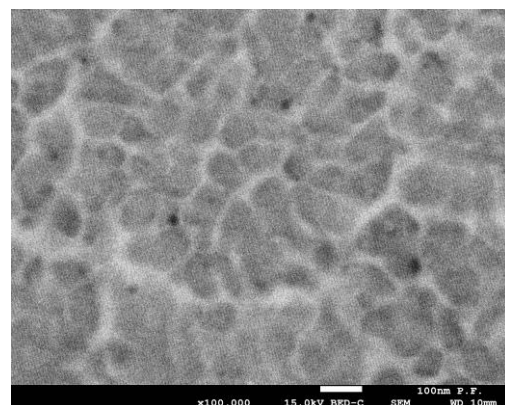


Рисунок 3.16 – Мікроструктури покриттів на зразках із армко заліза після ЕІЛ, покриття Мо-СТС-Мо, отримане при $W_p = 0,52$ Дж, СТС – одностінні вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0.6 % за масою) в полікарбонаті: збільшення а – 1 000 крат, б – 30 000 крат, в – 100 000 крат

На рис. 3.17 подані результати електронномікроскопічних досліджень – ділянки поверхневого шару армкозаліза після ЕІЛ без СТС (рис. 3.19. а) і з СТС, що містить вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial у кількості 0.01 % за масою, при $W_p = 0,52$ Дж, а також розподіл по глибині шару вуглецю, заліза і молібдену. Результати аналізу свідчать про те, що вміст вуглецю залишається без змін в обох випадках, дифузійна зона молібдену складає 12-14 мкм. Добавка нанотрубок до СТС сприяє отриманню рівномірного за хімічним складом і суцільного покриття.

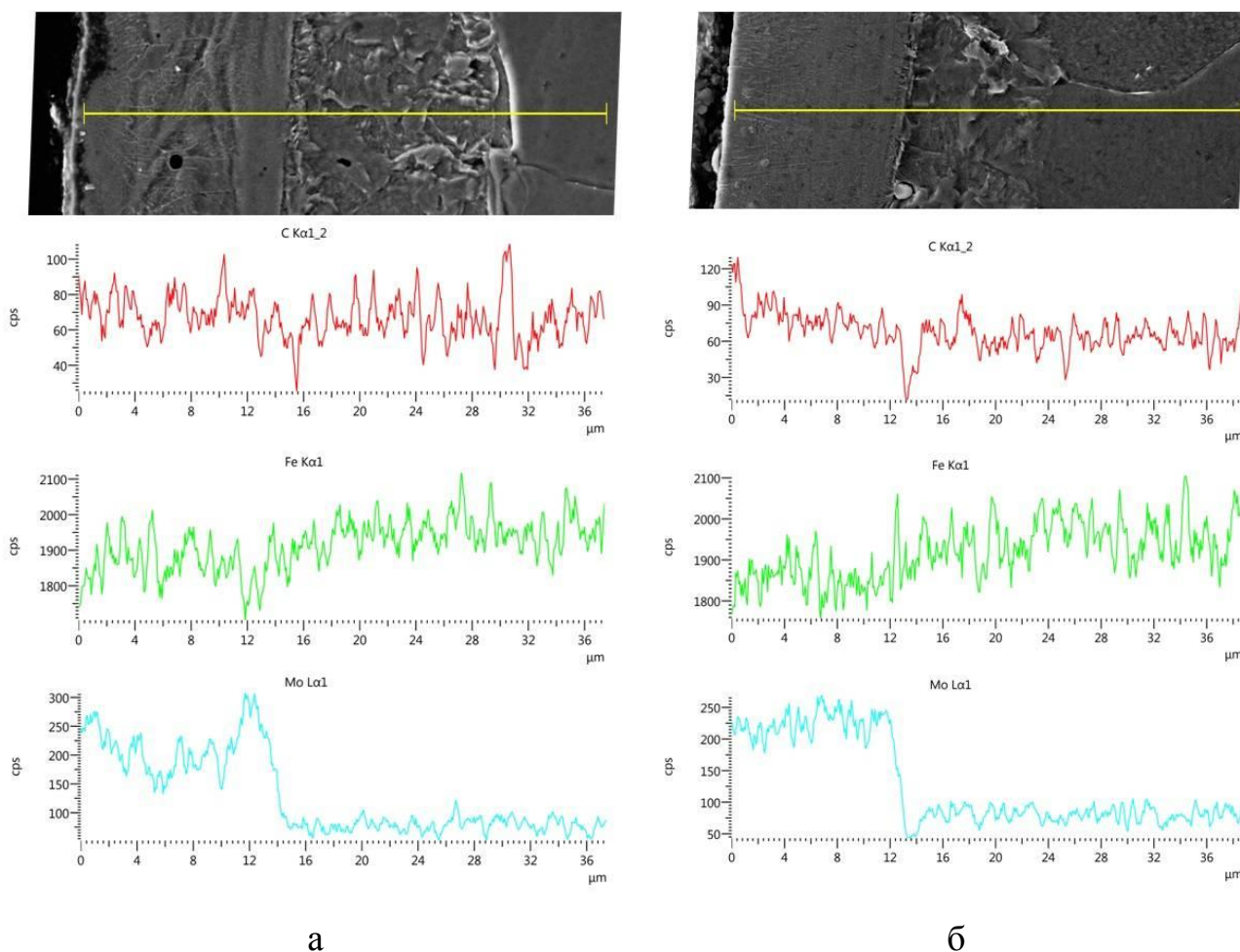


Рисунок 3.17 – Розподіл елементів в електроіскрових покриттях, отриманих при $W_p = 0,52$ Дж: а – без СТС; б – з СТС, що містить вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial у кількості 0.01 % за масою

3.5 Висновки

Аналіз топографії поверхонь зразків зі сталі 12X18H10T після ЕІЛ молібденом та покриття СТС показав, що в покриттях, сформованих за участі СТС з нанотрубками виявляються ділянки, що краще відбивають світло, і відображають рівномірність розподілу нанотрубок в епоксидній смолі. В поверхні зразка з 0,01 % одностінними вуглецевими нанотрубками Tuball Ocsial спостерігається достатньо рівномірний розподіл наноаповнювача. Однак в поверхні зразка з 0,2% багатостінними вуглецевими нанотрубками ARKEMA виявляються скупчення наповнювача, що свідчить про необхідність

відпрацювання технології диспергування нанотрубок в епоксидній смолі під час УЗ.

Про добру ступінь диспергування нанотрубок в СТС, що містить 0,01 % вуглецевих нанотрубок Tuball Ocsial, в епоксидній смолі під час УЗ свідчать данні електронної мікроскопії. На зображеннях при збільшеннях 50 000 і 100 000 крат можна зафіксувати включення розміром до кількох нм, які рівномірно розподілені в покритті.

Проведений аналіз топографії поверхонь зразків із армкозаліза після ЕІЛ при різних режимах легування за схемою Мо-СТС-Мо, до складу СТС входять багатостінні вуглецеві нанотрубки ARKEMA у кількості 0,2 %. Зі збільшенням енергії розряду відмічається формування однорідного і суцільного покриття, хоча і з підвищеною шорсткістю. Так, при ЕІЛ з $W_p = 0,52$ Дж в покритті наявні включення нанорозміру, які рівномірно розподілені в поверхневому шарі.

Аналіз структури покриття на армко залізі при ЕІЛ молібденовим електродом з використанням СТС складу – багатостінні вуглецеві нанотрубки САВОТ (0,25 % за масою) у воді з ПАВ показав, що мікроструктури після ЕІЛ складаються з 3-х зон: верхній «білий» шар, що не травиться у реактиві, дифузійна зона і основа з феритною структурою, що відповідає армко залізу. На поверхні зразка, що піддавався легуванню без СТС, формується тонкий не суцільний шар. Під час обробки армко заліза з СТС на тому ж режимі спостерігається зміна параметрів покриття – збільшуться товщина і суцільність покриття. Крім того, відзначається зростання твердості з 289 до 551 НV. Подальше зростання енергії розряду не надає ефекту у збільшуванні твердості і суцільності покриття.

Дослідження особливостей формування структури покриття при ЕІЛ армко заліза молібденовим електродом з використанням СТС складів: 1 – одностінні вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0.01 % за масою) в епоксидній смолі Ероху 510 без затверджувача, 2 – одностінні вуглецеві нанотрубки Tuball Ocsial (0.6 % за масою) в полікарбонаті. Як класичні електроіскрові покриття, вони також складаються із «білого» шару, дифузійної зони та феритної

структури армко заліза. На товщину і твердість отриманих покриттів впливає тільки склад СТС, енергія розряду і вихідні електродні матеріали при даному дослідженні не змінювалися. Необхідно відмітити, що наявність нанотрубок під час ЕІЛ позитивно впливає на якісні параметри покриттів. Так, вміст нанотрубок Tuball Ocsial у кількості 0.01 % в СТС сприяє збільшенню суцільності, товщини та твердості з 446 до 1438 HV, тобто у 3 рази. Подальше підвищення вмісту наночасток до 0,6% не надає ефекту у забезпеченні показників якості покриттів, достатня суцільність не забезпечується.

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу свідчать про те, що вміст вуглецю залишається без змін в обох випадках, дифузійна зона молібдену складає 12-14 мкм. Добавка нанотрубок до СТС сприяє отриманню рівномірного за хімічним складом і суцільного покриття.

4 ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ТВЕРДОСТІ ПОКРИТТІВ З ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ, СИНТЕЗОВАНИХ МЕТОДОМ ЕІЛ

4.1 Постановка проблеми

Розвиток нових технологій в процесі становлення сучасної цивілізації постійно вимагав створення нових матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Чисті метали не могли задовольнити необхідну конструкційну міцність деталей. Розробка та використання сплавів для виготовлення виробів, що працюють в екстремальних умовах у широких діапазонах температурно-силових та динамічних навантажень, дозволило підвищити не тільки міцність, але й інші властивості деталей: жаро- та зносостійкість, жароміцність, стійкість до корозії та інші. Разом зі збільшенням кількості легуючих елементів підвищується ентропія високолегованих сплавів. У 2004 р. з'вилася робота [174], в якій вперше розроблено наукові основи та сформульовано формальні критерії приналежності матеріалу до нового класу матеріалів, які отримали назву високоентропійних сплавів (ВЕС). Ця публікація активізувала роботи в цій галузі, а сама назва “високоентропійні сплави” стала позначенням даного класу матеріалів. Згідно з емпіричними критеріями, ВЕСи повинні мати не менше п'яти елементів з концентрацією кожного в діапазоні від 5 до 35% (ат.).

Дослідженню особливостей структуро- та фазоутворення, формування властивостей ВЕСів присвячено достатню кількість робіт. В оглядовій роботі [175] показано, що ВЕСи мають унікальні фізико-механічні властивості: високі твердість і зносостійкість, жароміцність, корозійну стійкість та інші, тому даний клас матеріалів активно досліджується до сьогодні.

Як відомо, зовнішнім впливам (деформаціям, втомі, окисненню, корозії, кавітації тощо) піддаються поверхневі шари виробів. Ефективним та економічним способом підвищення довговічності деталей, що працюють в умовах циклічних навантажень, контактної втоми та зносу, при підвищених

температурах і в корозійних середовищах, є створення на їх поверхнях захисних покриттів. ВЕСи містять у своєму складі такі дефіцитні легуючі елементи, як Co, Ni, Ti, Hf, V, Nb та інші, тому очевидно, що використання дорогих матеріалів у всьому об'ємі виробу є недоцільним. Отримання функціональних покриттів із застосуванням ВЕСів на робочих поверхнях деталей, що виготовлені з недорогих конструкційних сплавів замість високолегованих, є економічно вигідним та дозволяє підвищувати ресурс і надійність механізмів, знижувати енергоємність виробництва, успішно проводити відновний ремонт з метою повторного використання зношених деталей і т.д.

Відомо багато традиційних способів створення поверхневих шарів для поліпшення робочих властивостей виробів. Найбільш широкого застосування знайшли методи хіміко-термічної обробки, наплавлення, гальванічне осадження покриття, кожен із яких має свої оптимальні галузі застосування, переваги та недоліки. Для отримання покриттів з ВЕСів переважно використовують магнетронне та дугове напилення, лазерне плакування [176-181].

Нові можливості відкривають методи, засновані на використанні концентрованих потоків енергії та речовин, зокрема потоків, що генеруються електроіскровим розрядом. Метод електроіскрового легування (ЕІЛ) має наступні переваги: висока адгезія покриття з основним матеріалом; відсутність об'ємного нагріву та деформацій виробу в процесі обробки; можливість використання в якості електродів різних струмопровідних матеріалів; простота технології, яка не вимагає спеціальної попередньої обробки поверхні; низька енергоємність ручних і механізованих процесів; високий коефіцієнт перенесення матеріалу; дешевизна [125, 182, 183]. Низька енергоємність ЕІЛ призводить до низьких залишкових напружень і малої зони термічного впливу, а коротка тривалість імпульсу — до високої швидкості охолодження матеріалу (від 10^5 до 10^6 K/c) [184]. До того ж, метод ЕІЛ є екологічно безпечним. Висока швидкість процесу кристалізації сприяє формуванню однорідної структури

покриття, від якого варто очікувати високих корозійних та трибологічних властивостей [185].

Враховуючи необхідність створення покриттів на основі ВЕСів з високим ресурсом роботи, розвиток сучасних методів обробки поверхні, заснованих на методі ЕІЛ, є актуальним.

4.2 Аналіз результатів останніх досліджень і публікації

Переважаюча кількість отриманих ВЕСів представляють собою тверді розчини на основі ОЦК і/або ГЦК твердих розчинів. Серед них багато ОЦК ВЕСів базується на системі V-Nb-Ta-Cr-Mo-W, оскільки дана система складається з тугоплавких елементів і є перспективною для створення жароміцних матеріалів. В роботі [186] показано, що еквіатомний сплав VNbTaCrMoW в литому стані має кращі показники при випробовуванні на стиск, в інтервалі температур від кімнатної до 1600°C, ніж більшість класичних жароміцних сплавів. Литий сплав цієї системи з більшим вмістом ніобію (V_{Nb2}TaCrMoW) може застосовуватися як зносостійкий матеріал [187, 188]. Оскільки всі наведені дослідження виконані на литих сплавах, а отримані таким методом ВЕСи є дорогими внаслідок високого вмісту дорогих і дефіцитних елементів таких як Nb, Ta та ін., доцільним може бути використання ВЕСів в якості захисних покриттів на підкладці з недорогих сталей. Як було зазначено у попередньому розділі в даній роботі, для отримання покриттів, нами використано метод електроіскрового легування.

В якості ВЕСу з ГЦК структурою нами було обрано сплав Ni₃Ti_{0,5}AlCr_{0,5}W_{0,25}FeCo_{1,75}. Сплав даного складу містить сім елементів металів з суттєво різними атомними радіусами і різною будовою зовнішнього електронного рівня, що дозволяє мати одну з найбільш модульованих структур в нано-масштабі. [189]. Варто зазначити, що сплав зазначеного складу містить значний вміст нікелю і в певній мірі є аналогом нікелевих жароміцних сплавів.

Багаточисленні дослідження показали, що додавання бору до ВЕСів на основі фаз з ОЦК та ГЦК твердими розчинами призводить до зміцнення

твердого розчину (за рахунок атомів впровадження бору в решітку твердого розчину) та утворенню дисперсних боридів, а це в свою чергу до суттєвого зміцнює сплав[190-192]. Таким чином нами до обраних складів було додано бор, у виді бориду титану, і використано ВЕСи $VNb_2TaCrMoWTi_{0,3}B_{0,6}$, $Ni_3Ti_{0,8}AlCr_{0,5}W_{0,25}FeCo_{1,75}B_{0,6}$ в якості електроду для нанесення покриттів та проведено визначення їх зносостійкості в різних умовах тертя та різними контр тілами.

4.3 Методика досліджень

Високоентропійні сплави отримували методом дугового переплаву, використовуючи як вихідні компоненти метали чистотою більше за 99,5 атомних відсотків та порошок TiB_2 . Використання бориду зумовлено тим, що густина та температура плавлення елементного бору значно відрізняються від інших металічних складових. Плавлення проводили невитратним вольфрамовим електродом на мідній водоохолоджувальній подині. Швидкість охолодження складала 80–100 К/с. На першому етапі в дуговій печі були сплавлені метали у відповідних пропорціях. Отримані злитки механічним шляхом подрібнювалися до порошкового стану, після чого до суміші було додано порошок TiB_2 і повторно переплавлено шість разів для гомогенізації складу.

З одержаних злитків було вирізано стрижні квадратного перерізу зі стороною 5 мм, які було використано як електроди для електроіскрового легування.

Електроіскрові покриття наносили на підкладки з вуглецевої сталі СтЗсп (С – 0.14:0.22, Si – 0.15:0.30, Mn – 0.40:0.65, Ni – до 0.3, Cr – до 0.3, S – до 0.05, P – до 0.04) розміром 10 мм × 14 мм на установці Елітрон-24А. Осадження покриттів відбувалося у два етапи: стадія основної обробки з енергією одиничних розрядів W_p 0,52 Дж або 1,1 Дж протягом 7 хв/см², та стадія фінішної обробки з енергією одиничних розрядів 0,24 Дж протягом 1,5 хв/см².

Застосування фінішної обробки може призводити до згладжування виступаючих мікронерівностей та зниження шорсткості поверхні [88].

Для частини зразків слідом за ЕЮ покриття проводили лазерну обробку поверхні з метою гомогенізації хімічного складу, зменшення пористості та напружень нанесеного шару. Лазерну обробку покриттів проводили за допомогою технологічної лазерної імпульсно-періодичної установки Квант-15 на режимі опромінення: довжина хвилі опромінення 1,06 мкм; тривалість імпульсу опромінення 5 мс; фокусна відстань системи 100 см; частота імпульсів 10 Гц; діаметр плями 1,25 см; напруга 550 В; енергія опромінення 3,9 Дж. Осадження покриттів та їх лазерна обробка проводилися на повітрі.

Фазовий склад визначали методом рентгенівської дифракції у фокусуєчій геометрії Брега–Брентано на дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{Co-K}\alpha$ -випромінюванні.

Мікроструктуру поперечного перерізу зразка досліджували на полірованих мікрошліфах з використанням скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-6490LV, що оснащений аналізатором INCAx-act від OXFORD instruments. ДюрOMETричний аналіз проводили методом Віккерса на твердомері Buehler Micromet 2100 не менш ніж в 10 полях зору при навантаженні 10-50 гс. В якості індентора використовували алмазну пірамідку з квадратною основою і двограним кутом при вершині 136 град. Точність вимірювання мікротвердості становила ± 250 МПа.

4.4 Результати досліджень

4.4.1 Покриття $\text{VNb}_2\text{TaCrMoWTi}_{0.3}\text{V}_{0.6}$

Сплав $\text{VNb}_2\text{TaCrMoW}$ складається з двох твердих розчинів на основі фази з ОЦК-структурою, що мають невелику різницю в періодах ґраток (табл. 4.1). Додавання TiV_2 та повторний перепплав призводить до зникнення твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою, що має менший період ґратки та утворенню бориду зі структурою типу W_2CoV_2 в якому позиції вольфраму

переважно займають атоми з великим атомним радіусом (Nb, Ta, Mo, W), а позиції кобальту з малим (V, Cr) (рис. 4.1).

