

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

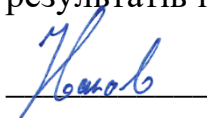
Іванов Олександр Олександрович

УДК 621.791.92

ДИСЕРТАЦІЯ
ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ
ЕЛЕКТРОДУГОВИХ ПОКРИТТІВ ІЗ ПОРОШКОВИХ ДРОТІВ НА
ОСНОВІ СИСТЕМИ Fe-Ti-B-C

Спеціальність 132 – «Матеріалознавство»
Галузь знань – 13 «Механічна інженерія»
Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

 Іванов О.О.

Науковий керівник:
кандидат технічних наук, доцент
Присяжнюк Павло Миколайович

АНОТАЦІЯ

Іванов О.О. Особливості структуроутворення та властивості електродугових покриттів із порошкових дротів на основі системи Fe-Ti-B-C. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – «Матеріалознавство» (13 – «Механічна інженерія»). – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ, 2021.

Об’єкт дослідження. Процес отримання зносостійких покриттів на основі системи Fe-Ti-B-C, шляхом наплавлення порошковими електродами.

Предмет дослідження. Особливості та закономірності формування структури та властивостей зносостійких покриттів на основі системи Fe-Ti-B-C методом наплавлення порошковими електродами та їх фізико-механічні характеристики.

Дисертація присвячена вирішенню актуальної науково-дослідницької та науково-практичної задачі, яка полягає у моделюванні та дослідженні особливостей структуроутворення зносостійких покриттів на основі системи Fe-Ti-B-C з додаванням Мо, з використанням чистих порошоків металів, та отриманні на основі цієї системи матеріалу з підвищеною стійкістю в умовах абразивної дії.

Проведено аналіз наукової літератури, щодо систем, що застосовуються як основа для електродів, призначених для відновлення та підвищення зносостійкості деталей обладнання, що працює в умовах інтенсивної абразивної дії. Розглянуто сучасний ринок електродів виробників різних країн, що пропонують електроди для відновлення такого обладнання. Встановлено, що більшість науковців та виробників спрямовують дослідження та розробку зносостійких матеріалів на основі системи Fe-Cr-C, яка характеризується високою твердістю, проте така твердість забезпечується за рахунок крихкості структури, яка складається з крупних карбідів хрому та крихкої евтектики. Додатки бору та металів Мо, Ti, V, W, Nb, Ta, в основному, направлені на

формування більш рівноважної структури та підвищення фізико-механічних властивостей структурних складових, при чому, процеси формування структури залишаються незмінними, що залишає актуальним питання пошуку альтернативної системи як основи для виготовлення зносостійких матеріалів.

Розглянуто перспективи дослідження системи Fe-Ti-B-C та її застосування, як основу, для розробки зносостійкого матеріалу з високими показниками фізико-механічних властивостей та стійкістю в умовах підвищеного навантаження. Також встановлено, що застосування вказаної системи доцільне тільки при використанні Ti у вигляді чистого порошку металу, на відміну від поширеного його (та інших карбідоутворюючих та боридоутворюючих металів IV-VI групи періодичної системи хімічних елементів) застосування науковцями та виробниками електродів у вигляді феросплавів. Використання чистих порошоків металів в реакційній суміші Me + B₄C забезпечує здійснення так званої *in-situ* реакції під час отримання покриття, що є принципово іншим механізмом структуроутворення ніж переплавлення під час застосування феросплавів. Встановлено що фізико-механічні та експлуатаційні властивості таких матеріалів є вищими ніж у матеріалів, отриманих з феросплавів.

Проведено порівняльний аналіз методів отримання зносостійкого покриття, з позицій простоти виконання методу, економічної доцільності, продуктивності, чистоти/якості отриманого покриття. Серед розглянутих поширених та деяких спеціальних методів отримання зносостійкого покриття, як найбільш універсальним, продуктивним, доцільним з позиції досліджень та таким, що забезпечує високу якість покриття, обрано електродугове наплавлення порошоківими електродами, також відоме як FCAW (*Flux-Cored Arc Welding*).

Розроблено дослідні електроди з реакційною сумішшю Me + B₄C, де Me суміш чистих порошоків металів (Ti + Mo) 30 %, ат., при концентраціях молібдену (в суміші Ti + Mo): 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 100 %, ат. Проведено дослідження мікроструктури та фазового

складу матеріалів методами скануючої електронної мікроскопії (SEM) та рентгенофазового аналізу, дослідження фізико-механічних властивостей, технологічних параметрів, лабораторні дослідження матеріалів при різних умовах абразивної та ударно-абразивної дії.