Таблиця 4.1 – Фазовий склад та періоди ґраток досліджуваних сплавів

Сплав	Фазовий склад		період, нм
	Структура	%, об.	
VNb ₂ TaCrMoW	ОЦК ₁	42	a=0,3139
	ОЦК ₂	58	a=0,3200
VNb ₂ TaCrMoWTi _{0,3} B _{0,6}	ОЦК ₁	65	a=0,3217
	W ₂ CoB ₂	35	a=0,6054 c=0,3256

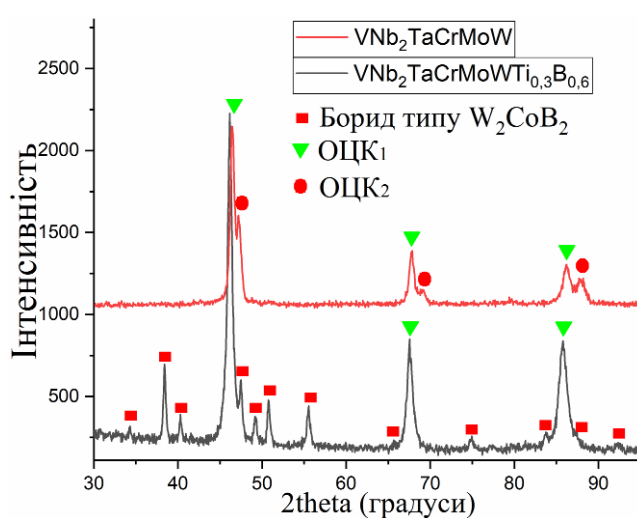


Рисунок 4.1 – Дифрактограми сплавів VNb₂TaCrMoW та VNb₂TaCrMoWTi_{0.3}B_{0.6}

Результати скануючої електронної мікроскопії електроду якими наносилися покриття представлено на рис. 4.2. та табл. 4.2. Згідно з результатом XRD, сплав VNb₂TaCrMoWTi_{0.3}B_{0.6} складається з однієї фази твердого розчину (ОЦК₁) та однієї фази бориду типу W₂CoB₂, а фаза ОЦК₁ є домінуючою фазою. Таким чином, можна зробити висновок, що світла область (дендрит) належить до фази ОЦК₁, а сіра бориду типу W₂CoB₂. Борид в даному сплаві кристалізується евтектично (рис. 4.2, б) та з останніх порцій розплаву утворюючи замкнену сітку. Згідно даних локального хімічного аналізу табл. 4.2 бор відсутній в твердому розчині. Проте варто зазначити, що в нашому випадку концентрація бору виміряна орієнтовно, оскільки він має малу атомну масу і відповідно його характеристичні лінії складно виявити на отриманому спектрі. Ймовірно, що бор не тільки утворив борид, а й частково розчинився в ОЦК₁

гратці. Згідно літературних даних висока ентропія сприяє підвищенню розчинності елементів один в одному і вміст бору в ОЦК твердих розчинах у ВЕСах може складати до 4 % ат [193]. Також непрямим доказом наявності бору в твердому розчині є збільшення періоду ґратки ОЦК₁ (табл. 4.1) після додавання TiB₂ до сплаву VNb₂TaCrMoW.

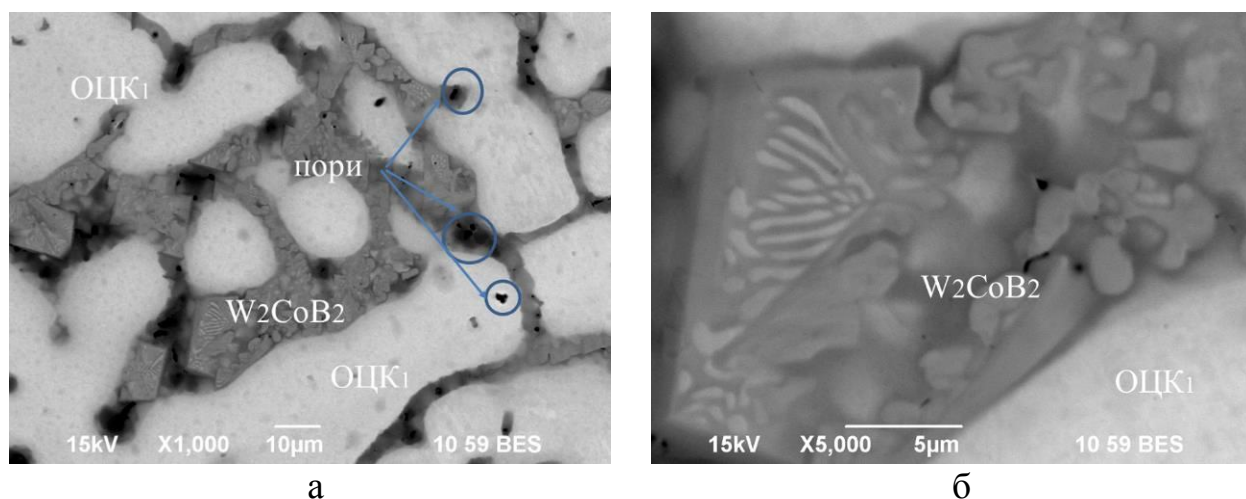


Рисунок 4.2 – СЕМ-зображення сплаву VNb₂TaCrMoWB_{0,6} в зворотно-розсіяних електронах

Таблиця 4.2 – Локальний хімічний склад (% ат) литого ВЕСу VNb₂TaCrMoWTi_{0,3}B_{0,6} та електронна концентрація фазових складових

Структура	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Ti	B	VEC, ел/ат
ОЦК ₁	9.2	28.2	17.9	1.3	19.0	22.2	2.2	-	5.4
W ₂ CoB ₂	9.3	18.3	8.0	6.0	6.5	4.1	2.4	45.4	4.2

Ентальпія змішування В-V, В-Nb, В-Ta, В-Cr, В-Mo, В-W складає - 42, -54, -54, -31, -34 та 31 кДж/моль відповідно [194]. Значна від'ємна ентальпія змішування сприяє високій енергії зв'язку між атомними парами В-V, В-Nb, В-Ta. Цим пояснюється домінування в бориді саме елементів V, Nb та Ta (табл. 4.2). Також варто зазначити, що середня електронна концентрація бориду є значно нижчою від ОЦК, оскільки бор має лише 3 електрони на зовнішньому енергетичному рівні.

За допомогою електроіскрової різки та шліфування з отриманих злитків виготовлено електроди та нанесено електроіскрові покриття з варіюванням енергії електричних розрядів. Залежності набору маси підкладки від часу нанесення покриттів представлено на рис. 4.3. Режим осадження з більшою енергією одиничних імпульсів (1,1 Дж) забезпечує більший масоперенос матеріалу електроду на підкладку. Приріст маси катоду спостерігається при тривалості процесу осадження до 7-8 хв. При подальшій обробці маса покриття залишається незмінною, а для режиму 0,52 Дж навіть зменшується. Це пов'язано з накопиченням дефектів і напружень у нанесеному шарі та його руйнуванням під дією іскрових імпульсів. Отримані зразки заливалися сплавом Вуда з подальшою шліфовкою та полірою їх торцевої сторони.

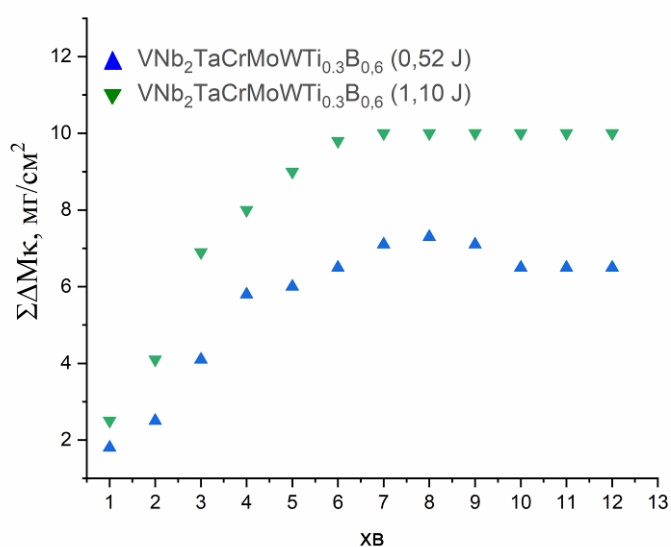


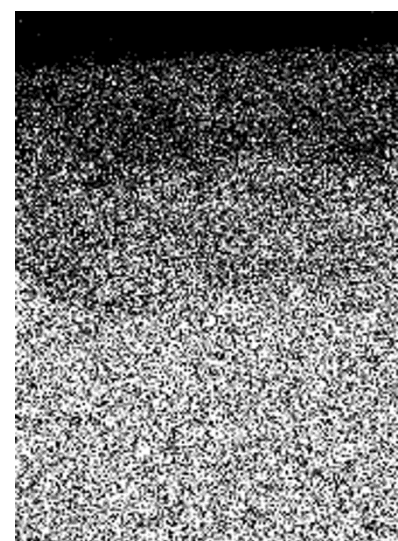
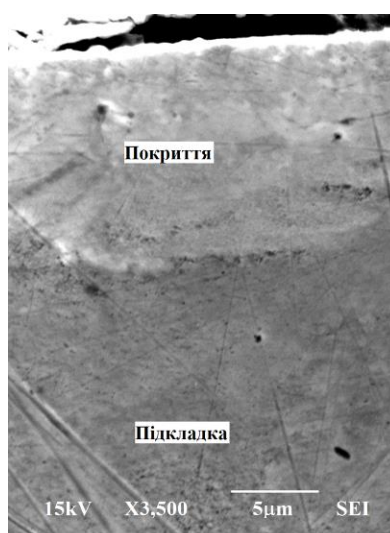
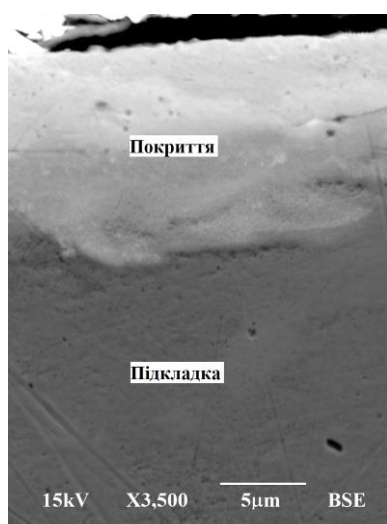
Рисунок 4.3 – Кінетичні залежності приросту маси катоду при осадженні покриттів електродом $\text{VNb}_2\text{TaCrMoWB}_{0,6}$

В таблиці 4.3 наведені результати визначення товщини та твердості отриманих покриттів на відстані 5 мкм від поверхні. Зміна енергії розряду при нанесенні покриття не впливає на твердість проте призводить до збільшення товщини. Твердість підкладки складала 1.7 – 1.9 ГПа, між підкладкою та покриттям внаслідок нагріву та швидкого відводу тепла підкладка загартовується і твердість цієї області зростає до 3-3,5 ГПа.

Таблиця 4.3 – Товщина та мікротвердість електроіскрових покриттів

Енергія розряду, Дж	Товщина шару, мкм	Мікротвердість покриття на відстані 5 мкм від поверхні, ГПа
$\text{VNb}_2\text{TaCrMoWTi}_{0.3}\text{B}_{0.6}$		
0,52	11-15	10
1,1	16-20	10
0,52+лазер	11-15	12

На рис. 4.4 показана мікроструктура поперечного шліфа з нанесеного покриття при енергії розряду 0.52 Дж та розподіл деяких елементів. Звертає на себе увагу той факт, що внаслідок перемішування металу основи з електродом в покриття потрапляє Fe (рис. 4.4, в). Як видно з мікроструктур на межі розділу покриття-підкладка не спостерігається дефектів та перехідного шару. Мікроструктура покриття є однорідною (однофазною) і не схожою на мікроструктуру електроду, з якого наносилося покриття. В зв'язку з цим значний інтерес становить фазовий склад отриманих покриттів який представлено на рис. 4.5. Як видно з отриманих даних покриття не є однофазним і в ньому утворюється інтерметалід типу Fe_7W_6 та ОЦК твердий розчин період якого складає $a=0,3030$ нм. Також в наслідок відсутності захисної атмосфери при нанесенні покриттів утворюється оксид типу TaO_2 . Ці три фазові складові ймовірно є ультрадисперсними та рівномірно розподіленими в перерізі покриття тому і не проявляються на мікроструктурі.



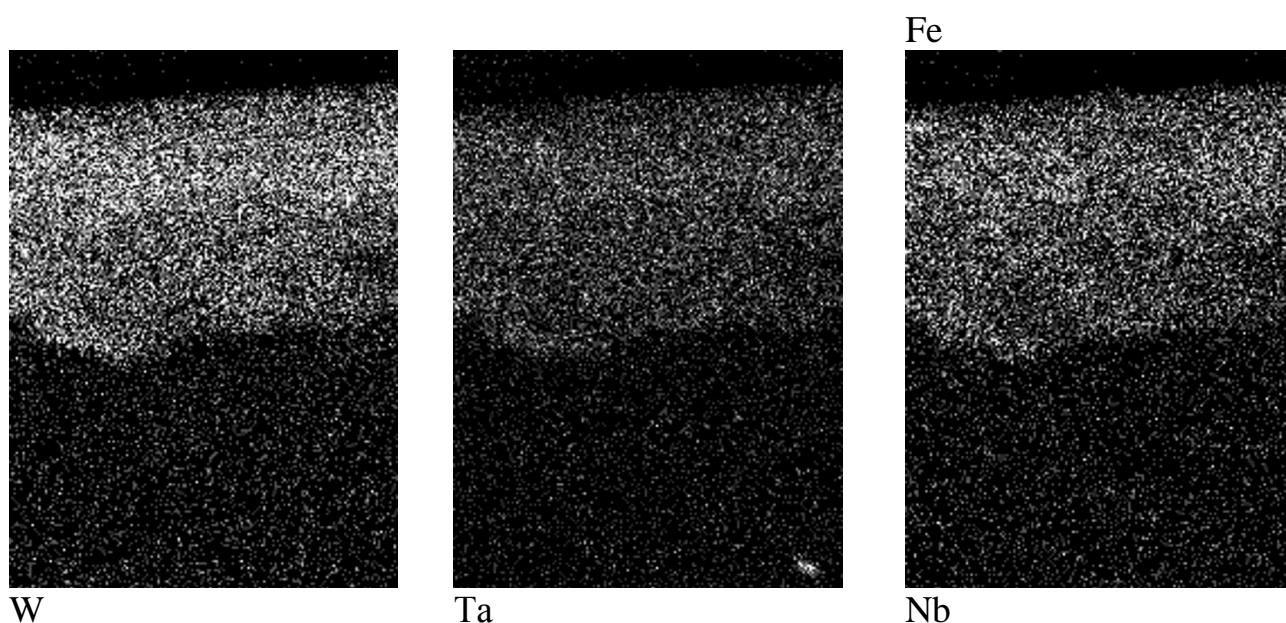


Рисунок 4.4 - Мікроструктура покриття $\text{VNb}_2\text{TaCrMoWTi}_{0.3}\text{V}_{0.6}$ нанесеного при енергії розряду 0,52 Дж, у відбитих електронах (а) у вторинних електронах (б) та в характеристичному випромінюванні Fe-K α (в), W-K α (г), Ta-K α (д), Nb-K α (е)

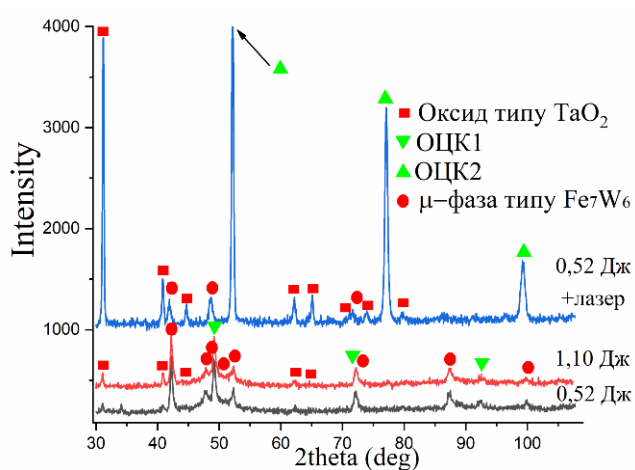


Рисунок 4.5 – Дифрактограми покриттів $\text{VNb}_2\text{TaCrMoWTi}_{0.3}\text{V}_{0.6}$ нанесених при енергії розряду 0,52 Дж; 1,10 Дж; а також 0,52 Дж з подальшою лазерною обробкою

Збільшення енергії розряду до 1,1 не призвело до зміни фазового складу, проте суттєво зросла шорсткість поверхні, а на самій поверхні утворюються

прижоги і значні виступаючі частини які не усуваються «мякою» обробкою в кінці нанесення покриття. Дана якість поверхні покриття не дозволяє використовувати його на більшості конструкційних деталей, тому в подальшому використовували енергію розряду 0.52 Дж для отримання покриттів.

Для дослідження впливу імпульсного лазерного випромінювання нами було оброблене покриття отримане при енергії розряду 0.52 Дж, твердість покриття при цьому зростає до 12 ГПа. Після обробки лазером відбувається зростання твердості підкладки під лазером (до 6-7 ГПа). Також спостерігається і кількісні зміни фазового складу, зростає кількість оксиду TaO_2 , а період ґратки ОЦК твердого розчину зменшується до $a=0,2880$ нм. Це свідчить про перерозподіл елементів і зміну хімічного складу фаз.

4.4.1 Покриття $Ni_3Ti_{0,8}AlCr_{0,5}W_{0,25}FeCo_{1,75}B_{0,6}$

Рентгеноструктурний аналіз литого сплаву $Ni_3Ti_xAlCr_{0,5}W_{0,25}FeCo_{1,75}$ показав (рис. 4.6, а), що він кристалізується з утворенням простих твердих розчинів на основі фаз з ОЦК- і ГЦК-структурами, періоди ґратки яких наведено в табл. 4.4. Після додавання до цього сплаву порошку дибориду титану та повторного переплаву відбувається суттєве зменшення кількості ОЦК і фіксується наявність бориду зі структурою типу W_2CoB_2 (127 просторова група). Також після додавання TiB_2 прослідковується розділення твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою на два компоненти ОЦК1 and ОЦК2 з періодами ґратки близькими до вольфраму та заліза. Згідно даних рентгеноструктурного аналізу кількість фази ГЦК після додавання TiB_2 залишилася незмінною, що свідчить про те що борид утворився на основі ОЦК. Варто зазначити, що періоди ґраток твердих розчинів на основі фаз з ОЦК1- і ГЦК-структурами (табл. 4.4) дещо зростають після додавання TiB_2 , що може свідчити про часткове розчинення бору в них.