Виконано термодинамічне моделювання матеріалів системи Fe-Ti-Mo-B-C та розроблено термодинамічну базу даних даної системи. Моделювання проводилось із застосуванням даних наукової періодики та використанні параметрів, визначених шляхом *ab initio* моделювання, проведеного в межах досліджень даної дисертаційної роботи.

На основі змодельованих даних та їх інтерпретації з експериментальними даними, визначення фізико-механічних властивостей, результатів проведених експериментів визначено дослідний матеріал з найвищими комплексними показниками. На основі даної системи розроблено партію електродів, призначену для відновлення та підвищення зносостійкості обладнання, що працює в умовах змішаної абразивної дії з метою апробації дослідного матеріалу в реальних умовах роботи.

Проведено промислову апробацію розроблених електродів, яка підтвердила результати лабораторних випробувань та техніко-економічну доцільність застосування розроблених порошкових електродів на основі системи Fe-Ti-B-C з додаванням Mo для відновлення та підвищення зносостійкості деталей, що працюють в умовах інтенсивної абразивної дії та високих питомих і циклічних навантажень.

Встановлено, що зносостійкість робочих поверхонь ножів для зняття кори з деревини та секцій шнеків пресу для виробництва будівельної конструкційної кераміки наплавлена розробленими електродами підвищує довговічність у 2,8 та 1,9-2,0 рази, порівняно із деталями, відновленими серійними електродами.

Ключові слова: поверхневе зміцнення, структура, мікротвердість, тривала експлуатація, деградація, фізико-механічні характеристики матеріалу, технологія, наплавлення порошковими електродами, зносостійке покриття,

абразивна стійкість, оптично-цифровий контроль, титанові сплави, процес плавлення електрода, тверді сплави, *in-situ*, CALPHAD, карбіди, бориди, формування структури, молибденові сплави, *ab initio*, фазовий склад, довговічність, дрібнодисперсні порошки

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

У виданнях, що внесені до переліку наукометричної бази SCOPUS

1. Ivanov O., Prysyzhnyuk P., Lutsak D., Matviienkiv O., Aulin V., Improvement of Abrasion Resistance of Production Equipment Wear Parts by Hardfacing with Flux-Cored Wires Containing Boron Carbide/Metal Powder Reaction Mixtures, *Management Systems in Production Engineering*, 2020, Volume 28, Issue 3, pp. 178-183. DOI 10.2478/mspe-2020-0026
2. Shihab T., Prysyzhnyuk P., Semyanyk I., Andrusyshyn R., Ivanov O., Troshchuk L., Thermodynamic Approach to the Development and Selection of Hardfacing Materials in Energy Industry, *Management Systems in Production Engineering*, 2020, Volume 28, Issue 2, pp. 84-89. DOI 10.2478/mspe-2020-0013
3. Prysyzhnyuk P., Shlapak L., Ivanov O., Korniy S., Lutsak L., Burda M., Hnatenko I., Yurkiv V., In Situ Formation of Molybdenum Borides at Hardfacing by Arc Welding with Flux-Cored Wires Containing a Reaction Mixture of B₄C/Mo, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, 4/12 (106), pp. 46-51. DOI: 10.15587/1729-4061.2020.206568
4. Shihab T., Prysyzhnyuk P., Andrusyshyn R., Lutsak L., Ivanov O., Tsap I., Forming the Structure and the Properties of Electric Arc Coatings Based on High Manganese Steel Alloyed with Titanium and Niobium Carbides, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, 1/12 (103), pp. 38-44. DOI: 10.15587/1729-4061.2020.194164

У міжнародних виданнях, що внесені до наукометричних баз

5. Prysyzhnyuk P., Ivanov O., Lutsak D., Lutsak L., Wear Resistance Improvement of Equipment for Production of Building Ceramics by Hardfacing with Flux-Coerd Electrodes based on Fe-Ti-B-C System, MAPE, 2020, Volume 3, Issue 1, pp. 263-273. doi:10.2478/mape-2020-0023

У фахових виданнях

6. Іванов О., Присяжнюк П., Луцак Д., Бурда М., Луцак Л., Відновлення Робочих Органів Обладнання для Зняття Кори з Деревини, Проблеми трибології (Problems of Tribology), 2018, № 1, с. 99-105.