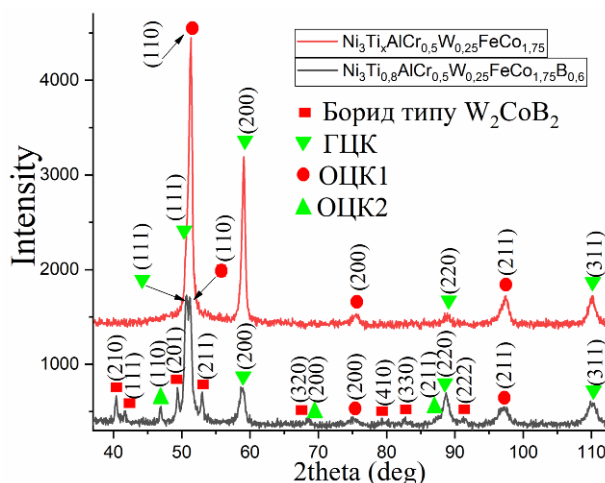


Рисунок 4.6 – Дифрактограми покриттів сплавів $\text{Ni}_3\text{Ti}_x\text{AlCr}_{0.5}\text{W}_{0.25}\text{FeCo}_{1.75}$ та $\text{Ni}_3\text{Ti}_{0.8}\text{AlCr}_{0.5}\text{W}_{0.25}\text{FeCo}_{1.75}\text{B}_{0.6}$

Таблиця 4.4 – Фазовий склад та періоди ґраток досліджуваних сплавів.

Сплав	Фазовий склад		період, нм
	Структура	%, об.	
$\text{Ni}_3\text{Ti}_x\text{AlCr}_{0.5}\text{W}_{0.25}\text{FeCo}_{1.75}$	ГЦК	35	$a=0,3615$
	ОЦК	65	$a=0,2920$
$\text{Ni}_3\text{Ti}_{0.8}\text{AlCr}_{0.5}\text{W}_{0.25}\text{FeCo}_{1.75}\text{B}_{0.6}$	ГЦК	35	$a=0,3621$
	ОЦК1	30	$a=0,2927$
	ОЦК2	5	$a=0,3167$
	W_2CoB_2	30	$a=0,5770$ $c=0,3170$

Результати скануючої електронної мікроскопії електродів, якими наносилися покриття наведені на рис. 4.7. Концентрацію бору виміряно приблизно, оскільки атомна маса елемента бор дуже мала. Враховуючи результати рентгеноструктурного і локального хімічного (табл. 4.7) аналізів, а також середньої електронної концентрації ми прийшли до висновку, що темні

області мікроструктури сплаву $\text{Ni}_3\text{Ti}_x\text{AlCr}_{0.5}\text{W}_{0.25}\text{FeCo}_{1.75}\text{B}_{0.6}$ це ГЦК, сірі – ОЦК1, світло сірі – ОЦК2, світлі – борид. Судячи з морфології, первиною фазою, закристалізованою з розплаву (дендритом) є борид, який збагачений вольфрамом та збіднений рештою металів. Утворення кристалу для даного типу бориду потребує присутності металів, що мають значну різницю в атомних радіусах та розміщуються на різних позиціях Вайскопа. Атоми вольфраму займають виключно позиції 4h, бор – 4g, у той час як інші метали з малим атомним радіусом (Ni, Al, Fe, Co, Cr) знаходяться в позиції 2a та частково в 4h. Ліквуючий вольфрам під час кристалізації обумовлює перерозподіл інших елементів. По мірі росту первинного дендриту (бориду) надлишкові метали з малим атомним радіусом збираються перед фронтом кристалізації у виді тонкого прошарку, який обмежує дифузійний обмін між боридом та матричним розплавом. В результаті міждендритний розплав, збіднений вольфрамом, починає кристалізуватися самостійно, причому вид кристалічної ґратки нових центрів кристалізації визначається електронною концентрацією міждендритної рідини. В даному випадку міждендритний розплав кристалізується у виді ОЦК₁, ОЦК₂ і ГЦК твердих розчинів з електронною концентрацією 7.04, 6,24, 8,32 відповідно.

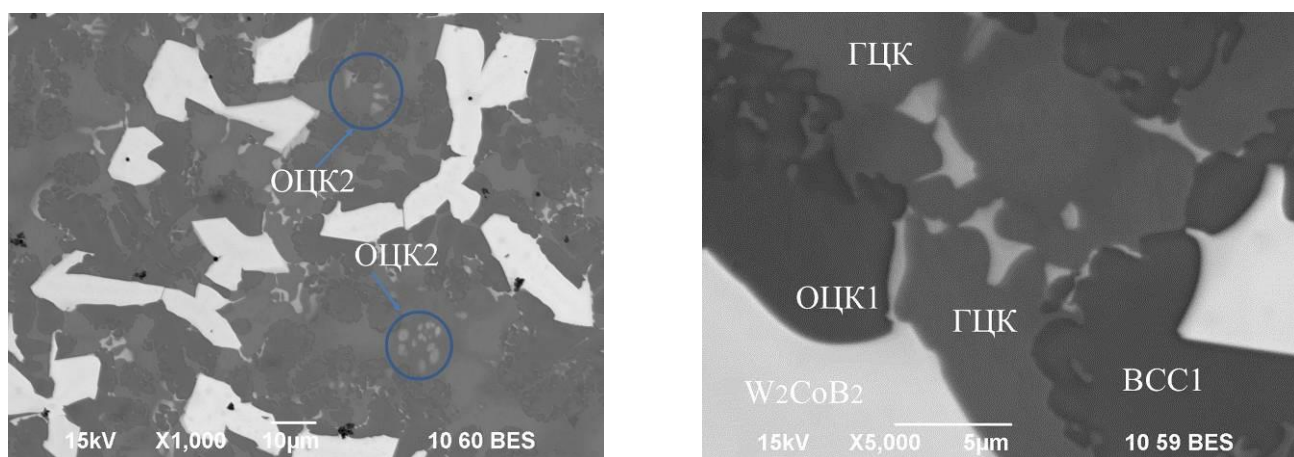


Рисунок 4.7 – СЕМ-зображення сплаву $\text{Ni}_3\text{Ti}_{0.8}\text{AlCr}_{0.5}\text{W}_{0.25}\text{FeCo}_{1.75}\text{B}_{0.6}$ в зворотньо-розсіяних електронах.

Таблиця 4.5 – Локальний хімічний склад литого ВЕСу $\text{Ni}_3\text{Ti}_{0,8}\text{AlCr}_{0,5}\text{W}_{0,25}\text{FeCo}_{1,75}\text{B}_{0,6}$ (% ат) та електронна концентрація фазових складових.

Структура	Ni	Ti	Al	Cr	W	Fe	Co	B	ВЕС, ел/ат
ГЦК	33.7	4.9	5.9	8.2	2.6	18.6	25.1	-	8,23
ОЦК ₁	31.1	12.6	21.9	4.9	1.2	8.1	18.2	-	7,04
ОЦК ₂	8,4	22,0	11,4	11,9	19,9	10,4	16,0	-	6,24
W ₂ CoB ₂	3,2	13,4	1,2	9,7	30,9	5,1	4,3	32,2	5.09

За допомогою електроіскрової різки та шліфування з отриманих злитків виготовлено електроди та нанесено електроіскрові покриття з варіюванням енергії електричних розрядів. Залежності набору маси підкладки від часу електроіскрової обробки наведено на рис. 4.8. Режим осадження з більшою енергією одиничних імпульсів (1,1 Дж) забезпечує більший масоперенос матеріалу електроду на підкладку. Отримані зразки заливалися сплавом Вуда з подальшою шліфовкою та поліровкою їх торцевої сторони. В таблиці 4.6 наведені результати визначення товщини та твердості отриманих покриттів. Зміна енергії розряду при нанесенні покриття не впливає на його твердість проте призводить до збільшення товщини нанесеного шару. В даному випадку на підкладці під покриттям (як і в покритті $\text{VNb}_2\text{TaCrMoWTi}_{0,3}\text{B}_{0,6}$) теж відбувається загартування і твердість цієї зони зростає до 3-3,5 ГПа.

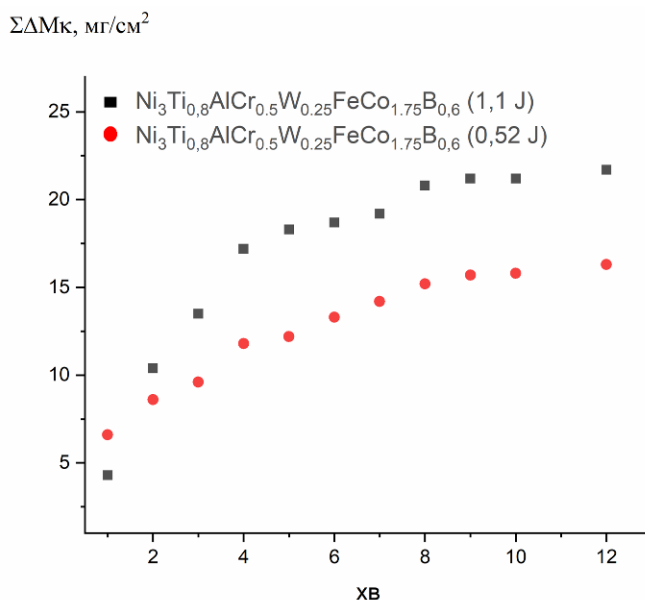


Рисунок 4.8 – Кінетичні залежності приросту маси катоду при нанесенні покриттів з сплаву $\text{Ni}_3\text{Ti}_{0,8}\text{AlCr}_{0,5}\text{W}_{0,25}\text{FeCo}_{1,75}\text{B}_{0,6}$

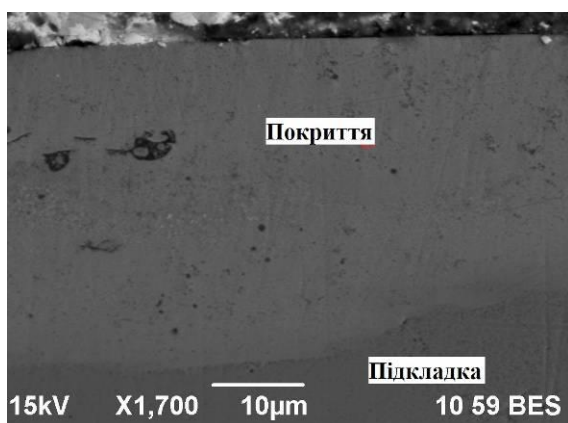
Таблиця 4.6 – Товщина отриманих покриттів та їх мікротвердість в залежності від енергії розряду

Енергія розряду, Дж	Товщина шару, мкм	Мікротвердість покриття на відстані 5 мкм від поверхні, ГПа
$\text{Ni}_3\text{Ti}_{0,8}\text{AlCr}_{0,5}\text{W}_{0,25}\text{FeCo}_{1,75}\text{B}_{0,6}$		
0,52	25-30	11
1,1	30-35	11
1,1+лазер	30-35	12

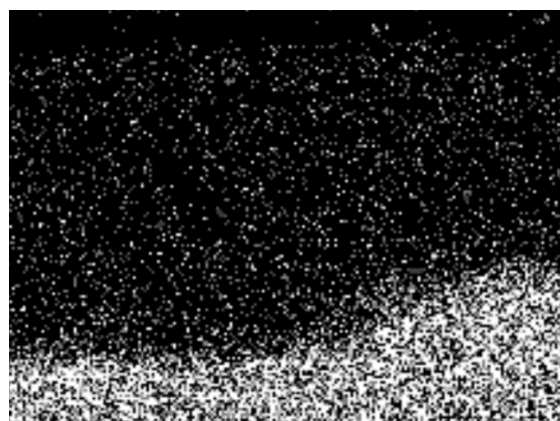
На рис. 4.9 показана мікроструктура поперечного перерізу нанесеного покриття при енергії розряду 1.1 Дж та розподіл елементів. На межі розділу покриття-підкладка не спостерігається дефектів та перехідного шару. Мікроструктура покриття представляє собою суцільний «світлий шар» з незначним включенням пор. В зв'язку з цим значний інтерес становить фазовий склад отриманих покриттів який представлено на рис. 4.10 та табл.4.7 Як видно з отриманих даних на поверхні покриттів утворюються два тверді розчини з ОЦК та ГЦК структурами та спостерігається незначна кількість бориду. Вміст

бориду в покритті значно менший ніж в електроді, тому що швидке затвердіння при електроіскровій обробці посилює захоплення розчинених речовин, пригнічує дифузійні процеси і зменшує хімічну ліквідацію. Всі ці процеси призводять до зростання розчинності елементів один в одному (утворенню твердих розчинів) і зменшення тенденції до осадження сполук у високоентропійних сплавах. Варто відмітити, що також спостерігається зменшення періодів ґраток твердих розчинів для покриття в порівнянні з періодами ґраток твердих розчинів електроду. Визначити період ґратки бориду не вдалося внаслідок того, що на дифрактограмі для нього присутній лише один дифракційний максимум.

Суттєвих змін фазовий склад покриттів зазнає після обробки лазером, значно зростає кількість ОЦК твердого розчину а дифракційних максимумів від бориду вже не спостерігається. Ці результати свідчать про те, що лазерна обробка даного високоентропійного покриття може відігравати ефективну роль у запобіганні виділенню боридної фази. Загальновідомо, що такі тверді розчини впровадження в більшості випадків значно покращають зміцнювальний ефект сплавів і також призводять до збільшення в'язкості руйнування в порівнянні з армуванням сплаву боридними фазами [195]. Наявності будь яких оксидів на дифрактограмі не було виявлено тобто даний сплав не окисляється як при нанесенні покриттів електроіскровим способом так і при обробкою лазером на повітрі.



а



б

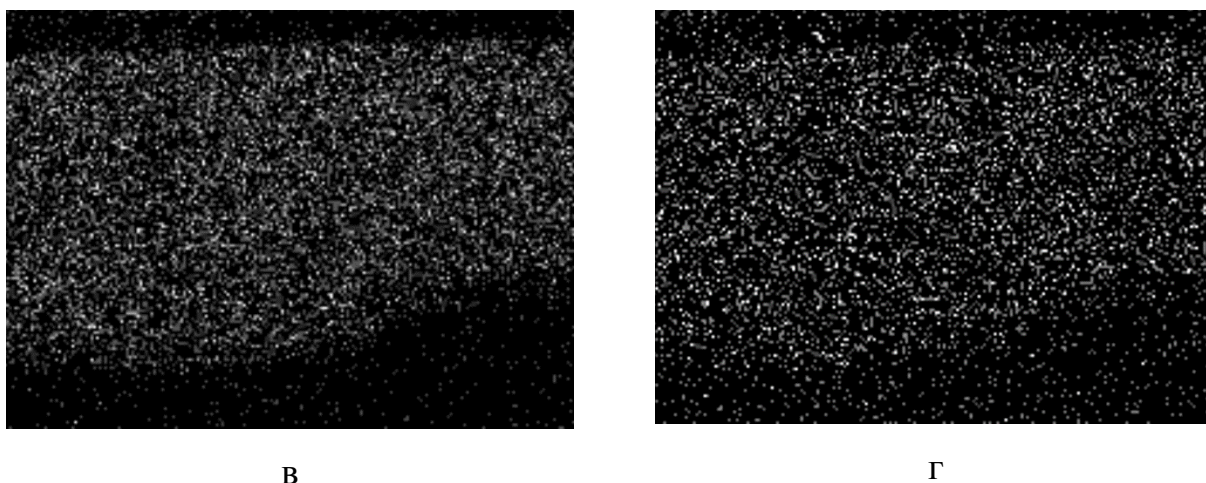


Рисунок 4.9 – Мікроструктура покриття нанесеного при енергії розрядів 1,1 Дж електродом $\text{Ni}_3\text{Ti}_{0,8}\text{AlCr}_{0,5}\text{W}_{0,25}\text{FeCo}_{1,75}\text{B}_{0,6}$, у відбитих електронах (а) та в характеристичному випромінюванні Fe-K α (б), Ni-K α (в), Cr-K α (г)

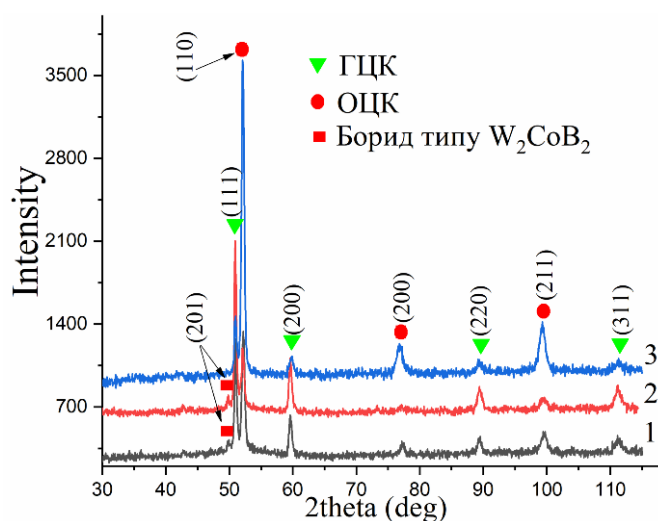


Рисунок 4.10 – Дифрактограми з поверхні покриттів $\text{Ni}_3\text{Ti}_{0,8}\text{AlCr}_{0,5}\text{W}_{0,25}\text{FeCo}_{1,75}\text{B}_{0,6}$: 1) 0,52Дж, 2) 1,1Дж, 3) 1,1Дж з подальшою обробкою лазером

Таблиця 4.7 – Фазовий склад та періоди ґраток отриманих покриттів $\text{Ni}_3\text{Ti}_{0,8}\text{AlCr}_{0,5}\text{W}_{0,25}\text{FeCo}_{1,75}\text{B}_{0,6}$.

Обробка	Фазовий склад		період, нм
	Структура	%, об.	
ЕІЛ 0,52 Дж	ГЦК	70	a=0,3590
	ОЦК	25	a=0,2870
	W_2CoB_2	5	-
ЕІЛ 1,1 Дж	ГЦК	75	a=0,3590

	ОЦК	20	a=0,2870
	W ₂ CoB ₂	5	--
ЕІЛ 1,1Дж з подальшою обробкою лазером	ГЦК	15	a=0,3593
	ОЦК	85	a=0,2873

Висновки

Методом ЕІЛ отримано покриття з високоентропійних сплавів VNb₂TaCrMoWTi_{0,3}B_{0,6} та Ni₃Ti_{0,8}AlCr_{0,5}W_{0,25}FeCo_{1,75}B_{0,6} на сталі 20. Встановлено, що покриття характеризуються високою суцільністю та низькою пористістю. На відміну від литого стану, покриття з ВЕСів є більш однорідними і не містять включень боридних фаз.

Фазовий склад литих ВЕСів та покриттів на їх основі відрізняється. Так у литому сплаві VNb₂TaCrMoWB_{0,6} встановлено наявність твердих розчинів та бориду, а в покриттях на основі цього сплаву утворюються тверді розчини, інтерметалід типу Fe₇W₆ та оксид типу TaO₂. В литому сплаві Ni₃Ti_{0,8}AlCr_{0,5}W_{0,25}FeCo_{1,75}B_{0,6} зафіксована наявність двох ОЦК одного ГЦК твердих розчинів, а також борид у покриттях же другого ОЦК твердого розчину не спостерігається. Лазерна обробка покриттів Ni₃Ti_{0,8}AlCr_{0,5}W_{0,25}FeCo_{1,75}B_{0,6} повністю подавляє утворення боридів і на отриманій дифрактограмі спостерігаються тільки тверді розчини.