7. Ivanov O., Prysyzhnyuk P., Lutsak D., Burda M., Lutsak L., Increasing the durability of working elements of equipment for abrasive-containing masses processing, Problems of Tribology, 2019, 24 (3/93), pp. 14-21. DOI: <https://doi.org/10.31891/2079-1372-2019-93-3-14-21>

8. Іванов О., Присяжнюк П., Особливості Формування Структури та Властивостей Поверхневих Шарів Наплавлених Порошковими Дротоми Системи Fe-Ti-B-C, Вісник ХНАДУ, 2020, вип. 91, с. 111-115. DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2020.91.0.111

9. Іванов О., Дослідження структури та властивостей зносостійких покриттів отриманих методом наплавлення порошковими електродами на основі системи Fe-Ti-B-C, Центральнoукраїнський науковий вісник. Технічні науки, 2020, вип. 3(34), с. 81-87. DOI: [https://doi.org/10.32515/2664-262X.2020.3\(34\).81-87](https://doi.org/10.32515/2664-262X.2020.3(34).81-87)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

10. Іванов О., Луцак Д., Присяжнюк П., Луцак Л., Зміцнення корпусної частини породоруйнівного інструменту електродуговим наплавленням зносостійкого покриття / 1-ша Міжнародна науково-практична конференція «Підвищення надійності машин і обладнання»: матеріали конференції, м. Кропивницький, 17-19 квітня 2019 року, с. 17-18.

11. Іванов А., Присяжнюк П., Луцак Д., Луцак Л., Сенютович А., Формирование структуры и свойств износостойкого электродугового

покрытия системы Fe-Ti-B-C-Cr / 18-я Международная научно-техническая конференция «Инженерия поверхности и реновация изделий» 04-08 июня 2018 г., г. Свалява: материалы конференции, Киев, 2018, с. 70-72.

12. Иванов А., Присяжнюк П., Луцак Д., Повышение абразивной износостойкости деталей производственного оборудования наплавлением порошковыми электродами на основе боридов/карбидов металлов / 20-я Международная научно-техническая конференция «Инженерия поверхности и реновация изделий» 01-05 июня 2020 г., г. Киев: материалы конференции, Киев, 2020, с. 31-34.

13. Иванов О., Грунт О., Присяжнюк П., Особливості електродугового наплавлення калібруючих поверхонь шарошкових доліт порошковими електродами / XII науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих учених «Підвищення надійності машин і обладнання» 18-20 квітня 2018 року, м. Кропивницький: збірник тез доповідей, Кропивницький, 2018, с. 54-55.

14. Иванов О., Андрусин Р., Зміцнення бурових доліт наплавленням зносостійкого матеріалу / III Міжнародна науково-практична конференція «Прикладні науково-технічні дослідження» 3-5 квітня 2019 р., Івано-Франківськ: Матеріали III міжнародної науково-практичної конференції, с. 58.

15. Shihab T., Shlapak L., Prisyazhnyuk P., Ivanov O., Burda M., Increasing of durability of mechanical seals of oil and gas centrifugal pumps using tungsten-free metal-ceramic composites / XVI International Scientific and Engineering Conference “HERVICON + PUMPS” Hermetic Sealing, Vibration Reliability and Ecological Safety of Pump and Compressor Machinery, September 8-11, 2020, SumSU, Sumy, Ukraine.

16. Иванов О., Присяжнюк П., Цап І., Зміцнення калібруючих поверхонь бурових доліт електродуговим наплавленням зносостійкого матеріалу / II-га Міжнародна науково-технічна конференція «Машини, обладнання і матеріали для нарощування вітчизняного видобутку нафти і газу» 24-27 квітня 2018 року, м. Івано-Франківськ: матеріали конференції, с. 226-229.

17. Ivanov O., Formation Features of Titanium Borides and Titanium Carbides at Hardfacing by Flux-Cored Arc Welding Containing a Reaction Mixture of B_4C/Ti / I International Scientific and Practical Conference «Topical Aspects of Modern Science and Practice» September 21-24, 2020, Frankfurt am Main, Germany, pp. 354-356. DOI - 10.46299/ISG.2020.II.I

ABSTRACT

Ivanov O. Features of structure formation and properties of electric arc coatings from powder wires on the basis of Fe-Ti-B-C system. – Qualified scientific work as a manuscript.

The thesis for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 132 – «Material Science» (13 – «Mechanical Engineering»). – Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, 2021.

The object of the study. The process of obtaining wear-resistant hardfacing coatings based of the Fe-Ti-B-C system, by surfacing with powder electrodes.

The subject of the study. Features and regularities of formation of structure and properties of wear-resistant hardfacing coatings on the basis of Fe Fe-Ti-B-C system obtained by surfacing with powder electrode and their physical and mechanical characteristics.

The dissertation thesis devoted to solving an urgent scientific-research and practical-scientific problem, which consists in modeling and research of structure features formation of wear-resistant hardfacing coatings on the basis of Fe-Ti-B-C system with Mo addition, with the use of pure metals powders, and receiving the material on the basis of such system with increased durability in the conditions of long-term operation abrasive action.