Збільшення енергії розряду не впливає на твердість отриманих покриттів. Лазерна обробка отриманих покриттів призводить до незначного зростання твердості (на 1-2 ГПа).

При нанесенні ЕІЛ покриттів VNb₂TaCrMoWB_{0,6} без захисної атмосфери утворюється оксид типу TaO₂, кількість якого зростає при лазерній обробці на повітрі. Тобто для отримання покриттів з сплаву VNb₂TaCrMoWB_{0,6} які б не містили оксидних фаз потрібне використання захисної атмосфери як при нанесенні покриття так і при лазерній обробці. На відміну від нього сплав Ni₃Ti_{0,8}AlCr_{0,5}W_{0,25}FeCo_{1,75}B_{0,6} не містить елементів що активно взаємодіють з киснем і не окисляється як при нанесенні так і при лазерній обробці.

5 МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ РОЗПОВСЮДЖЕННЯ ТЕПЛА В СТАЛЬНІЙ ДЕТАЛІ ПІД ЧАС ПОВЕРХНЕВОЇ МОДИФІКАЦІЇ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ЛЕГУВАННЯ

5.1 Постановка проблеми

Існує багато методів модифікації поверхні із покращеними механічними характеристиками, наприклад, гальванопластика, магнетронне напилення або плазмове напилення. Дуже тонкі шари можуть бути виготовлені шляхом осадження з парової фази. Деякі з цих методів є дорогими, і їх слід використовувати лише для унікальних застосувань, де висока вартість виправдана. Бувають випадки, коли вищевказані способи не підходять для досягнення бажаних характеристик.

На сьогодні, значного розвитку набули методи, що засновані на використанні концентрованих потоків енергії та речовини. Перспективним методом модифікації поверхні є електроіскрове легування (ЕІЛ). ЕІЛ – це процес, який може застосовуватися для модифікації робочих поверхонь при утворенні зносостійких та антикорозійних покриттів для покращення та продовження терміну служби деталей та інструмента, а також для відновлення розмірів деталей. У процесі нанесення покриття тривалість електричних імпульсів триває від кількох мікросекунд до мілісекунд, за цей час матеріал електрода осаджується на поверхні катода (оброблюваної деталі) і створюється захисний шар. Низька енергоємність процесу та здатність до формування міцного з'єднання покриття-основа є одними із значних переваг ЕІЛ. На даний час опублікована достатня кількість робіт, присвячених експериментальному дослідженню модифікованих поверхонь методом ЕІЛ [196-198]. Однак не створено математичної моделі електроіскрового легування, яка б дозволяла прогнозувати властивості отриманих покриттів. Це відбувається через складність математичного опису процесу ЕІЛ і його багатопараметричності.

Ряд дослідників показали, що ефективним методом оцінки традиційного процесу ЕІЛ є використання теплових моделей, які визначають кількість осадженого матеріалу протягом одного імпульсу [199-200].

Для того, щоб визначити товщину покриття, що наноситься необхідно припустити, що вся енергія, яка надходить до анода (електрода), під час встановленого процесу електроіскрового легування, витрачається на його часткове розплавлення і переноситься на катод. Причому тепло, що виділяється, передається крім катоду через переміщуваний матеріал і в навколишнє середовище. Теплообмін із навколишнім середовищем відбувається за допомогою повітря. Повітря є поганим провідником тепла. Багато авторів вважають [201.], що при використанні деяких матеріалів можлива поява обмеження товщини покриття, що формується на катоді, навіть при використанні найбільш комфортних режимів з позиції якісних показників і продуктивності процесу. Дане обмеження товщини відбувається через недостатню обізнаність у практичному використанні ЕІЛ. Тому актуальною є розробка моделі впливу теплових процесів на формування покриття методом електроіскрового легування та визначення найбільшої потужності генератора шляхом встановлення зв'язків з кількістю теплових процесів на поверхні виробу, які прямопропорційно залежать від цієї потужності, та формується найміцніше покриття для електроду заданого діаметра.

5.2 Аналіз результатів останніх досліджень і публікацій

Широко відомий напрямок технологічної теплофізики Рикаліна Н.М., заснований на теорії теплопровідності методу джерел теплоти [202]. Щодо теплопровідності твердих тіл найбільш універсальною функцією Гріна є розв'язок Кельвіна – фундаментальний розв'язок рівняння теплопровідності, що описує розподіл температури в необмеженому твердому тілі, що відбувається після виділення кінцевої кількості теплоти у вигляді миттєвого точкового джерела. Також було сформульовано основні положення теореми про розщеплення просторового процесу теплопровідності на ортогональні

складові, що дозволило отримувати функцію Гріна для обмежених тіл із досить складними умовами теплообміну на граничних поверхнях [203]. Теорія розщеплення полягає в тому, що процес теплопровідності в тілі, що описується лінійним диференціальним рівнянням, розщеплюється на незалежні ортогональні складові за наступних умов:

- а) тіло сприймається як ортогональний перетин простіших тіл;
- б) диференціальний оператор є сумою незалежних операторів, що описують процеси в тілах перетину;
- в) крайові умови – незалежні умови для відповідних складових процесів;
- г) інтенсивність джерела теплоти виражається добутком ортогональних складових.

Після дотримання цих умов розв'язок диференціального рівняння може бути представлений добутком розв'язків рівнянь, що описують відповідні складові процеси [204].

5.3 Математична модель

Опишемо математичну модель процесу розповсюдження тепла у виробі за допомогою оператора Лапласа:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \Delta(T) \quad (5.1)$$

де T – температура точки на даний момент часу,

x, y, z – координати точок $x \in R, y \in R, z \in R$,

t – час.

α – коефіцієнт температуропровідності через незначне відхилення температури підкладки від температури плавлення.

За початок відліку вважатимемо температуру навколишнього середовища.

Граничні умови:

Умова руху джерела тепла поверхнею підкладки

$$\lambda \frac{\partial \theta}{\partial y} = q_1 + q_3,$$

Температура верхньої межі

$$\theta = T_{mel} \quad (5.2)$$

$$q_2 = \frac{W}{S_e} \cdot K_2 \quad (5.3)$$

$$q_3 = L_{fe} \cdot m_e \quad (5.4)$$

$$K_2 = 1 - \frac{2}{p+1} \quad (5.5)$$

$$p = \sqrt{\frac{\Lambda_e C_e \rho_e}{\Lambda C P}} \quad (5.6)$$

де W – потужність генератора;

S_e - площа перерізу електрода;

L_{fe} - прихована теплота плавлення матеріалу електрода;

m_e - маса наплавленого в одиницю часу матеріалу електрода;

$\Lambda_e, C_e, \rho_e, \Lambda, C, P$ - коефіцієнти теплопровідності, теплоємності та щільності відповідно електрода і виробу.

Гранична умова першого роду.

$$\theta(x, y, z, \tau) = 0, \quad \tau = 0.$$

Дані граничні умови дають можливість переходу від обмежених розмірів тіла до необмежених. Рівняння миттєвого джерела тепла [203, 205]:

$$\theta(x, y, z) = \frac{Q}{4\pi\lambda R} e^{-R/2\omega} \quad (5.7)$$

де λ, ω – є коефіцієнтами теплопровідності та температуропровідності твердих тіл,

$$R = \sqrt{(x_0 - x)^2 + (y_0 - y)^2 + (z_0 - z)^2},$$

x_0, y_0, z_0 - координати джерела.

Рівняння (5.7) може бути розв'язане за допомогою теореми про розщеплення.

Алгоритми розщеплення

Це досить загальний алгоритм, який вирішує наступне завдання: є деяку кінцеву множину S і ми хочемо розділити її на дві підмножини A і B , які мають деякі властивості, або ж довести, що потрібним способом множину S розділити не можна. Робиться це наступним чином: розглядаються і на кожному кроці підтримуються три підмножини A, B, C , що не перетинаються, які повністю покривають множину S , де C – це підмножина тих елементів, які ми ще не розподілили між A і B . Спочатку $C=S$, а A і B порожні. На кожній ітерації в підмножині C довільно вибирається елемент a , який можна помістити або в підмножину A , або в B . Насправді, ми робимо і те, і інше, а потім рекурсивно обробляємо обидва можливі варіанти.

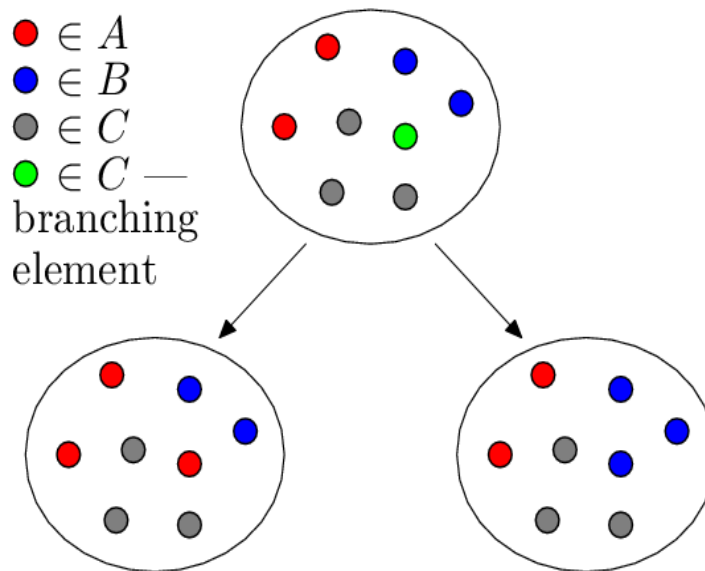


Рисунок 5.1 – Схема алгоритму розщеплення

У результаті виходить дерево розщеплення, на гілках якого знаходяться всілякі поділи множини S на A і B , а підмножина C порожня (рис. 5.1). Тепер нам потрібно просто для всіх гілок перевірити виконання властивостей, що нас цікавлять.

Список відсікань:

1. Якщо частково побудовані A і B не підходять – повернення назад.
2. Переміщення елемента S в A або B може спричинити переміщення інших елементів S в A або B .
3. Грамотний вибір елемента a з S на кожному кроці може суттєво скоротити розмір дерева перебору.

Із застосуванням відсікань розмір дерева сильно скорочується, кількість гілок помітно зменшується, іноді до 0 (це означає, що розділити S на A і B потрібним чином не можна). Хоча складність алгоритму все одно залишається експоненційною у найгіршому випадку.

Загальний алгоритм розщеплення та всі запропоновані відсікання зручно пояснити на прикладі класичного DPLL-алгоритму.

Алгоритм Девіса–Патнема–Логемана–Лавленда (DPLL) розробили 1962 році для визначення здійсненності булевих формул, записаних у кон'юнктивній нормальній формі, тобто для розв'язання задачі SAT. Алгоритм виявився

настільки ефективним, що вже через 50 років став основою більшості ефективних розв'язків SAT.

У булевій формулі поділяють всі змінні, що входять до неї, на дві множини A і B , де A – підмножина всіх змінних зі значенням true, а B – підмножина всіх змінних зі значенням false. На кожному кроці певним чином вибирається змінна, якій ще не надано значення (вільне) і присвоюється значення true (ця змінна заноситься в підмножину A). Після цього розв'язується отриманий спрощений вираз. Якщо це виконується, то й вихідна формула виконується. Інакше – обраної змінної надається значення false (вона заноситься до B) і задача розв'язується для нової спрощеної формули. Якщо це виконано, то й вихідна формула виконується. Інакше – вихідна формула не виконується. Після кожного присвоєння формула додатково спрощується за допомогою наступних двох правил:

1. Розповсюдження змінної (unit propagation). Якщо в будь-якій диз'юнкції залишилася рівно одна змінна, то їй необхідно привласнити таке значення, щоб диз'юнкція в результаті стала істинною (перемістити в A або B в залежності від того, є заперечення чи ні).

2. Виняток «чистих» змінних (pure literal elimination). Якщо якась змінна входить у формулу тільки з запереченнями, або завжди без заперечень, вона називається чистою. Цій змінній можна надати таке значення, що всі її входження матимуть значення true, що зменшить кількість вільних змінних.

Дані два правила слід застосовувати доти, доки вони застосовуються: зазвичай після першого присвоєння слідує цілий каскад спрощень, що добре зменшує кількість вільних змінних.

Якщо після спрощення ми отримали порожню диз'юнкцію (всі її прості кон'юнкції хибні) – поточна формула неможлива і слід повернутися назад. Якщо ж вільних змінних не залишилося, то формула працює і роботу алгоритму можна закінчити. Також закінчити роботу алгоритму можна, якщо диз'юнкція не залишилася – невикористані вільні змінні можна призначити довільним чином.

```

bool DPLL( eq F, set A, set B, set C )
{
    while(1)
    {
        // перевірка на допустимість
        if (F is empty)
        {
            // формула допустима!
            write A, B, C;
            return true;
        }
        if (F contains an empty clause) return false; // формула не допустима
        // упрощення
        bool flag = false;
        if (unit_propagation(&F, &A, &B, &C)) flag = true;
        if (pure_literal_elimination(&F, &A, &B, &C)) flag = true;
        if (!flag) break; // упрощень не произошло
    }
    // ветвление
    x = choose_literal(F, C);
    if (DPLL(F  $\wedge$  (x), A $\wedge$ x, B, C $\wedge$ x)) return true;
    if (DPLL(F  $\wedge$  ( $\neg$ x), A, B $\wedge$ x, C $\wedge$ x)) return true;
    return false;
}

```

Рисунок 5.2 – C-подібний псевдокод

Символом `&` показано, що у функції `unit_propagation` і `pure_literal_elimination` змінні F , A , B і C передаються за посилання, тобто вони можуть змінюватися всередині.

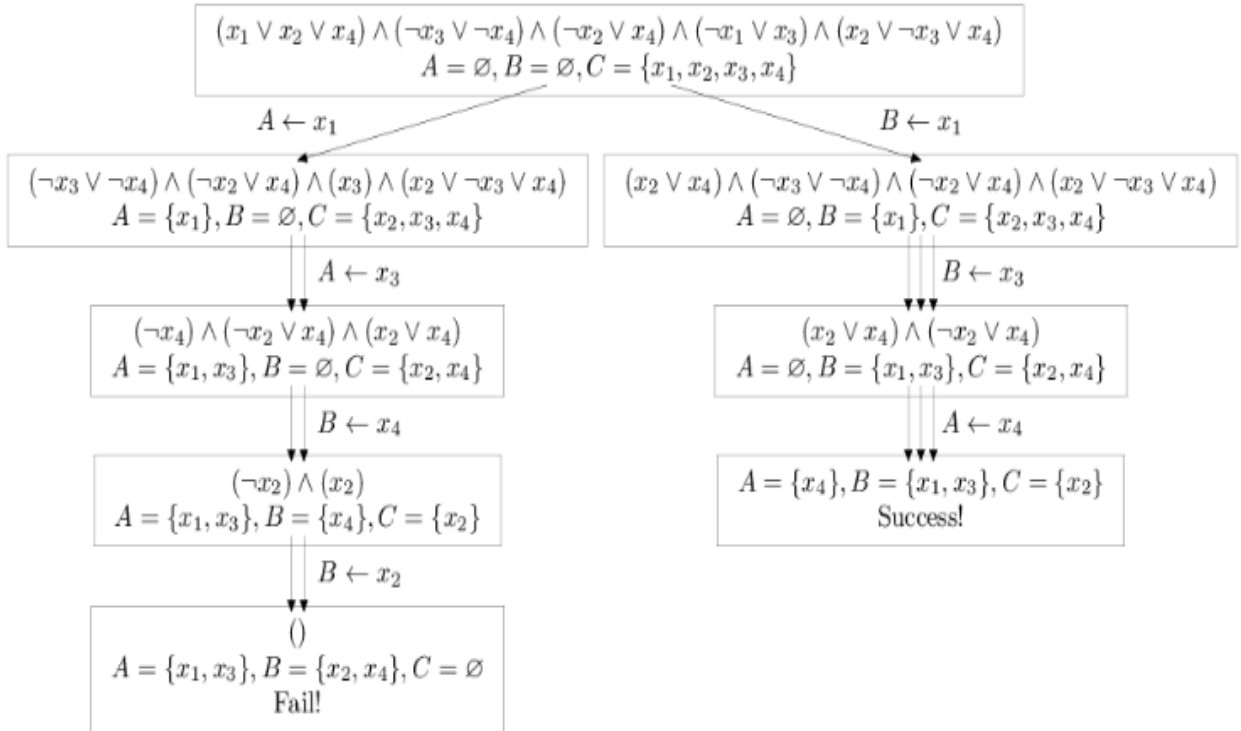
Якщо щось змінилося, ці функції повертають `true`. При рекурсивному спуску, навпаки, створюються копії об'єктів. Значок \wedge виключає об'єкт з множини, якщо він є або додає, якщо його немає.

Розглянемо наступну формулу і з її прикладі подивимося як працює DPLL-алгоритм:

$$(x_1 \vee x_2 \vee x_4) \wedge (\neg x_3 \vee \neg x_4) \wedge (\neg x_2 \vee x_4) \wedge (\neg x_1 \vee x_3) \wedge (x_2 \vee \neg x_3 \vee x_4)$$

$$A = \emptyset, B = \emptyset, C = \{x_1, x_2, x_3, x_4\}$$

Дерево обходу:



Розглянемо роботу цього алгоритму на прикладі моделі процесу розповсюдження тепла у виробі.

Як відомо, для однорідного ізотропного твердого тіла, у якого теплофізичні властивості не залежать від температури, рівняння теплопровідності має вигляд співвідношення (5.1):

$$cp \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \Delta(T)$$

де cp – об'ємна теплоємність, Дж/м³°С;

λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/м°С.

Якщо теплова потужність джерела гранично зосереджена в точці $(0,0,0)$ і часі, то рівняння теплопровідності з таким миттєвим точковим джерелом описується співвідношенням (5.1)

за граничних умов:

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = 0, x = \pm\infty; \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = 0, y = \pm\infty;$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = 0, z = \pm\infty; \quad \theta = 0, t = 0;$$

де $\delta(x)\delta(y)\delta(z)\delta(t)$ – дельта-функція Дірака.

Відповідно до теореми про розщеплення, процес теплопровідності в тілі, що описується лінійним диференціальним рівнянням, розщеплюється на незалежні ортогональні складові за таких умов:

- 1) тіло є результатом ортогонального перетину більш простих тіл;
- 2) диференціальний оператор у лінійному рівнянні, що описує процес у тілі, розпадається на суму незалежних операторів, які представляють відповідні процеси в тілах, що перетинаються;
- 3) крайові умови для просторового процесу розпадаються на незалежні умови для відповідних складових;
- 4) процес заданий джерелом теплоти, інтенсивність якого виражається добутком ортогональних складових.

Якщо цих умов дотримано, то розв'язання диференціального рівняння для просторового процесу може бути представлено добутком розв'язків рівнянь, що описують відповідні складові процеси.

Процес у необмеженому тілі з миттєвим точковим джерелом тепла. Як відомо, для однорядного ізотропного твердого тіла, у якого теплофізичні властивості не залежать від температури, рівняння теплопровідності має вигляд співвідношення (5.1).

Для розв'язання рівняння (5.8) застосована теорема про розщеплення, оскільки:

а) однорідне ізотропне тверде тіло можна подати перетином необмежених тіл за трьома просторовими координатами;

б) диференціальний оператор у рівнянні (5.8) розпадається на три лінійних оператори

в) початкові та граничні умови тут розпадаються на незалежні умови;

г) потужність миттєвого точкового джерела у вигляді добутку δ -функцій Дірака визначається лінійними процесами теплопровідності в необмеженому тілі з миттєвими плоскими джерелами одиничної потужності ($q = 1$) $\delta(x)\delta(y)$, $\delta(y)\delta(z)$, $\delta(x)\delta(z)$.

$$A_1 = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, A_2 = \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}, A_3 = \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}.$$

Температури в необмеженому ізотропному твердому тілі з початковою температурою, що дорівнює нулю, викликані дією в момент часу $t = 0$ одиничних плоских джерел у трьох взаємно перпендикулярних площинах, розраховуються за формулами (5.1):

$$\theta(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} e^{-\frac{x^2}{4\alpha t}},$$

$$\theta(y,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} e^{-\frac{y^2}{4\alpha t}},$$

$$\theta(z,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} e^{-\frac{z^2}{4\alpha t}},$$

де α - коефіцієнт температуропровідності, прийнятий для простоти зображення процесу рівним за трьома координатами, $\text{м}^2/\text{с}$. Відповідно до теореми про розщеплення, температуру в необмеженому ізотропному тілі з миттєвим точковим джерелом, що діє в точці $x = y = z = 0$, отримаємо як добуток співвідношень (5.8), вважаючи

$$\frac{q}{cp} \neq 1:$$

$$\theta(x, y, z, t) = \frac{q}{cp(4\pi\alpha t)^{3/2}} e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{4\alpha t}}.$$

Таким чином, застосування теореми про розщеплення Н.М. Рикаліна дозволяє отримати розв'язання диференціального рівняння теплопровідності від дії у твердому тілі миттєвого точкового джерела, яке повністю відповідає відомому рішенню Кельвіна.

```
#pragma comment(linker, "/STACK:64000000")
#include <iostream>
#include <bitset>
#include <time.h>
#include <memory.h>

using name spaces td;

#define N 178
#define K 5

#define BSET bitset< N >

booldfs( BSET & A, BSET & B )
{
    int i = choice( A, B );
    if (i<0)
    {
        for (int a=0; a<N; a++)
            if (A[a] cout<< "A";
                else if (B[a] cout<< "B";
                    else cout<< "?";
            cout<< "\n";
            return true;
        }

    A[i] = true;
    if (check(A, B))
    {
        BSET A1 = A, B1 = B;
```



```

        if (reduce( A1, B1 ))
            if (dfs( A1, B1 ))
                return true;
    }
    A[i] = false;

    B[i] = true;
    if (check( A, B ))
    {
        BSET A1 = A, B1 = B;
        if (reduce( A1, B1 ))
            if (dfs( A1, B1 ))
                return true;
    }
    B[i] = false;

    return false;
}

intmain()
{
    freopen("input.txt","r",stdin);
    freopen("output.txt","w",stdout);

    BSET A, B;
    if (!dfs( A, B )) cout<< "No counterexamples\n";
    cout<< "n=" << N << " k=" << K << "\n";
    cout<< "time=" <<clock() << "\n";

    return 0;
}

```

5.4 Результати досліджень

Відповідно до теореми про розщеплення, температуру в необмеженому ізотропному тілі з миттєвим точковим джерелом, що діє в точці $x = y = z = 0$, отримаємо як добуток співвідношень (5.2),

$$\theta(x, y, z) = \frac{Q}{4\pi\lambda\sqrt{(x_0 - x)^2 + (y_0 - y)^2 + (z_0 - z)^2}} \cdot e^{-\left(\sqrt{(x_0 - x)^2 + (y_0 - y)^2 + (z_0 - z)^2}\right)/2\omega} \quad (5.9)$$

З метою одержання покриття з міцним з'єднанням матеріалу катода і анода (виробом) необхідно, щоб температура поверхні катода і температура плавлення були співрозмірними.

Оскільки тепловиділення відбувається з джерела (електрода), яке має круглу форму, то необхідно враховувати його діаметр D та зміщення від початкового місця a .

Тоді рівняння (5.7) набуде вигляду

$$\theta = \frac{Q}{2\pi\lambda} \cdot F(v) \quad (5.10)$$

де v - швидкості руху джерела.

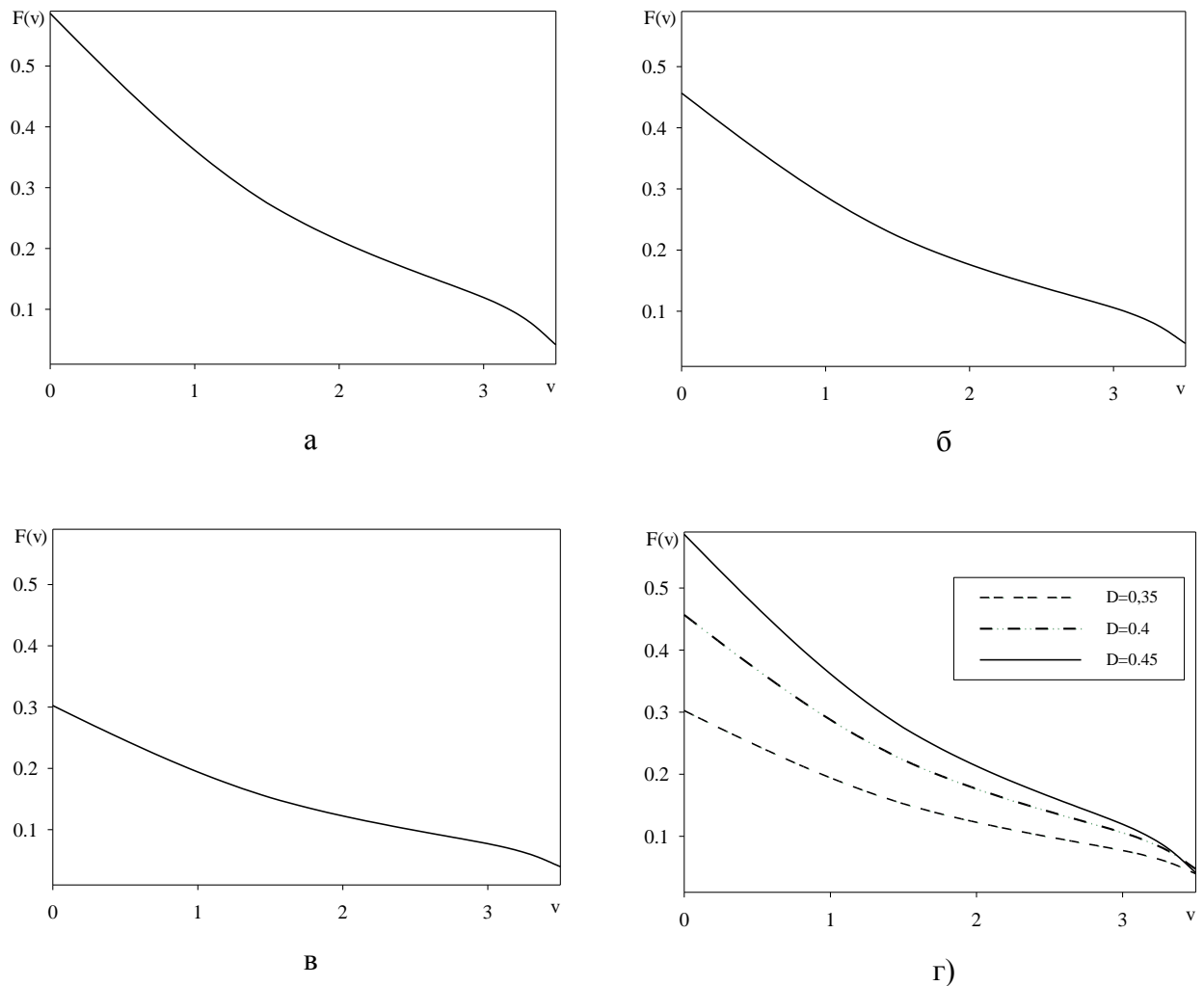


Рисунок 5.3 – Залежність температури від швидкості руху джерела:

а) $D=0,45$; б) $D =0,4$; в) $D =0,35$; г) загальна картина залежності $F(v)$.

Оскільки температура поверхні нанесення покриття залежить від швидкості руху джерела (електрода), то наглядне бачення цього відкриває можливість керування процесом ЕІЛ.

Отже поблизу початкової швидкості джерела і її незначного підвищення спостерігається найбільша температура з'єднання катоду і аноду.

Також важливо відмітити, що швидкість джерела майже не впливає на підвищення температури поверхні при значеннях близьких до 4 см/с. Тому для отримання найміцнішого покриття, необхідно, щоб швидкість джерела знаходилась у межах 0,5 - 1,5 см/с.

При розрахунку оптимального режиму нанесення покриттів необхідно вибрати найбільшу швидкість руху джерела. Для системи оптимізації найпринятнішим критерієм є вираз ($v = \max$).

З урахуванням випаровування матеріалів у навколишнє середовище (3-5%) рівняння інтенсивності теплового потоку перенесеної енергії матиме вигляд:

$$q_2 = \eta p \frac{W}{S_e} = m_e L_{fe} \quad (5.11)$$

За формулою (5.11) визначається швидкість розплавлення (нанесення) матеріалу легуючого електрода.

Тоді (5.11) з урахуванням (5.3) набуде вигляду:

$$\eta p \frac{4W}{\pi d^2} = \rho h d v L_{fe} . \quad (5.12)$$

Отже

$$W = \frac{\pi \rho L_{fe} d^3}{4 \eta p} h v . \quad (5.13)$$

Також важливо врахувати в цьому процесі обмеження «знизу» – лінія рівних температур $T_{min} = T_{mel}$ та обмеження «зверху» – необхідна товщина покриття.

За цим співвідношенням встановлюється залежність між товщиною покриття, швидкістю руху анода і потужністю генератора імпульсів в конкретних умовах. Відповідно до (5.13) побудовано графіки залежностей між швидкістю руху анода та потужністю генератора при заданих значеннях діаметру електроду.

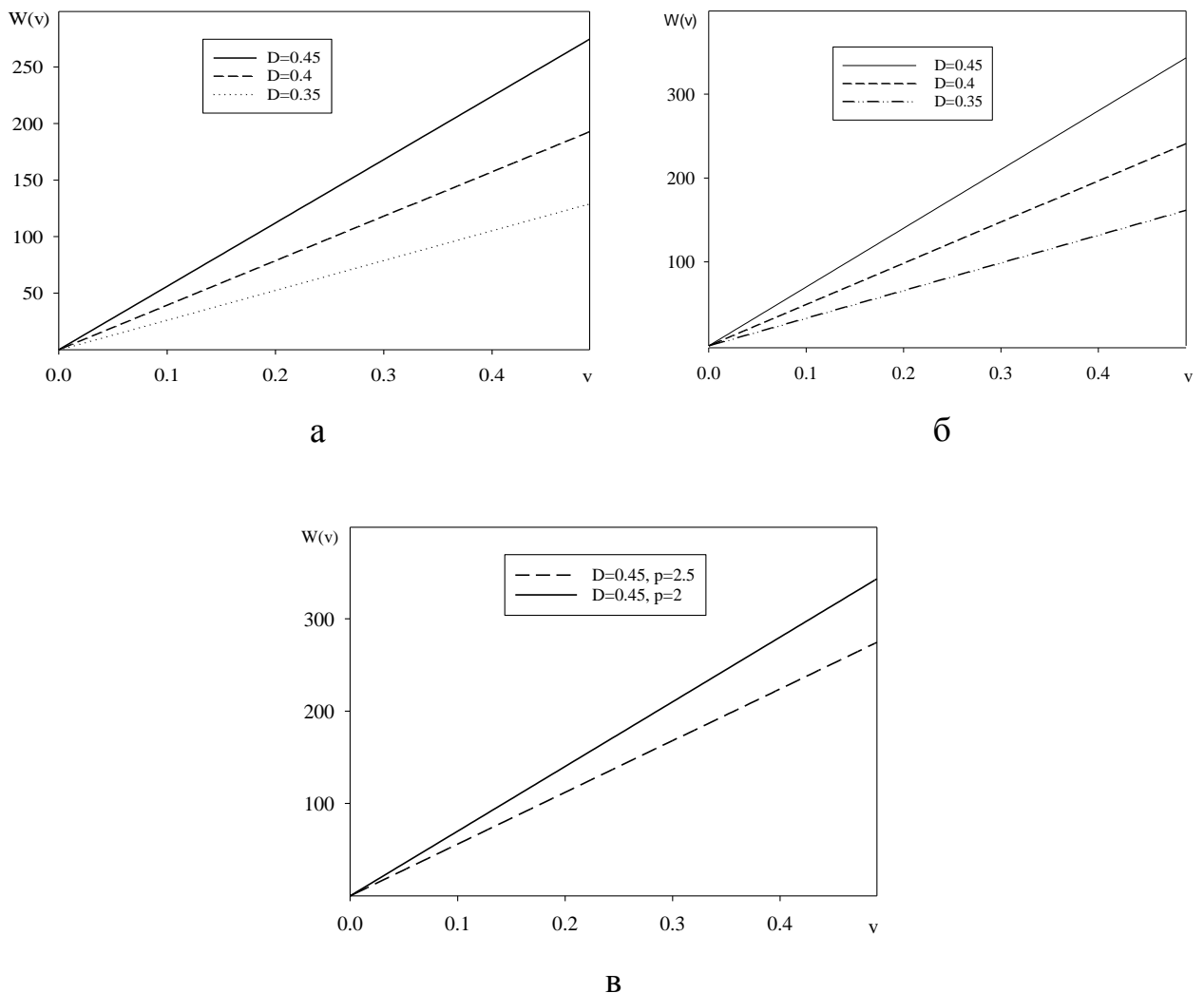


Рисунок 5.4 – Залежність швидкості руху аноду від потужності генератора, якщо: а – $D=0.45, 0.4, 0.35, p=2.5, h=20$; б – $D=0.45, 0.4, 0.35, p=2, h=20$; в – $D=0.45, p=2, p=2.5, h=20$

Отже, можна зробити висновок з рисунку 5.4, що чим більший діаметр електрода, тим вища потужність генератора необхідна для підвищення швидкості аноду і створення міцного покриття матеріалу. А от залежність від параметру p , що визначається за формулою (5.6), обернено пропорційна, чим більше його значення, тим менша потужність генератора необхідна незалежно від діаметру електроду. Для формування покриття з високою адгезією до основи рекомендовано застосовувати анод (легуючий електрод) діаметром 0,4-0,45 мм зі швидкістю переміщення 0.4 - 0.5 см/с.

Тому це і буде найоптимальнішою швидкістю анода за максимальної потужності генератора при найбільшій товщині покриття 20 мкм, що сприяє утворенню найбільш міцного покриття матеріалу при ЕІЛ.

5.5 Висновки

1. Проаналізовані параметри, що впливають на якість модифікованої поверхні, що є унікальними для процесу ЕІЛ. Це параметри електроду, підкладки, середовища та електричні характеристики. Зміна будь-який із цих параметрів призведе до зміни властивостей і якості модифікованої поверхні.

2. З метою усунення відшаровування під час технології нанесення покриття методом електроіскрового легування важливо враховувати кількість теплових процесів на поверхні виробу, які прямопропорційно залежать від потужності генератора. Відповідно проведений математичний аналіз впливу теплових процесів на формування покриття.

3. Запропонована математична модель процесу розповсюдження тепла в сталій деталі під час поверхневої модифікації методом електроіскрового легування. Дана модель дає можливість визначити кількість теплових процесів на поверхні виробу для зміцнення з'єднання катоду і аноду.

4. Наведено правило застосування теореми про розщеплення.

5. Температура поверхні зміцнюваної деталі залежить від теплофізичних характеристик анода та катода, діаметру електроду, а також від швидкістю переміщення легуючого електроду.

6. Чим більший діаметр електрода, тим більша температура з'єднання катода і анода.

7. Для отримання найбільш міцного покриття необхідно використати електрод найбільшого діаметру у поєднанні із низькою швидкістю джерела.

8. Розглянуті особливості застосування електроіскрового легування з метою забезпечення необхідної якості поверхні. Проаналізовані параметри, що впливають на якість модифікованої поверхні, що є унікальними для процесу ЕІЛ. Це параметри електрода, підкладки, середовища та електричні характеристики. Зміна будь-який із цих параметрів призведе до зміни властивостей і якості модифікованої поверхні.

9. З метою усунення відшаровування під час технології нанесення покриття методом електроіскрового легування важливо враховувати кількість теплових процесів на поверхні виробу, які прямопропорційно залежать від потужності генератора. Відповідно проведений математичний аналіз впливу теплових процесів на формування покриття.

10. Оптимізація процесу нанесення зносостійкого покриття спирається на обмеження «знизу» - лінії рівних температур, та обмеженні «зверху» - товщині покриття.

11. Математичний аналіз показав, що для електродів різних діаметрів необхідно підібрати відповідний режим генератора.

12. Найоптимальніша швидкість анода 0,4 - 0,5 см/с за максимальної потужності генератора при найбільшій товщині покриття 20 мкм сприяє утворенню найбільш міцного покриття матеріалу при ЕІЛ.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У звіті представлені нові науково обґрунтовані теоретичні та експериментальні результати, які узагальнюють і забезпечують вирішення актуальної науково-технічної проблеми – підвищення довговічності деталей машин шляхом керування структурою та властивостями сталей за рахунок ноноструктурування методом електроіскрового легування. В результаті виконаної роботи отримані наступні основні результати:

1. Аналіз літературних публікацій, патентів, присвячений виявленню тенденцій підвищення зносостійкості та корозійної стійкості матеріалів показав, що ефективним та економічним способом підвищення довговічності деталей є створення на робочих поверхнях міцних, довговічних та корозійностійких шарів. Вид та оптимальна товщина шару, а також глибина проникнення залежать від режимів роботи та призначення деталей та варіюються від часток мікрометра до кількох міліметрів.

2. Метод електроіскрового легування (ЕІЛ), який відрізняється енергоємністю, екологічною чистотою та рядом інших переваг, дозволяє отримувати поверхневі структури з унікальними фізико-механічними та трибологічними властивостями на нанорівні.

3. Представлені результати структуро- і фазоутворення азотованих, цементованих та нітроцементованих шарів, отриманих методом ЕІЛ із застосуванням спеціального технологічного середовища (СТС), що містить азотисто-вуглецеві компоненти. На сталях 20 і 40 показано, що попереднє ЕІЛ алюмінієм збільшує товщину, мікротвердість і суцільність «білого шару». З підвищенням енергії розряду збільшуються товщина, мікротвердість і суцільність «білого шару», а також величина шорсткості поверхні. Аналіз фазового складу свідчить про те, що наявність алюмінієвого підшару призводить до утворення алюмінійвмісних фаз, які призводить до значного збільшення твердості, товщини та якості поверхневих шарів. Крім того, подрібнення мікроструктури поверхневого шару вносить вклад у підвищення

поверхневої твердості. До практичного застосування рекомендуються параметри енергії розряду в діапазоні 0,13-3,40 Дж при азотуванні та нітроцементації, і 0,13-4,60 Дж при цементації.