The scientific literature analysis concerning the systems used as a basis for the electrodes intended for restoration and increasing of wear resistance of details of the equipment working in the conditions of the increased abrasive action is carried out. The modern market of electrodes of manufacturers of different countries offering electrodes for restoration of such equipment is considered. It has been found that most scientists and manufacturers direct research and development of wear-resistant materials based on Fe-Cr-C systems, which is characterized by high hardness, but such hardness is provided by the fragility of the structure, which consists of large chromium carbides and brittle eutectic. Additives of boron and metals Mo, Ti, V, W, Nb, Ta are mainly aimed at forming a more equilibrium structure and improving the physical and mechanical properties of structural components, while the processes

of structure formation remain unchanged, which leaves the question of finding an alternative system bases for the manufacture of wear-resistant materials.

Prospects of research of Fe-Ti-B-C system, and its application as a basis for development of wear-resistant material with high indicators of physical and mechanical properties and stability in the conditions of the increased loading are considered. It was also found that the use of this system is appropriate only when using Ti as a pure metal powder, in contrast to its common (and other carbide-forming and boride-forming metals of group IV-VI of the periodic table of chemical elements) by scientists and manufacturers of electrodes in the form of ferro powders. The use of pure metal powders in the reaction mixture $Me + B_4C$ provides the implementation of the so-called *in-situ* technology during the production of the coating, which is a fundamentally different mechanism of structure formation than remelting during the use of ferro powders. It is established that the physical-mechanical and operational properties of such materials are higher than those obtained from ferropowders.

A comparative analysis of methods of obtaining a wear-resistant coating, from the standpoint of simplicity of the method, economic feasibility, productivity, purity / quality of the obtained coating. Among the considered common and some special methods of obtaining a wear-resistant coating, as the most versatile, productive, feasible from the point of view of research and providing high quality coating, chosen electric arc surfacing with powder electrodes, also known as FCAW (*Flux-Cored Arc Welding*).

Experimental electrodes with a reaction mixture of $Me + B_4C$ were developed, where Me is a mixture of pure metal powders (Ti + Mo) 30%, at., At concentrations of molybdenum (in a mixture of Ti + Mo): 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 100 %, at. The study of the microstructure and phase composition of materials by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray phase analysis, study of physical and mechanical properties, technological parameters, laboratory studies of materials under different conditions of abrasive and shock-abrasive action.

Thermodynamic modeling of materials of the Fe-Ti-Mo-B-C system is performed and the thermodynamic database of this system is developed. The modeling was performed using the data of scientific periodicals and using the parameters determined by *ab initio* modeling, conducted within the research of this dissertation.

On the basis of the modeled data and their interpretation with experimental data, definition of physical and mechanical properties, results of the carried-out experiments the research material with the highest complex indicators is defined. Based on this system, a batch of electrodes was developed to restore and increase the wear resistance of equipment operating in conditions of mixed abrasive action in order to test the test material in real operating conditions.

Industrial testing of the developed electrodes was carried out and confirmed the results of laboratory tests and technical and economic feasibility of using the developed powder electrodes based on Fe-Ti-B-C system with the addition of Mo for restoring and increasing of wear resistance of parts in the working conditions of intense abrasive wear and high specific and cyclic loads.

It is established that the wear resistance of the working surfaces of knives for removing bark from wood and sections of press augers for the production of building ceramics deposited with developed electrodes increases the durability by 2,8 and 1,9-2,0 times, compared with parts restored with serial electrodes.

Keywords: surface hardening, structure, microhardness, long-term operation, degradation, physicommechanical characteristics of material, technology, flux-cored arc welding, hardfacing coating, abrasion wear resistance, optical and digital control, titanium alloys, electrode melting process, hard alloys, *in-situ*, CALPHAD, carbides, borides, structure formation, molybdenum alloys, *ab initio*, phase composition, durability, fine-sized powders

**LIST OF PUBLICATIONS ON THE SUBJECT OF THE
DISSERTATION**

**Scientific papers, in which the main scientific results of the dissertation are
published**

In the publications included in the list of the SCOPUS scientometric database

1. Ivanov O., Prysyzhnyuk P., Lutsak D., Matviienkiv O., Aulin V., Improvement of Abrasion Resistance of Production Equipment Wear Parts by Hardfacing with Flux-Cored Wires Containing Boron Carbide/Metal Powder Reaction Mixtures, Management Systems in Production Engineering, 2020, Volume 28, Issue 3, pp. 178-183. DOI 10.2478/mspe-2020-0026

2. Shihab T., Prysyzhnyuk P., Semyanyk I., Andrusyshyn R., Ivanov O., Troshchuk L., Thermodynamic Approach to the Development and Selection of Hardfacing Materials in Energy Industry, Management Systems in Production Engineering, 2020, Volume 28, Issue 2, pp. 84-89. DOI 10.2478/mspe-2020-0013

3. Prysyzhnyuk P., Shlapak L., Ivanov O., Korniy S., Lutsak L., Burda M., Hnatenko I., Yurkiv V., In Situ Formation of Molybdenum Borides at Hardfacing by Arc Welding with Flux-Cored Wires Containing a Reaction Mixture of B₄C/Mo, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2020, 4/12 (106), pp. 46-51. DOI: 10.15587/1729-4061.2020.206568

4. Shihab T., Prysyzhnyuk P., Andrusyshyn R., Lutsak L., Ivanov O., Tsap I., Forming the Structure and the Properties of Electric Arc Coatings Based on High Manganese Steel Alloyed with Titanium and Niobium Carbides, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2020, 1/12 (103), pp. 38-44. DOI: 10.15587/1729-4061.2020.194164

In international publications included in scientometric databases

5. Prysyzhnyuk P., Ivanov O., Lutsak D., Lutsak L., Wear Resistance Improvement of Equipment for Production of Building Ceramics by Hardfacing with Flux-Coerd Electrodes based on Fe-Ti-B-C System, MAPE, 2020, Volume 3, Issue 1, pp. 263-273. doi:10.2478/mape-2020-0023

In scientific professional publications of Ukraine

6. Ivanov O., Prysyzhnyuk P., Lutsak D., Burda M., Lutsak L., Vidnovlennia Robochykh Orhaniv Obladnannia dlia Zniattia Kory z Derevyiny, Problemy trybolohii (Problems of Tribology), 2018, № 1, s. 99-105.

7. Ivanov O., Prysyzhnyuk P., Lutsak D., Burda M., Lutsak L., Increasing the durability of working elements of equipment for abrasive-containing masses processing, Problems of Tribology, 2019, 24 (3/93), pp. 14-21. DOI: <https://doi.org/10.31891/2079-1372-2019-93-3-14-21>

8. Ivanov O., Prysyzhnyuk P., Osoblyvosti Formuvannia Struktury ta Vlastyvostei Poverkhnevyykh Shariv Naplavlenykh Poroshkovymy Drotamy Systemy Fe-Ti-B-C, Visnyk KhNADU, 2020, vyp. 91, s. 111-115. DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2020.91.0.111

9. Ivanov O., Doslidzhennia struktury ta vlastyvostei znosostiikykh pokryttiv otrymanykh metodom naplavlennia poroshkovymy elektrodamy na osnovi systemy Fe-Ti-B-C, Tsentralnoukrainskyi naukovyi visnyk. Tekhnichni nauky, 2020, vyp. 3(34), s. 81-87. DOI: [https://doi.org/10.32515/2664-262X.2020.3\(34\).81-87](https://doi.org/10.32515/2664-262X.2020.3(34).81-87)

Published works of approbatory character

10. Ivanov O., Lutsak D., Prysyzhnyuk P., Lutsak L., Zmitsnennia korpusnoi chastyny porodoruinivnoho instrumentu elektroduhovym naplavlenniam znosostiikoho pokryttia / 1-sha Mizhnarodna naukovo-praktychna konferentsiia «Pidvyshchennia nadiinosti mashyn i obladnannia»: materialy konferentsii, m. Kropyvnytskyi, 17-19 kvitnia 2019 roku, s. 17-18.

11. Ivanov A., Prysyzhnyuk P., Lucak D., Lucak L., Senyutovich A., Formirovanie struktury i svojstv iznosostojkogo elektrodugovogo pokrytiya systemy Fe-Ti-B-C-Cr / 18-ya Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya «Inzheneriya poverhnosti i renovaciya izdelij» 04-08 iyunya 2018 g., g. Svalyava: materialy konferencii, Kiev, 2018, s. 70-72.

12. Ivanov A., Prysyzhnyuk P., Lucak D., Povyshenie abrazivnoj iznosostojkosti detalej proizvodstvennogo oborudovaniya naplavlenniem poroshkovymi elektrodami na osnove boridov/karbidov metallov / 20-ya

Mezhdunarodnaya nauchno-tehnicheskaya konferenciya «Inzheneriya poverhnosti i renovaciya izdelij» 01-05 iyunya 2020 g., g. Kiev: materialy konferencii, Kiev, 2020, s. 31-34.

13. Ivanov O., Hrunt O., Prsyazhnyuk P., Osoblyvosti elektroduhovoho naplavlennia kalibriuichykh poverkhon sharoshkovykh dolit poroshkovymy elektrodamy / XII naukovo-praktychna konferentsiia studentiv, aspirantiv ta molodykh uchenykh «Pidvyshchennia nadiinosti mashyn i obladnannia» 18-20 kvitnia 2018 roku, m. Kropyvnytskyi: zbirnyk tez dopovidei, Kropyvnytskyi, 2018, s. 54-55.