4. Досліджений вплив нанотрубок різних типів (ARKEMA, САВОТ, Tuball Ocsial), що містяться в СТС, на структуру та твердість покриттів. Металографічним аналізом, проведеним за допомогою оптичного та електронного мікроскопів встановлено, мікроструктури покриттів після ЕІЛ складаються з 3-х зон: верхній «білий» шар, дифузійна зона і основний метал. Крім того в покриттях на армко залізі, отриманих ЕІЛ молібденовим електродом, наявні включення розміром до 90-130 нм, причому наночастинки мають відмінний хімічний склад від покриття, про що свідчить зображення мікроструктури в обернено-відбитих електронах (BED), і рівномірно розподілені в покритті.

5. На якісні параметри покриття впливають енергетичні режими легування. Підвищення енергії розряду до 0,52 Дж сприяє збільшенню товщини шару, його твердості та суцільності. Однак найефективніше впливає склад СТС і масовий вміст нанотрубок. Так, вміст нанотрубок Tuball Ocsial у кількості 0.01 % в СТС сприяє збільшенню суцільності, товщини та твердості з 446 до 1438 HV. Подальше підвищення вмісту наночасток до 0,6% не надає ефекту у забезпеченні показників якості покриттів, достатня суцільність не забезпечується. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу свідчать про те, що вміст вуглецю в покриттях, отриманих на одному режимі ЕІЛ, але із СТС і без СТС, що містить нанотрубки, залишається без змін, дифузійна зона молібдену складає 12-14 мкм. Додаток нанотрубок до СТС сприяє отриманню рівномірного за хімічним складом і суцільного покриття.

6. Методом ЕІЛ отримано покриття з високоентропійних сплавів $\text{VNb}_2\text{TaCrMoWTi}_{0.3}\text{V}_{0.6}$ та $\text{Ni}_3\text{Ti}_{0.8}\text{AlCr}_{0.5}\text{W}_{0.25}\text{FeCo}_{1.75}\text{V}_{0.6}$ на сталі 20, що мають нанорозмірну модульовану структуру. Встановлено, що покриття характеризуються високою суцільністю та низькою пористістю. Фазовий склад литих ВЕСів та покриттів на їх основі відрізняється. Так у литому сплаві

$\text{VNb}_2\text{TaCrMoWB}_{0,6}$ встановлено наявність твердих розчинів та бориду, а в покриттях на основі цього сплаву утворюються тверді розчини, інтерметалід типу Fe_7W_6 та оксид типу TaO_2 . В литому сплаві $\text{Ni}_3\text{Ti}_{0,8}\text{AlCr}_{0,5}\text{W}_{0,25}\text{FeCo}_{1,75}\text{B}_{0,6}$ зафіксована наявність двох ОЦК одного ГЦК твердих розчинів, а також борид у покриттях же другого ОЦК твердого розчину не спостерігається. Лазерна обробка покриттів $\text{Ni}_3\text{Ti}_{0,8}\text{AlCr}_{0,5}\text{W}_{0,25}\text{FeCo}_{1,75}\text{B}_{0,6}$ повністю подавлює утворення боридів і на отриманій дифрактограмі спостерігаються тільки тверді розчини.

7. При нанесенні ЕІЛ покриттів $\text{VNb}_2\text{TaCrMoWB}_{0,6}$ без захисної атмосфери утворюється оксид типу TaO_2 , кількість якого зростає при лазерній обробці на повітрі. Тобто для отримання покриттів з сплаву $\text{VNb}_2\text{TaCrMoWB}_{0,6}$ які б не містили оксидних фаз потрібне використання захисної атмосфери як при нанесенні покриття так і при лазерній обробці. На відміну від нього сплав $\text{Ni}_3\text{Ti}_{0,8}\text{AlCr}_{0,5}\text{W}_{0,25}\text{FeCo}_{1,75}\text{B}_{0,6}$ не містить елементів що активно взаємодіють з киснем і не окисляється як при нанесенні так і при лазерній обробці.

8. Запропонована математична модель процесу розповсюдження тепла в сталій деталі під час поверхневої модифікації методом електроіскрового легування. Дана модель дає можливість визначити кількість теплових процесів на поверхні виробу для зміцнення з'єднання катода і аноду. Наведено правило застосування теореми про розщеплення. Температура поверхні зміцнюваної деталі залежить від теплофізичних характеристик анода та катода, діаметру електрода, а також від швидкості переміщення легуючого електрода. Показано, що чим більший діаметр електрода, тим більша температура з'єднання катода і аноду. Для отримання найбільш міцного покриття необхідно використати електрод найбільшого діаметру у поєднанні із низькою швидкістю джерела.

9. Пропоновані способи поверхневої модифікації, а також матеріали для легування поверхонь можуть, бути застосовані для зміцнення поверхневих шарів відповідальних деталей та їх елементів компресорного та насосного обладнання.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Марочник стали и сплавов [Электронный ресурс] // splav-kharkov. – 2003. – Режим доступа до ресурсу:
2. Попов В. С. Восстановление и повышение износостойкости и срока службы деталей машин. – Запорожье: МоторСич, 2000. – 394 с.
3. Савуляк В. І. Синтез зносостійких композиційних матеріалів та поверхневих шарів з екзотермічних компонентів. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2002. – 161 с. http://www.splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=32.
4. Шевеля В. В., Олександренко В. П. Трибохимия и реология износостойкости. – Хмельницький: ХНУ, 2006. – 278 с.
5. Yoshimoto G., Tsukizoe T. On the Mechanism of Wear Between Metal Surfaces. Wear. – 1958. –V. 1, № 6.
6. Костецкий Б. И. Фундаментальные закономерности трения и износа. – Киев: Знание, 1981. – 31 с.
7. Бернштейн М. Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1968. – Т. 1. – 586 с
8. Бабат-Захряпин А. А., Кузнецов Г. Д. Химико-термическая обработка в тлеющем разряде. – М., 1975. – 284с.
9. Арзамасов Б. Н. Циркуляционный метод химико-термической обработки. Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 6 (215). – С. 79–84.
10. Тарельник В.Б., Гапонова О.П., Лобода В.Б., Коноплянченко Е.В., Марцинковский В.С., Семирненко Ю.И., Тарельник Н.В., Микулина М.А., Саржанов Б.А. Повышение экологической безопасности формирования износостойких покрытий на поверхностях деталей типа тел вращения из стали 12X18H10T с применением комбинированной технологии на основе электроискрового легирования. Электронная обработка материалов, 2020. Том 56 (5). С. 115-127.

11. Серов, И. М. Особенности эксплуатации и диагностирования динамического оборудования нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Часть 1. Насосное оборудование / И. М. Серов, А. В. Зубков, С. В. Паршиков, А. В. Коробов. — Текст: непосредственный // Молодой ученый. — 2015. — № 24 (104). — С. 199-203. — URL: <https://moluch.ru/archive/104/24185/> (дата обращения: 06.11.2022).

12. Берлин, М. А. Ремонт и эксплуатация насосов нефтеперерабатывающих производств / М. А. Берлин. — М.: Химия, 1970. — 280 с.)

13. Защитные покрытия: учеб. пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардолина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 200 с).

14. Тарельник В.Б, Коноплянченко Є.В., Гапонова О.П, Тарельник Н.В. Забезпечення захисту поверхонь торцевих імпульсних ущільнень турбомашин шляхом формування зносостійких наноструктур: монографія / під загальн. ред. В.Б. Тарельника. Суми: Видавництво: Університетська книга.-2022. 260 с.]

15. Тарельник В.Б. Триботехнологія деталей машин: навчальний посібник / Тарельник В.Б., Коноплянченко Є.В., Марцинковський В.С., Антошевський Богдан. – Суми: Видавництво «Мак Ден», 2010. – 264 с.

16. Современные технологии производства», режим доступа: <https://extxe.com/2804/klassifikacija-sposobov-naplavki-preimushhestva-i-nedostatki-tehnologii-naplavki/>

17. ХТО

18. Екологічна безпека експлуатації компресорного і насосного обладнання: монографія/ В. А. Марцинковський, В. Б. Тарельник, Б. Антошевський та ін.; за ред. О. В. Радіонова. - м. Суми: Видавництво «Державний університет», 2018.- 283с.

19. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. Современный уровень развития электроискровой обработки металлов // Электронная обработка материалов.- 1977.- № 3.- С. 12-16.

20. Tarelnyk V. Upgrading of Pump and Compressor Rotor Shafts Using Combined Technology of Electroerosive Alloying / V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 630. – P. 397-412. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.630.397>

21. Tarel'nik, V.B., Konoplyanchenko, E.V., Kosenko, P.V., Martsinkovskii, V.S. Problems and Solutions in Renovation of the Rotors of Screw Compressors by Combined Technologies (2017) *Chemical and Petroleum Engineering*, 53 (7-8), pp. 540-546. <https://doi.org/10.1007/s10556-017-0378-7>

22. Tarelnyk V., Konoplianchenko I., Gaponova O. et al. Effect of Laser Processing on the Qualitative Parameters of Protective Abrasion-Resistant Coatings. *Powder Metall Met Ceram*. 2020. Vol 58. P. 703–713. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00127-8>

23. Тарельник В. Б. Модернизация и ремонт роторных машин: монография / В.Б. Тарельник, В.С. Марцинковский. – Сумы: Козацький вал, 2005. – 364 с.

24. Спосіб обробки торцевої поверхні кільця з жароміцного сплаву імпульсного торцевого ущільнення, що працює в кріогенних середовищах: пат. на корисну модель 121847 Україна, МПК F16J 15/16, F16J 15/34, B23H 9/00, C23C 8/00, C23C 28/00. № 201601708; заявл. 23.02.16; опубл. 26.12.17, Бюл. № 24. 5с.

25. Спосіб обробки торцевої поверхні кільця з берилієвої бронзи БрБ2 імпульсного торцевого ущільнення, що працює в кріогенних середовищах: пат. на корисну модель 123189 Україна, МПК F16J 15/16, F16J 15/34, B23H 9/00, C23C 8/00. № 201710091; заявл. 23.02.16; опубл. 12.02.18, Бюл. № 3. 4с.

26. Спосіб обробки контактуючих поверхонь ущільнювальних елементів з жароміцних сплавів імпульсного торцевого ущільнення, яке працює в кріогенних середовищах (варіанти): пат. 116687 Україна, МПК F16J 15/16, F16J 15/34, B23H 9/00, C23C 8/20, C23C 28/00, C23C 4/04, C23C 4/06, C23C 4/08. № 201604505; заявл. 22.04.16; опубл. 25.04.18, Бюл. № 8. 5с.

27. Mashkov, Y.K., Korotaev, D.N., Baibaratskaya, M.Y. *et al.* Nanostructured coatings synthesized by electro-spark machining. *Tech. Phys.* 60, 1489–1493 (2015). <https://doi.org/10.1134/S1063784215100217>

28. Korotaev, D.N., *Tekhnologicheskie vozmozhnosti formirovaniya iznosostoikikh nanostructurel ektroiskrovym legirovaniem* (Technological Possibilities of Wear-Resistant Nanostructure Formation by Electric-Spark Alloying), Omsk: SibADI, 2009.

29. Verkhoturov, A.D., *Formirovanie poverkhnostnogo sloya metallov pri elektroiskrovom legirovanii* (Formation of the Metal Surface Layer by Electrospark Alloying), Vladivostok: Dal'nauka, 1995

30. Tarel'nyk, V.B., Gaponova, O.P., Loboda, V.B., Konoplyanchenko, E.V., Martsinkovskii, V.S., Semirnenko, Yu.I., Tarel'nyk, N.V., Mikulina, M.A., Sarzhanov B.A. Improving Ecological Safety when Forming Wear-Resistant Coatings on the Surfaces of Rotation Body Parts of 12Kh18N10T Steel Using a Combined Technology Based on Electrospark Alloying. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 57, 173–184 (2021). <https://doi.org/10.3103/S1068375521020113>

31. Tarel'nik, V.B., Paustovskii, A.V., Tkachenko, Y.G., Martsinkovskii, V.S., Konoplyanchenko, E.V., Antoshevskii, K. Electric-spark coatings on a steel base and contact surface for optimizing the working characteristics of babbitt friction bearings (2017) *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 53 (3), pp. 285-294. <https://doi.org/10.3103/S1068375517030140>

32. V. B. Tarel'nyk, O. P. Gaponova, I. V. Konoplianchenko, and M. Ya. Dovzhyk, Investigation of Regularities of the Processes of Formation of Surface Layers with Electroerosive Alloying. Part II, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 3: 363–385 (2017) (in Russian), <https://doi.org/10.15407/mfint.39.03.0363>

33. Tarel'nik, V.B., Konoplyanchenko, E.V., Kosenko, P.V., Martsinkovskii, V.S. Problems and Solutions in Renovation of the Rotors of Screw Compressors by Combined Technologies (2017) *Chemical and Petroleum Engineering*, 53 (7-8), pp. 540-546. <https://doi.org/10.1007/s10556-017-0378-7>

34. Тарельник В.Б., Марцинковський В.С., Антошевський Б. Сучасні методи формоутворення поверхонь тертя деталей машин: Монографія. - Суми: Видавництво „МакДен”: 2012.- 280 с. 14. Инженерия поверхности деталей / Колл. авт.; под ред. А.Г. Сулова. М.: Машиностроение, 2008.- 320 с.

35. Шнейдер Ю.Г. Образование регулярных микрорельефов на деталях и их эксплуатационные свойства. - Л.: Машиностроение, 1972.- 240 с.

36. Кузнецов В.П. Инженерия плосковершинного регулярного микрорельефа поверхности при многоцелевой обработке деталей /Кузнецов В.П., Горгоц В.Г., Дмитриева О.В. //Вестник УГАТУ.- 2009.- Т.12.- №4 (33).- С.113-115.

37. Барац Я.И., Милованова Л.Р., Стекольников М.В. Улучшение эксплуатационных свойств поверхностей отверстий методом поверхностно-пластического деформирования с образованием регулярного микрорельефа. <http://mt2.bmstu.ru/BMR2010/a2/9.pdf>.

38. А.А. Ищенко. Технологические основы восстановления промышленного оборудования современными полимерными материалами.- Мариуполь: ПГТУ, 2007.- 250 с.

39. Марцинковський В.С. Спосіб обробки вкладишів підшипників ковзання. Патент України на винахід № 77906, В23Н1/00, 3/00, 5/00. Опубл. 15.01.2007, Бюл. № 1.

40. Марцинковський В.С., Тарельник В.Б., Павлов О.Г., Іщенко А.О. Спосіб відновлення зношених поверхонь металевих деталей (варіанти): пат. 104664. Україна. № а201209838; заявл. 14.08.2012; опубл. 25.02.2014, Бюл. № 4.

41. Тарельник В.Б., Коноплянченко Е.В., Саржанов А.А., Павлов О.Г., Волошко Т.П., Саржанов Б.О. Восстановления поверхности стальных и чугуновых деталей применением комбинированной технологии электроэрозионного легирования и армированных металлополимерных покрытий. *Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія "Механізація та автоматизація виробничих процесів"*. Суми, 2017. Вип. 10 (32). С. 3-11.

42. Лазаренко Н.И. Электроискровое легирование металлических поверхностей / Н.И. Лазаренко. – М.: Машиностроение, 1976. – 46 с.

43. Гитлевич А.Е. Электроискровое легирование металлических поверхностей / Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревутский В.М. – Кишинев: Штинца, 1985. – 196 с.

44. Верхотуров А.Д. Технология электроискрового легирования металлических поверхностей / А.Д. Верхотуров, И.М. Муха. – К.: Техника, 1982. – 181 с.

45. Тарельник В.Б. Комбинированные технологии электроэрозионного легирования / В.Б. Тарельник. – К.: Техніка, 1997. – 127 с. Гитлевич А.Е. Электроискровое легирование металлических поверхностей / Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревутский В.М. – Кишинев: Штинца, 1985. – 196 с.

46. Тарельник В.Б. Управление качеством поверхностных слоев деталей комбинированным электроэрозионным легированием / В.Б. Тарельник. – Сумы: МакДен, 2002. – 323 с.

47. Тарельник В.Б., Білоус А.В., Яременко В.П., Волкова Л.К. Особливості формування поверхневих шарів при електроерозійному легуванні сталей 40X і 12X18H10T твердими зносостійкими матеріалами // Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства. – 2006. - №47. – С. 299-303.

48. Смоленцев В. П. Технология электроэрозионной и электрохимической обработки: учеб. пособие для студентов, обучающихся по направлению "Конструкторско - технологическое обеспечение машиностроительных производств" / В. П. Смоленцев, А. И. Болдырев, Г. П. Смоленцев. - Воронеж: [б. и.], 2005. - 180 с.

49. Тарельник В.Б., Белоус А.В. Технология упрочнения поверхностей деталей машин методом электроэрозионной цементации // Вестник национального технического университета «ХПИ». – 2008. - №4. – С. 27-31.

50. Палатник Л.С. Превращения в поверхностном слое металлов под действием электрических разрядов // Известия АН СССР, серия физическая. – 1951. - т.15, №4, С. 450-467.

51. Могилевский И.З., Чеповая С.А. Металлографическое исследование поверхностного слоя стали после электроискровой обработки. - В кн.: Электроискровая обработка металлов, вып.1. – М.: Изд-во АН СССР, 1957, С.95-116.

52. Могилевский И.З. Структурные изменения в железе и стали после электроискровой обработки их поверхности графитом. – В кн.: Проблемы электрической обработки материалов, вып.1. – М.: Изд-во АН СССР, 1960, С.86-97.

53. Спосіб алітування сталевих деталей: пат. 119707 України на корисну модель: МПК (2017.01), С23С 10/48 (2006.01), В23Н 9/00. / Тарельник В. Б., Марцинковський В. С., Білоус А. В., Гапонова О. П., Коноплянченко Є. В., Антошевський Б., Кундера Ч., Жуков О. М.; заявл. 27.02.2017; опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19.

54. Спосіб алітування сталевих деталей: пат. 130157 України на корисну модель: МПК (2018.01), В23Н 1/00, В23Н 9/00, С23С 10/48 (2006.01), С23С 8/60 (2006.01) / Тарельник В. Б., Марцинковський В. С., Гапонова О. П., Коноплянченко Є. В., Тарельник Н. В., Думанчук М. Ю., Гончаренко М. В., Антошевський Б., Кундера Ч.; заявл. 29.05.2018; опубл. 26.11.2018, Бюл. № 22.

55. Спосіб цементації сталевих деталей електроіскровим легуванням: пат. 142822 України на корисну модель: МПК (2020.01) С23С 8/00, С23С 28/00 / Тарельник В. Б., Марцинковський В.С., Гапонова О. П., Мисливченко О.М., Пирогов В.О., Гапон О. О., Лазаренко А. Д.; заявл. 11.02.2020; опубл. 25.06.2020, Бюл. № 12.