14. Ivanov O., Andrusyshyn R., Zmitsnennia burovykh dolit naplavlenniam znosostiikoho materialu / III Mizhnarodna naukovo-praktychna konferentsiia «Prykladni naukovo-tehnichni doslidzhennia» 3-5 kvitnia 2019 r., Ivano-Frankivsk: Materialy III mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii, s. 58.

15. Shihab T., Shlapak L., Prsyazhnyuk P., Ivanov O., Burda M., Increasing of durability of mechanical seals of oil and gas centrifugal pumps using tungsten-free metal-ceramic composites / XVI International Scientific and Engineering Conference “HERVICON + PUMPS” Hermetic Sealing, Vibration Reliability and Ecological Safety of Pump and Compressor Machinery, September 8-11, 2020, SumSU, Sumy, Ukraine.

16. Ivanov O., Prsyazhnyuk P., Tsap I., Zmitsnennia kalibriuichykh poverkhon burovykh dolit elektroduhovym naplavlenniam znosostiikoho materialu / II-ha Mizhnarodna naukovo-tehnichna konferentsiia «Mashyny, obladnannia i materialy dlia naroshchuvannia vitchyznianoho vydobutku nafty i hazu» 24-27 kvitnia 2018 roku, m. Ivano-Frankivsk: materialy konferentsii, s. 226-229.

17. Ivanov O., Formation Features of Titanium Borides and Titanium Carbides at Hardfacing by Flux-Cored Arc Welding Containing a Reaction Mixture of B_4C/Ti / I International Scientific and Practical Conference «Topical Aspects of Modern Science and Practice» September 21-24, 2020, Frankfurt am Main, Germany, pp. 354-356. DOI - 10.46299/ISG.2020.II.I

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД І АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ДОСЛІДЖЕННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Fe-Ti-B-C.....	29
1.1 Аналіз сучасних систем легування та матеріалів, що використовуються для отримання зносостійких покриттів.....	29
1.1.1 Системи на основі Cr.....	29
1.1.2 Системи на основі Ti.....	34
1.2 Методи отримання покриття.....	36
1.3 Особливості формування структури та властивостей електродугових покриттів із порошкових електродних матеріалів.....	42
1.4 Аналіз сучасних серійних наплавочних матеріалів провідних виробників та їх практичне застосування.....	48
1.5 Методи теоретичного аналізу фазового складу багатокомпонентних систем перспективних для вибору систем легування порошкових електродів.....	54
1.6 Висновки до розділу 1.....	56
РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.....	57
2.1 Вхідні матеріали, їх характеристики та обладнання для виготовлення дослідних електродів.....	57
2.1.1 Вхідні матеріали та їх властивості.....	57
2.1.2 Методика отримання дослідних електродів.....	61
2.1.3 Виготовлення дослідних шліфів.....	66
2.2 Дослідження мікроструктури та фазового складу дослідних зразків.....	67

2.3	Методика розрахунку термічного циклу в процесі наплавлення.....	68
2.4	Триботехнічні дослідження.....	70
2.4.1	Дослідження зносостійкості в умовах тертя по незакріпленому абразиву.....	70
2.4.2	Дослідження зносостійкості в умовах газоабразивного зношування.....	74
2.4.3	Дослідження зносостійкості в умовах ударно-абразивного зношування.....	75
2.4.4	Дослідження зносостійкості в умовах зношування по закріпленому абразиву	76
2.5	Визначення фізико-механічних характеристик дослідних матеріалів.....	78
2.5.1	Вимірювання мікротвердості та твердості.....	78
2.5.2	Тріщиностійкість.....	78
2.5.3	Склерометричні дослідження.....	79
2.6	Термодинамічне моделювання фазового складу наплавленого шару.....	80
2.7	Моделювання форми, геометрії та будови частинки.....	81
2.8	Висновки до розділу 2.....	82
РОЗДІЛ 3	ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ ЛЕГУВАННЯ Fe–Ti (Mo)–B–C.....	83
3.1	Вибір моделей “конкуруючих” фаз системи Fe–Ti (Mo)–B–C для розрахунку їх стабільності.....	83
3.1.1	Моделі оптимізації вільної енергії системи Fe–Ti (Mo)–B–C.....	83
3.1.2	Моделі для неупорядкованих твердих розчинів та розплаву системи Fe–Ti (Mo)–B–C.....	89
3.1.3	Моделі для стехіометричних сполук системи Fe–Ti (Mo)–B–C.....	95

3.2	Визначення стабільності потрійних сполук системи В–Мо–С на основі ab initio моделювання.....	96
3.3	Визначення термодинамічних функцій та параметрів моделі для системи В-С-Мо.....	102
3.4	Формування фазового складу у покриттях системи Fe–Ti (Mo)–В–С за рівноважних умов.....	107
3.5	Висновки до розділу 3.....	120
РОЗДІЛ 4	ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ ДОСЛІДНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	121
4.1	Вплив марки порошку титану на формування структури дослідних зразків.....	121
4.2	Дослідження структури покриттів із електродних матеріалів системи Fe-Ti-Mo-B-C.....	126
4.3	Дослідження впливу реакційної суміші Me + B + C на формування структури дослідних покриттів.....	138
4.4	Дослідження зони сплавлення дослідних зразків з основою	142
4.5	Моделювання форми, геометрії та будови частинки.....	147
4.6	Висновки до розділу 4.....	154
РОЗДІЛ 5	МЕХАНІЧНІ, ТРИБОТЕХНІЧНІ І ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ ПРОМИСЛОВЕ ЗАСТОСУВАННЯ.....	155
5.1	Фізико-механічні властивості.....	155
5.2	Результати триботехнічних випробувань на зносостійкість	160
5.2.1	Зносостійкість в умовах тертя по незакріпленому абразиву	160
5.2.2	Зносостійкість в умовах газоабразивного зношування.....	164
5.2.3	Зносостійкість в умовах тертя закріпленим абразивом.....	165
5.2.4	Зносостійкість в умовах тертя ударно-абразивним.....	167
5.3	Технологічні особливості отримання покриття.....	168

5.4 Розрахунок та експериментальне визначення термічного циклу при наплавленні порошковими електродами системи легування Fe-Ti-Mo-W-C.....	171
5.5 Промислове впровадження розроблених електродних матеріалів.....	176
5.5.1 Відновлення та зміцнення робочої поверхні ножів для зняття кори.....	177
5.5.2 Відновлення та зміцнення багатосекційного шнека преса для виготовлення будівельної кераміки.....	178
5.6 Висновки до розділу 5.....	181
ВИСНОВКИ.....	182
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	183
ДОДАТКИ.....	203

ВСТУП

Актуальність теми. Для розроблення нових матеріалів, які характеризуються високими фізико-механічними властивостями та стійкістю до зношування при різних умовах роботи необхідний комплексний та масштабний підхід до питання. Критичний *аналіз* класичної та сучасної *наукової періодики* надає інформацію про тенденції удосконалення існуючих матеріалів та розроблення нових, які, за рахунок своїх властивостей та економічних факторів, спроможні конкурувати з наявними серійними матеріалами. Термодинамічне, *моделювання* структури та інші види *моделювання*, основані на теоретичних, розрахункових та експериментальних даних, дозволяють прогнозувати параметри та властивості матеріалу, а також більш точно і детально заглибитись у закономірності будови, формування структури, властивостей та факторів, що можуть впливати на використання, експлуатацію та застосування матеріалу відповідно до певних галузей. *Експериментальні дослідження* та апробація результатів сприяють підтвердженню змодельованих даних, та дозволяють отримати дані щодо матеріалу, його структури та властивостей, при реальних умовах роботи та реальному середовищі. Таким чином, для повного, детального та наукоємного дослідження особливостей структуроутворення та властивостей матеріалу необхідно поєднання цих трьох етапів, а саме – *аналізу наукової літератури*, різного роду *моделювання* та *експериментальних досліджень*.

Нанесення на робочі поверхні деталей машин та елементів обладнання зносостійкого матеріалу є сучасним, перспективним та продуктивним методом підвищення їх зносостійкості. Різновиди методу отримання покриття та вхідних систем матеріалу, дозволяють використовувати такий метод універсально, в залежності від багатьох факторів, включаючи умови роботи, види навантажень та середовищ, в яких працює деталь чи елемент конструкції. Робочі поверхні деталей машин та механізмів, що відносяться до нафтогазової, машинобудівної, деревообробної, землеобробної галузей, обладнань, що працюють з переробкою деревних, пластикових та металевих відходів,