56. Спосіб сульфидування поверхні сталевих і чавунних деталей методом електроерозійного легування: пат. 117528 України на винахід: МПК В23Н 1/04 (2006.01), С23С 8/60 (2006.01) / Тарельник В. Б., Марцинковський В. С., Білоус

А. В., Жуков О. М., Косенко П. В., Гапонова О. П.; заявл. 24.11.2016; опубл. 10.08.2018, Бюл. № 15.

57. Спосіб сульфоцементації поверхні сталеві деталі: пат. 117867 України на винахід: МПК В23Н 1/00 В23Н 9/02, С23С 8/66 (2006.01). / Тарельник В. Б., Марцинковський В. С., Білоус А. В., Жуков О. М., Гапонова О. П., Коноплянченко Є. В.; заявл. 22.12.2016; опубл. 10.10.2018, Бюл. № 19.

58. Спосіб сульфоцементації сталевих деталей: пат. 119318 України на корисну модель: МПК (2017.01), В23Н 1/00, В23Н 9/00, С23С 8/60 (2006.01) / Тарельник В. Б., Марцинковський В. С., Білоус А. В., Гапонова О. П., Коноплянченко Є. В., Антошевський Б., Кундера Ч., Жуков О. М.; заявл. 27.02.2017; опубл. 25.09.2017, Бюл. № 18.

59. Спосіб насичення поверхні сталевих і чавунних деталей сіркою методом електроерозійного легування: пат. 119317 України на корисну модель: МПК (2017.01), В23Н 1/00, С23С 8/60 (2006.01) / Тарельник В. Б., Марцинковський В. С., Білоус А. В., Гапонова О. П., Коноплянченко Є. В., Антошевський Б., Кундера Ч., Жуков О. М.; заявл. 27.02.2017; опубл. 25.09.2017, Бюл. № 18.

60. Спосіб сульфоцементації сталевих деталей: пат. 130866 України на корисну модель: МПК (2018.01), В23Н 1/00, В23Н 9/00, С23С 10/48 (2006.01), С23С 8/60 (2006.01) / Тарельник В. Б., Марцинковський В. С., Гапонова О. П., Коноплянченко Є. В., Тарельник Н. В., Думанчук М. Ю., Гончаренко М. В., Антошевський Б., Кундера Ч.; заявл. 06.07.2018; опубл. 26.12.2018, Бюл. №24.].

61. Мулин Ю. И., Климова Л. А., Ярков Д. В. Феноменологическое описание закономерностей формирования поверхностного слоя при электроискровом легировании. Физика и химия обработки материалов. 2000. № 3. С. 50–56.

62. Мулин Ю. И. Особенности формирования структуры и свойства покрытий, нанесенных методом электроискрового легирования на сталь. Физика и химия обработки материалов. 2006. № 4. С. 60–66.

63. Верхотуров А. Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995. 323 с.

64. Мулин Ю. И. Особенности формирования структуры и свойства покрытий, нанесенных методом электроискрового легирования на сталь. Физика и химия обработки материалов. 2006. № 4. С. 60–66.

65. Химухин С. Н., Ри Х., Ри Э. Х. Структура и свойства металлов и сплавов при электроискровом воздействии: монография. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015. 127 с.

66. Химухин С. Н., Ри Х., Ри Э. Х. Структура и свойства металлов и сплавов при электроискровом воздействии: монография. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015. 127 с.

67. Структура и свойства композита из сталей 12Х18Н10Т и 20, полученного сваркой взрывом / С. В. Гладковский, Т. А. Трунина, Е. А. Коковихин и др. Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 9. С. 34–39.

68. Lešnjak A., Tušek J. Some characteristics of electrospark deposition. *Materials Research and Advanced Techniques*. 2003. 94(11). P.1260-1266. DOI: 10.3139/146.031260

69. Vizureanu P., Perju M.-C., Achiței D.C., Nejneru C. Advanced Electro-Spark Deposition Process on Metallic Alloys, in: *Advanced Surface Engineering Research*, Ed. M.A. Chowdhury, Intech. 2018. P. 45-68.

70. Ершов В. М. К вопросу о механизме образования фаз в металле при электроискровом легировании. Сб. науч. тр. сотрудников ДонГТУ. Алчевск: Изд-во ДонГТУ, 2012. Вып. 37. С. 170–178.

71. Химухин С. Н., Теслина М. А., Ри Х., Ри Э. Х. Формирование, микроструктура и свойства «белого слоя» сталей при низковольтном электроискровом легировании. Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 4 (76). С. 7–11.

72. Верхотуров А. Д., Коневцов Л. А., Подчерняева И. А., Востриков Я. А. Особенности формирования измененного поверхностного слоя в условиях

высокоэнергетического ЭИЛ сталей композиционными материалами. Вестник института тяги и подвижного состава. 2014. № 10. С. 10–14.

73. Верхотуров А. Д., Подчерняева И. А., Куриленко Л. Н. Формирование вторичной структуры на аноде в процессе электроискрового легирования. Электронная обработка материалов. 1987. № 1 (133). С. 26–32.

74. Формування електроіскрових покриттів з композиційних матеріалів на основі карбиду і дибориду титану хрому / В. П. Коновал, О. П. Уманський, А. Д. Панасюк та ін. Сверхтвердые материалы. 2009. № 4. С. 84–91.

75. Электроискровое легирование титана и его сплавов, физико-технологические аспекты и возможность практического использования. Краткий обзор. Часть I: Особенности массопереноса, структурные и фазовые превращения в поверхностных слоях, их износ- и жаростойкость / В. В. Михайлов, А. Е. Гитлевич, А. Д. Верхотуров и др. Электронная обработка материалов. 2013. № 49 (5). С. 21–44.

76. Поверхностное модифицирование сплава АЛ9 при электроискровом легировании материалами системы AlN-Ti(Zr)B₂-Ti(Zr)Si₂ / И. А. Подчерняева, А. Д. Панасюк, В. В. Щепетов и др. Порошковая металлургия. 2004. № 3–4. С. 54–62.

77. Структурообразование и массоперенос износостойких покрытий при электроискровом легировании Al-Si-сплавов композиционной керамикой системы LaB₆-ZrB₂ / И. А. Подчерняева, А. Д. Панасюк, С. С. Затуловский и др. Сверхтвердые материалы. 2003. № 6. С. 50–59.

78. Подчерняева И. А., Панасюк А. Д., Юречко Д. В., Талаш В. Н. Электроискровое легирование магниевых сплавов. Порошковая металлургия. 2010. № 1/2. С. 72–78.

79. Анализ структурного состояния поверхностного слоя после электроэрозионного легирования. I. Особенности формирования электроэрозионных покрытий на стали 45 / В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Коноплянченко и др. Металлофизика и новейшие технологии. 2018. Т. 40, № 2. С. 235–254. DOI: 10.15407/mfint.40.02.0235.

80. Feng H., Wang Y., Tian L., Tang B. Study on Tribological Behaviors of Molybdenum Coating on H13 Steel Surface by Electrospark Deposition. *Hot Working Technology*. 2010. № 4. P. 178-183.

81. Коваленко В. С., Верхотуров А. Д., Головкин А. Д., Подчерняева И. А. Лазерное и электроэрозионное упрочнение материалов. Москва: Машиностроение, 1986. 130 с.

82. Бабей Ю. Н., Рябов В. Ф., Голубец В. М. О природе белых слоев, возникающих в процессе некоторых видов обработки. *Физико-химическая механика материалов*. 1973. № 4. С. 33–38.

83. Востриков Я. А., Коневцов Л. А., Макиенко В. М., Верхотуров А. Д. Классификация электродных материалов для электроискрового легирования. Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке. 2013. Т. 1. С. 93–97.

84. Верхотуров А. Д., Николенко С. В. Классификация. Разработка и создание электродных материалов для электроискрового легирования. Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 2. С. 13–17.

85. Николенко С. В., Ри Х. Электродные материалы для электроискрового легирования с минеральными и самофлюсующимися добавками: монография. Хабаровск: Тихоокеан. гос. ун-т, 2015. 305 с.

86. Екологічна безпека експлуатації компресорного і насосного обладнання: монографія / В. А. Марцинковський, В. Б. Тарельник, Б. Антошевський та ін.; за ред. О. В. Радіонова. Суми: Сумський державний університет, 2018. 282 с.

87. Электроискровое легирование графитом стальных поверхностей: технология, свойства, применение / В. Б. Тарельник, А. В. Паустовский, Ю. Г. Ткаченко и др. *Электронная обработка материалов*. 2017. Т. 53, № 4. С. 1–10.

88. Цементация электроэрозионным легированием: монография / В. Б. Тарельник, Б. Антошевский, В. С. Марцинковский и др.; под ред. проф. В. Б. Тарельника. Сумы: Университетская книга, 2015. 233 с.

89. Свойства и особенности формирования электроискровых покрытий на стали 45 тугоплавкими d-металлами / А. Д. Верхотуров, В. П. Лунева, Т. В. Глабец и др. Электронная обработка материалов. 2005. № 1. С. 23–32.

90. Верхотуров А. Д., Иванов В. И., Коневцов Л. А. О влиянии физико-химических свойств тугоплавких соединений и твердых сплавов на их эрозию при электроискровом легировании. Электронная обработка материалов. 2017. Т. 53, № 6. С. 8–17.

91. Mosina T.V. Electrospark Doping for the Composite Material of Both TiN – AlN and TiN – AlN – (Ni – Cr) Systems as the Method of Wear-Resistant Coating Application. *Novye Ogneupory (New Refractories)*. 2013;(9):61-64. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2013-9-61-64>

92. Rohatgi, P. Cast aluminum-matrix composites for automotive applications. *JOM* (1991) 43: 10. <https://doi.org/10.1007/BF03220538>

93. А.А. Паркин, С.С. Жаткин, А.Б. Семин. Влияние дисперсности карбидов вольфрама на свойства и износостойкость многослойных газотермических покрытий с подслоем из никеля // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т. 18, № 4(2), 2016.-С.362-367.

94. Panasyuk A., Umanskyi O., Storozhenko M., Akopyan V. Development of TiB₂-based cermets with Fe–Mo binder. *Key Engineering Materials*. 2013. Vol. 527. P. 9–13. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.527.9

95. Umanskyi O., Storozhenko M., Antonov M., Terentjev O., Koval O., Goljandin D. Effect of thermal spraying method on the microstructure and wear behaviour of FeNiCrBSiC–CrB₂ coating. *Key Engineering Materials*. 2019. Vol. 604. P. 16–19. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.799.37

96. Storozhenko M. S., Umanskii A. P., Terentiev A. E., Zakiev I. M. Effect of the structure of TiB₂–(Fe–Mo) plasma coatings on mechanical and tribotechnical properties. *Powder metallurgy and Metal Ceramics*. 2017. Vol. 56, № 1–2. P. 60–69. DOI: 10.1007/s11106-017-9847-y

97. Storozhenko M., Umanskii A., Lavrenko V.A., Chuprov S.S., Kostenko A.D. Composites based on TiB₂-SiC with a nickel-chromium matrix *Powder*

Metallurgy and Metal Ceramics 2012. Vol. 50, № 11–12. P. 719–725.
DOI: 10.1007/s11106-012-9381-x

98. Umanskyi O., Storozhenko M., Krasovskyi V., Terentjev O., Antonov M. Wetting and interfacial behavior in TiB₂–NiCrBSiC system. Alloys and Compounds. 2019. Vol. 778. P. 15–22. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.11.102

99. Norbert Radek, Konrad Bartkowiak Performance properties of electro-spark deposited carbide-ceramic coatings modified by laser beam //Physics Procedia, Volume 5, Part A, 2010, Pages 417-423

100. Smelov V.G., Sotov A.V., Kosirev S.A. Development of process optimization technology for laser cladding of GTE compressor blades // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2014. V. 9, no. 10. P. 1854-1858.

101. Antoszewski and V. Tarellyk, "Laser Texturing of Sliding Surfaces of Bearings and Pump Seals", Applied Mechanics and Materials, Vol. 630, pp. 301-307, 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.630.301>

102. B Antoszewski et al 2017 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 233 012036. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/233/1/012036>

103. Andriy Kovalchenko, Oyelayo Ajayi, Ali Erdemir, George Fenske, Izhak Etsion.: The effect of laser surface texturing on transitions in lubrication regimes during unidirectional sliding contact. Tribology International 38 (2005) 219-225.

104. A.D. Pogrebnyak, A.M. Mahmud, I.T. Karasha, G.V. Kirik, R.Y. Tkachenko, A.P. Sypylenko, J. Nano- Electron. Phys. 3 No4, 73 (2011).

105. Alexander D. Pogrebnyak, Mariya M. Danilionok, Vladimir V. Uglov, Nazgul K. Erdybaeva, Grigoriy V. Kirik, Sergey N. Dub, Vyacheslav S. Rusakov, Andrey P. Shpylenko, Pawel V. Zukovski, Yuriy Zh. Tuleushev, Nanocomposite protective coatings based on Ti–N–Cr/Ni–Cr–B–Si–Fe, their structure and properties, Vacuum 83 (2009) S235–S239, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.01.071>.

106. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M., Kirik G. V., et al. Tech. Phys. Lett. (2011) 37: 636. <https://doi.org/10.1134/S1063785011070145>.

107. Shu-Hung Yeh. Effects of Gas Nitriding on the Mechanical and Corrosion Properties of SACM 645 Steel / Shu-Hung Yeh, Liu-Ho Chiu, Heng Chang // Engineering, Scientific Research Publishing. – 2011. – T. 9(3). – C. 942-948.

108. Ben Slima S. Ion and Gas Nitriding Applied to Steel Tool for Hot Work X38CrMoV5 Nitriding Type: Impact on the Wear Resistance / S. Ben Slima // Materials Sciences and Applications, Scientific Research Publishing. – 2012. – T. 9(3). – C. 640– 644.

109. C. M. Suh, J. K. Hwang, K. S. Son and H. K. Jang, “Fatigue Characteristics of Nitrided SACM 645 According to the Nitriding Condition and Notch,” Materials Science and Engineering A, Vol. 392, No. 1-2, 2005, pp. 31-37. doi:10.1016/j.msea.2004.07.066

110. J. Baranowskaa and S. E. Franklin, “Characterization of Gas-Nitrided Austenitic Steel with an Amorphous/ Nanocry-Stalline Top Layer,” Wear, Vol. 264, No. 9-10, 2008, pp. 899-903.

111. Mashkov, Y.K.; Korotaev, D.N.; Baibaratskaya, M.Y.; Alimbaeva, B.S. Nanostructured Coatings Synthesized by Electrospark Machining. Tech. Phys. 2015, 60, 1489–1493. [CrossRef]

112. Tarelnyk, V.B.; Gaponova, O.P.; Loboda, V.B.; Konoplyanchenko, E.V.; Martsinkovskii, V.S.; Semirnenko, Y.u.I.; Tarelnyk, N.V.; Mikulina, M.A.; Sarzhanov, B.A. Improving Ecological Safety when Forming Wear-Resistant Coatings on the Surfaces of Rotation Body Parts of 12Kh18N10T Steel Using a Combined Technology Based on Electrospark Alloying. Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2021, 57, 173–184.

113. Antoszewski, B.; Gaponova, O.P.; Tarelnyk, V.B.; Myslyvchenko, O.M.; Kurp, P.; Zhylenko, T.I.; Konoplianchenko, I. Assessment of Technological Capabilities for Forming Al-C-B System Coatingson Steel Surfaces by Electrospark Alloying Method. Materials 2021, 14, 739.

114. Assessment of Technological Capabilities for Forming Al-C-B System Coatings on Steel Surfaces by Electrospark Alloying Method / B. Antoszewski, O. P. Gaponova, V. B. Tarelnyk at al. Materials. 2021. 14. 739.

115. Estimating qualitative parameters of aluminized coating obtained by electric spark alloying method / O. Gaponova, C. Kundera, G. Kirik et al. *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings*. NAP 2018. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2019. P. 249–266.

116. V. B. Tarelnyk, O. P. Gaponova, I. V. Konoplianchenko, V. A. Herasymenko, and N. S. Evtushenko, The Analysis of a Structural State of Surface Layer after Electroerosive Alloying. I. Features of Formation of Electroerosive Coatings on Steel 45, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40, No. 2: 235–254 (2018), <https://doi.org/10.15407/mfint.40.02.0235>

117. New method for strengthening surfaces of heat treated steel parts / V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova et al. 15th International Scientific and Engineering Conference Hermetic Sealing, Vibration Reliability and Ecological Safety of Pump and Compressor Machinery, *HERVICON+PUMPS*. 2017. Vol. 233, Issue 1. P. 012048.

118. Tarelnyk, V.B., Paustovskii, A.V., Tkachenko, Y.G. et al. Electrode Materials for Composite and Multilayer Electrospark-Deposited Coatings from Ni–Cr and WC–Co Alloys and Metals Powder *Metall Met Ceram* (2017) 55: 585. <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9843-2>

119. Korotaev, D.N., *Tekhnologicheskie vozmozhnosti formirovaniya iznosostoikikh nanostructurel elektroiskrovym legirovaniem (Technological Possibilities of Wear-Resistant Nanostructure Formation by Electric-Spark Alloying)*, Omsk: SibADI, 2009.

120. Verkhoturov, A.D., *Formirovanie poverkhnostnogo sloya metallov pri elektroiskrovom legirovanii (Formation of the Metal Surface Layer by Electrospark Alloying)*, Vladivostok: Dal'nauka, 1995.

121. Mikhailyuk, A.I., Gitlevich, A.E. Application of graphite in electrospark technologies. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 46, 424–430 (2010). <https://doi.org/10.3103/S1068375510050054>

122. Yusuf Kayali, Şükrü Talaş Investigation on Wear Behavior of Steels Coated with WC by ESD Technique (2021) *Protection of Metals and Physical*

Chemistry of Surfaces, 57 (1), pp. 106-112.
<https://doi.org/10.1134/S2070205120060131>

123. Tkachenko, Y.G., Tolochyn, O.I., Britun, V.F., Yurchenko, D.Z. Effect of Shock Sintering Temperature and Carbon Content of the WC–Co Hardmetal Anode on the Mass Transfer in Electrospark Deposition (2020) Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 58 (11-12), pp. 692-702. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00126-9>

124. Radek, N.; Pietraszek, J.; Szczotok, A. Technology and Application of Electrospark Deposited Coatings. In Proceedings of the METAL 2017—26th International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, 24–26 May 2017; pp. 1432–1437.

125. V. B. Tarel'nik, A. V. Paustovskii, Yu. G. Tkachenko, V. S. Martsinkovskii, A. V. Belous, E. V. Konoplyanchenko, O. P. Gaponova, SurfaceEngineeringandAppliedElectrochemistry, 54: 147 (2018).

126. V. B. Tarel'nyk, O. P. Gaponova, Ye. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, N. V. Tarel'nyk, O. O. Vasylenko, Metallofiz. NoveishieTekhnol., 41, No. 1: 47 (2019). <https://doi.org/10.15407/mfint.41.01.0047>

127. Funatani, K. Low-Temperature Salt Bath Nitriding of Steels. Met. Sci. Heat Treat. 2004, 46, 277–281.

128. 45. Спосіб азотування поверхонь сталевих деталей: пат. 145506 України на корисну модель: МПК (2020.01), С23С 8/00, С23С 8/26 (2006.01), С23С 14/06 (2006.01) / Тарельник В.Б., Марцинковський В.С., Гапонова О.П., Саржанов О.А., Конопляченко Є.В., Гапон О.О., Лазаренко А.Д., Мікуліна М.О.; заявл. 04.08.2020; опубл. 10.12.2020, Бюл.№ 23. 8 с.

129. Tarel'nyk, V.B., Gaponova, O.P., Loboda, V.B., Konoplyanchenko, E.V., Martsinkovskii, V.S., Semirnenko, Yu.I., Tarel'nyk, N.V., Mikulina, M.A., Sarzhanov B.A. Improving Ecological Safety when Forming Wear-Resistant Coatings on the Surfaces of Rotation Body Parts of 12Kh18N10T Steel Using a Combined Technology Based on Electrospark Alloying. Surf. Engin. Appl. Electrochem. 57, 173–184 (2021). <https://doi.org/10.3103/S1068375521020113>

130. Emilia Wolowiec-Korecka, Jerzy Michalski, Barbara Kucharska Kinetic aspects of low-pressure nitriding process. *Vacuum*, Vol. 155, 2018, P. 292-299. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.06.025>

131. Wilson, F.G.; Gladman, T. Aluminium nitride in steel. *Int. Mater. Rev.* 1988, 33, 221–286.

132. Рахштадт, А. Г. *Металловедение и термическая обработка стали и чугуна* Текст. справочник, в 3 т. — Т. 3 / А. В. Супова, В. П. Канев, П. Д. Одесский [и др.]. М.: Интермет Инжиниринг, 2007. - 920 с.

133. Суминов, И. В. *Микродуговое оксидирование теория, технология, оборудование* Текст. / И. С. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, Б. Л. Крит, А. М. Борисов. М.:ЭКОМЕТ, 2005. - 368 с.

134. Technology support for protecting contacting surfaces of half-coupling – Shaft press joints against fretting wear / V. Martynkovskyy, V. Tarellyk, Ye. Konoplianchenko, O. Gaponova, M. Dumanchuk. *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II. DSMIE 2019. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, 2020. P. 216–225.

135. Спосіб нітроцементації поверхонь сталевих деталей пат України на корисну модель № 146373, С23С 8/00, / Тарельник В.Б., Марцинковський В.С., Гапонова О.П., Саржанов О.А. Гапон О.О., Лазаренко А.Д., Мікуліна М.А. / Опубл. 17.02.2021, Бюл. № 7.

136. 52. V. B. Tarellyk, O. P. Gaponova, G. V. Kirik, Ye. V. Konoplianchenko, N. V. Tarellyk, and M. O. Mikulina, Cementation of Steel Details by Electrospark Alloying, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 5: 655–667 (2020) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.42.05.0655.

137. Koga, G.Y.; Wolf, W.; Schulz, R.; Savoie, S.; Bolfarini, C.; Kiminami, C.S.; Botta, W.J. Corrosion and wear properties of FeCrMnCoSi HVOF coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2019, 357, 993–1003.

138. Gu, Y.; Xia, K.; Wu, D.; Mou, J.; Zheng, S. Technical Characteristics and Wear-Resistant Mechanism of Nano Coatings: A Review. *Coatings* 2020, 10, 233. <https://doi.org/10.3390/coatings10030233>

139. Choy, K.L. Chemical vapour deposition of coatings. *Prog. Mater. Sci.* 2003, 48, 57–170.
140. Abbasi, H.; Antunes, M.; Velasco, J.I. Effects of Graphene Nanoplatelets and Cellular Structure on the Thermal Conductivity of Polysulfone Nanocomposite Foams. *Polymers* 2020, 12, 25.
141. 9. He, Q.; Paiva, J.M.; Kohlscheen, J.; Beake, B.D.; Veldhuis, S.C. An integrative approach to coating/carbide substrate design of CVD and PVD coated cutting tools during the machining of austenitic stainless steel. *Ceram. Int.* 2020, 46, 5149–5158.
142. 10. Ramasubramanian, K.; Arunachalam, N.; Ramachandra Rao, M.S. Wear performance of nano-engineered boron doped graded layer CVD diamond coated cutting tool for machining of Al-SiC MMC. *Wear* 2019, 426, 1536–1547.
143. 11. Ishigaki, T.; Tatsuoka, S.; Sato, K.; Yanagisawa, K.; Yamaguchi, K.; Nishida, S. Influence of the Al content on mechanical properties of CVD aluminum titanium nitride coatings. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018, 71, 227–231.
144. Baptista, A.; Silva, F.J.G.; Porteiro, J.; Míguez, J.L.; Pinto, G.; Fernandes, L. On the physical vapour deposition (PVD): Evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications. *Procedia Manuf.* 2018, 17, 746–757.
145. Helmersson, U.; Lättemann, M.; Bohlmark, J.; Ehiasarian, A.P.; Gudmundsson, J.T. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin Solid Film.* 2006, 513, 1–24.
146. Shafyei, H.; Ashiri, R. Electron beam assisted physical vapor deposition of very hard TiCN coating with nanoscale characters. *Ceram. Int.* 2019, 45, 14821–14828.
147. Wolfe, D.E.; Singh, J.; Narasimhan, K. Synthesis and characterization of multilayered TiC/TiB₂ coatings deposited by ion beam assisted, electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). *Surf. Coat. Technol.* 2003, 165, 8–25.
148. Li, M.; Su, B.; Zhou, B.; Wang, H.; Meng, J. One-pot synthesis and self-assembly of anti-wear octadecyltrichlorosilane/silica nanoparticles composite films on silicon. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 508, 145187.

149. Sun, Z.Z.; Yang, L.; Zhang, D.; Song, W.L. High performance, flexible and renewable nano-biocomposite artificial muscle based on mesoporous cellulose/ionic liquid electrolyte membrane. *Sens. Actuators B* 2019, 283, 579–589.

150. Singh, L.P.; Bhattacharyya, S.K.; Kumar, R.; Mishra, G.; Sharma, U. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014, 214, 17–37.

151. Tran, V.N.; Yang, S.; Phung, T.A. Microstructure and properties of Cu/TiB₂ wear resistance composite coating on H13 steel prepared by in-situ laser cladding. *Opt. Laser Eng.* 2018, 108, 480–486.

152. 39. Halder, B.; Saha, P. Identifying defects and problems in laser cladding and suggestions of some remedies for the same. *Mater. Today Proc.* 2018, 5, 13090–13101.

153. More, S.R.; Bhatt, D.V.; Menghani, J.V. Recent Research Status on Laser Cladding as Erosion Resistance Technique - An Overview. *Mater. Today Proc.* 2017, 4, 9902–9908.

154. Liu, Y.N.; Sun, R.L.; Niu, W.; Zhang, T.G.; Lei, Y.W. Effects of CeO₂ on microstructure and properties of TiC/Ti₂Ni reinforced Ti-based laser cladding composite coatings. *Opt. Laser Eng.* 2019, 120, 84–94.

155. Berger, L.M. Application of hardmetals as thermal spray coatings. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015, 49, 350–364.

156. Li, T.C.; Liu, Y.; Liu, B.; Guo, W.M.; Xu, L.Y. Microstructure and wear behavior of FeCoCrNiMo_{0.2} high entropy coatings prepared by air plasma spray and the high velocity Oxy-fuel spray processes. *Coatings* 2017, 7, 151.

157. Kiilakoski, J.; Langlade, C.; Koivuluoto, H.; Vuoristo, P. Characterizing the micro-impact fatigue behavior of APS and HVOF-sprayed ceramic coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2019, 371, 245–254.

158. Перспективные электродные материалы для технологии импульсного электроискрового легирования / Е.А. Левашов, А.Е. Кудряшов Ю.С. Погожев и др. ТРУДЫ ГОСНИТИ, 2013. Т. 111. № 2. С.155-159.

159. Mashkov, Y.K., Korotaev, D.N., Baibaratskaya, M.Y. et al. Nanostructured coatings synthesized by electro-spark machining. *Tech. Phys.* 60, 1489–1493 (2015). <https://doi.org/10.1134/S1063784215100217>

160. R. L. Sakhapov, M. M. Makhmutov, V. A. Sultanov Study of electric spark coatings of nanocrystal structure. *Journal of Physics: Conference Series*. Volume 1588, 2020, 012030 doi:10.1088/1742-6596/1588/1/012030

161. Ivanov V.I. On the management of nanostructuring of electric spark coatings. *Lett. Mater.*, 2020, 10(4) 427-432. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-4-427-432>

162. Study of electric spark coatings of nanocrystal structure / R L Sakhapov, M M Makhmutov, V A Sultanov *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. 1588 012030. doi:10.1088/1742-6596/1588/1/012030

163. Velichko, S.A., Kravchenko, I.N., Martynov, A.V. et al. Improving the Wear Resistance of Frictional Pairs with Nanostructured Electrospark Coatings. *Russ. Engin. Res.* 41, 661–664 (2021). <https://doi.org/10.3103/S1068798X2107025X>

164. Yurchenko, V.I., Yurchenko, E.V. & Dikusar, A.I. Thick-Layer Nanostructured Electrospark Coatings of Aluminum and Its Alloys. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 56, 656–664 (2020). <https://doi.org/10.3103/S1068375520060162>

165. Bazhin, P.M., Stolin, A.M., Zaripov, N.G. et al. Electrospark coatings produced by ceramic nanostructured SHS electrode materials. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 52, 217–224 (2016). <https://doi.org/10.3103/S1068375516030030166>

166. Xiang Wei, Zhiguo Chen, Jue Zhong, Yong Xiang Feasibility of preparing Mo₂FeB₂-based cermet coating by electrospark deposition on high speed steel. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 296, 2016, P. 58-64. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.03.090>

167. Nikolenko S.V., Igumnov P.V., Gordienko P.S Alumo matrix composite materials for electro spark deposition on carbon steel. *Solid State Phenomena*, 2021, Vol. 316, p. 745-751 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.745>

168. Electro spark deposition of WC–TiC–Co–Ni cermet coatings on St52 steel / Hossein Aghajani, Ebrahim Hadavand, Naeimeh-Sadat Peighambardoust, Shahin Khameneh-asl // Surfaces and Interfaces, Vol. 18, 2020, 100392 <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100392>

169. Thakre P.R., Bisrat Y., Lagoudas D.C. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube- epoxy nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, 2010. Vol. 116. No. 1. P. 191–202

170. Yasmin A., Luo J.-J., Daniel I.M. Processing of expandet graphite reinforced polymer nanocomposites. Composites Science and Technology, 2006. № 66. P. 1179–1186.

171. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Свойства эпоксидных полимерных связующих и их переработка в полимерные композиционные материалы. Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3–4. С. 6.

172. Yasmin A., Luo J.-J., Daniel I.M. Processing of expandet graphite reinforced polymer nanocomposites. Composites Science and Technology, 2006. № 66. P. 1179–1186.

173. Бялік О. М., Кіндрачук М. В., Кондратюк С. Є., Черненко В. С. Структурний аналіз металів. Металографія. Фрактографія. Київ: Політехніка, 2006. 328 с.

174. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high- entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. Advanced Eng. Mater. 2004. Vol. 6, No. 5. P. 299–303.

175. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. High-entropy alloys. Elsevier, 2019. 388 p.

176. Горбань В.Ф., Шагинян Р.А., Крапівка М.О., Фірстов С.О., Даниленко М.І., Сердюк І.В. Надтверді вакуумні покриття на основі високоентропійних сплавів. Порошковая металлургия. 2015. №. 11/12. С. 114–121.

177. Pogrebnjak, A.D., Beresnev, V.M., Smyrnova, K.V., Kravchenko, Y.O., Zukowski, P.V., Bondarenko, G.G. The influence of nitrogen pressure on the fabrication of the two-phase superhard nanocomposite (TiZrNbAlYCr)N coatings. *Materials Letters*. 2018. Vol. 211. P. 316–318.

178. Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bagdasaryan A.A., Bondar O.V., Krause-Rehberg R., Abadias G., Chartier G., Oyoshi K., Takeda Y., Beresnev V.M., Sobol O.V. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti–Hf–Zr–V–Nb)N coatings under different deposition conditions. *Mater Chem Phys*. 2014. Vol. 147, No. 3. P. 1079–1091.

179. An Z., Jia H., Wu Y., Rack P. D., Patchen A. D., Liu Y., Ren Y., Li N., Liaw P. K. Solid-solution CrCoCuFeNi high-entropy alloy thin films synthesized by sputter deposition. *Mater Res Lett*. 2015. Vol. 3, No 4. P. 203–209.

180. Chernyavsky V.V., Vitryak T.V., Yurkova A.I. AlNiCoFeCrTiB_x high-entropy alloy coatings resulted from electron beam welding. Наукові конференції України. Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2018 (24–25 квітня 2018). К.: Київ. політехн. ін-т ім. Ігоря Сікорського. С. 16. <http://metallcasting.kpi.ua/2018/paper/view/13417>

181. Zhang H., Wu W., He Y., Li M., Guo S. Formation of core–shell structure in high entropy alloy coating by laser cladding. *Appl. Surf. Sci*. 2016. Vol. 363. P. 543–547.

182. Тарельник В.Б., Гапонова О.П., Коноплянченко Е.В., Евтушенко Н.С., Герасименко В.О. Анализ структурного состояния поверхностного слоя после электроэрозионного легирования. I. Особенности формирования электроэрозионных покрытий на стали 45. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2018. Т. 40, № 2. С. 235–254.

183. Кирик Г.В., Гапонова О.П., Тарельник В.Б., Мысливченко А.Н., Антошевский Б. Анализ качества алитированных поверхностных слоев, полученных методами ЭИЛ. *Порошковая металлургия*. 2017. № 11/12. С. 97–107.

184. Cadney S., Brochu M. Formation of amorphous $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ coatings via the electrospark deposition process. *Intermetallics*. 2008. Vol. 16, No. 4. P. 518–523.

185. Li Q.H., Yue T.M., Guo Z.N., Lin X. Microstructure and corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process. *Metallurgical Mater. Trans. A*. 2013. Vol. 44, No. 4. P. 1767–1778.

186. Senkov, O. N., Wilks, G. B., Scott, J. M., Miracle, D. B. (2011). Mechanical properties of $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ and $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 19(5), 698-706.

187. Юров, В. М., Гученко, С. А., Завацкая, О. Н. (2019). К вопросу о трении семиатомных высокоэнтروпийных сплавов и покрытий. *Вестник НИЦ МИСИ: актуальные вопросы современной науки*, (21), 58-67

188. Юров, В. М., Гученко, С. А. (2019). К вопросу о трении высокоэнтропийных сплавов и покрытий. *Интерактивная наука*, (9 (43)), 34-37.

189. Мысливченко, А. Н., Горбань, В. Ф., Крапивка, Н. А. (2017). Структурное состояние литых высокоэнтропийных сплавов с ГЦК-решёткой и его влияние на характеристики твёрдости. *Металлофизика и новейшие технологии*.

190. Мысливченко О. М., Горбань В. Ф., Самелюк А. В., Крапівка М. О. Вплив бору на структуру та фізико-механічні властивості високоентропійного сплаву $Ti_{30}Zr_{25}Hf_{15}Nb_{20}Ta_{10}$ ФХММ ТОМ 58, № 3, 2022 129-132

191. Gao, X., Wang, L., Guo, N., Luo, L., Zhu, G., Shi, C., Guo, J. (2021). In-situ development of MB2 and their effect on microstructure and mechanical properties of refractory $Hf_{0.5}Mo_{0.5}NbTiZr$ high entropy alloy matrix composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 96, 105473.

192. Zhang, H., Tang, H., He, Y. Z., Zhang, J. L., Li, W. H., Guo, S. (2017). Effect of heat treatment on borides precipitation and mechanical properties of $CoCrFeNiAl_{11.8}Cu_{0.7}B_{0.3}Si_{0.1}$ high-entropy alloy prepared by arc-melting and laser-cladding. *Jom*, 69(11), 2078-2083.

193. Zhang, H., Tang, H., He, Y. Z., Zhang, J. L., Li, W. H., & Guo, S. (2017). Effect of heat treatment on borides precipitation and mechanical properties of CoCrFeNiAl₁₁. 8Cu₀. 7B₀. 3Si₀. 1 high-entropy alloy prepared by arc-melting and laser-cladding. *Jom*, 69(11), 2078-2083.

194. Takeuchi, A., Inoue, A. (2005). Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials transactions*, 46(12), 2817-2829.

195. He, Y., Zhang, J., Zhang, H., & Song, G. (2017). Effects of different levels of boron on microstructure and hardness of CoCrFeNiAl_x Cu₀. 7Si₀. 1B_y high-entropy alloy coatings by laser cladding. *Coatings*, 7(1), 7.

196. Створення функціональних покриттів на поверхні маловуглецевої сталі багатостадійним електроіскровим легуванням хромом та графітом у насичувальних середовищах / Є. В. Іващенко, Г. Г. Лобачова, Н. А. Шаповалова, К. Є. Ігнасюк. *Проблеми тертя та зношування*. 2016. 2 (71). С. 62-66.

2. Гапонова О. П. Аналіз якості комплексних сульфоцементованих покриттів, отриманих методом електроіскрового легування. *Наукові нотатки*. 2019. Вип. 67. С. 24–28. <https://doi.org/10.36910/6775.24153966.2019.67.4>

198. Забезпечення захисту поверхонь торцевих імпульсних ущільнень турбомашин шляхом формування зносостійких наноструктур / В.Б.Тарельник, Є.В. Коноплянченко, О.П. Гапонова, Н.В. Тарельник. Суми: Видавництво "Університетська книга". 2022. 250 с.

199. Shankar P., Jain V. K., Sundararajan T. Analysis of spark profiles during EDM process, *Machining Science and Technology*. 1997. 1:2. 195-217. DOI: 10.1080/10940349708945647

200. Ahn Y.C., Chung Y.S. Numerical analysis of the electro-discharge machining process for alumina-titanium carbide composite II. unsteady state approach. *Korean J. Chem. Eng.* 2002. 19. P. 694–702. <https://doi.org/10.1007/BF02699320>

201. Коротаев Д.Н., Никитин Ю.Б., Иванова Е.В. Управление качеством формирования эксплуатационных параметров поверхностей при упрочнении электроискровым легированием. *Машиностроитель*. № 4. 2003. С. 65-69

202. Рыкалин Н.Н. Об условии расщепления решений линейного параболического уравнения на ортогональные составляющие. *ДАН СССР*. 1959. Т. 125. № 3. С. 519-522.

203. Рыкалин Н.Н. Об условии расщепления решений линейного параболического уравнения на ортогональные составляющие. *ДАН СССР*. 1959. Т. 125. № 3. С. 519-522.

204. Thermo-conduction equation fission method at thermophysic task solutions arising up at mechanical treatment / Ya.I. Baratz, L.R. Milovanova. *Вестник СГТУ*. 2010. № 1 (44). С. 28-34.

205. Моделирование температурного поля поверхности при электроискровом легировании металлов / В. Д. Власенко [и др.]. *Инженерные технологии и системы*. 2019. Т. 29, № 2. С. 218–233. DOI: <https://doi.org/10.15507/2658-4123.029.201902.218-233>