обладнань, що використовуються при виготовленні будівельної конструкційної кераміки, твердого деревного чи кам'яного палива, завжди потребують відновлення, яке є економічно вигідним та доцільним для конкретних умов роботи. Економічно важливими є тривалість роботи поверхні (деталі/конструкції) між вимушеними ремонтними періодами, вартість матеріалу для відновлення (підвищення зносостійкості) та вартість виконання методу відновлення (підвищення зносостійкості). Робочі поверхні деталей згаданого вище обладнання практично завжди працюють в умовах підвищених питомих та циклічних навантажень (шнеки для виготовлення конструкційної будівельної кераміки при 75 МПа, для виготовлення паливних брикетів/гранул > 45 МПа), за умов помірних ударних навантажень (ножі для зняття кори з деревини, ножі для подрібнення ПЕТ-відходів), при зношуванні закріпленим та незакріпленим абразивом (глинозем – 15...19 ГПа, кремнезем – 9...11 ГПа). Враховуючи вказане вище, матеріал для відновлення та підвищення зносостійкості робочих органів такого обладнання повинен поєднувати високі значення твердості, стійкості в умовах абразивної дії при високих питомих та циклічних навантаженнях. Створення такого матеріалу ускладнюється тим, що збільшення твердості матеріалу (для типових матеріалів для наплавлення, наприклад на основі хрому і вольфраму) призводить до підвищення його крихкості. Проте, забезпечення, у матеріалі, формування структури, яка складається з твердих, дрібних, рівномірно-розподілених, рівновісних включень у відносно менш твердій матриці призведе до отримання необхідних експлуатаційних властивостей при конкретних умовах роботи.

Аналіз наукової літератури, моделювання та експериментальні та апробаційні дослідження дозволяють вибрати необхідну систему матеріалів, метод отримання покриття та визначити очікувані закономірності та особливості структуроутворення та властивості матеріалів.

Покриття, отримані нанесенням реліту (матеріалу на основі карбиду вольфраму) залишаються одним із найбільш твердих матеріалів для підвищення зносостійкості. Однак, їх висока вартість, низька стійкість в

умовах дії незакріпленого абразиву, що є наслідком крупнозернистої структури, сприяють пошуку альтернативних систем для нанесення покриття. Такими системами виступають Fe-Me-C, Fe-Me-B, Fe-Me-B-C, де Me – карбідоутворюючий та боридоутворюючий метал IV – VI групи періодичної системи елементів. Найбільш вивченими та досліджуваними системами являються такі, в яких, в якості Me виступають Cr або Ti, при чому, часто системи додатково легуються іншими металами IV – VI групи. Система з Ti також актуальна з огляду на те, що в Україні знаходяться найбільші в Європі ресурси і запаси титану (~ 17 родовищ), родовища якого знаходяться в Київській, Дніпропетровській, Харківській та Житомирській областях.

Як метод отримання покриття, електродугове наплавлення порошковими електродами (Flux-Cored Arc Welding – FCAW) характеризується рядом переваг серед подібних методів отримання покриття (наплавлення в захисних газах (Shielded Metal Arc Welding - SMAW), лазерне наплавлення, напилення та інші), таких як економічність, продуктивність, якість покриття, товщина шару, простота виконання.

Тому, отримання зносостійкого покриття шляхом наплавлення порошковими електродами, з високими експлуатаційними показниками та фізико-механічними властивостями, дослідження його особливостей структуроутворення є актуальним науково-практичним завданням матеріалознавства, що вимагає наукоємних підходів, щодо розроблення нових систем легування, до яких відноситься система Fe-Ti-B-C.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до тематичного плану науково-дослідних робіт Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (ІФНТУНГ), є складовою частиною наукового напрямку кафедри зварювання ІФНТУНГ, а також тематиці науково-дослідної роботи «Розробка методів і засобів підвищення експлуатаційних характеристик робочих поверхонь технічного оснащення об'єктів безпекової інфраструктури» РК 0120U102113, де дисертант був виконавцем.

Мета та завдання дослідження. Встановлення особливостей та закономірностей формування структури та властивостей зносостійких покриттів на основі системи Fe-Ti-B-C та розроблення, на основі цієї системи, матеріалу, який характеризується достатніми експлуатаційними властивостями в умовах інтенсивної абразивної дії та підвищених питомих тисків.

Для досягнення вказаної мети необхідно вирішити такі основні завдання:

1) Провести огляд та аналіз наукової літератури, аналітичних даних та ринку електродів для визначення перспективної системи для можливості створення, на її основі, зносостійких покриттів шляхом електродугового наплавлення порошковими електродами;

2) Вирішити проблему технологічності чистих дрібнодисперсних порошків металів для рівномірного заповнення оболонки при виготовленні порошкових електродів;

3) Провести моделювання фазової рівноваги у системі Fe-Ti-Mo-B-C у діапазоні концентрацій перспективних для розроблення покриттів із застосуванням методу CALPHAD;

4) Дослідити особливості та механізми структуроутворення і властивостей покриттів на основі системи Fe-Ti-B-C при легуванні Mo;

5) Визначити фізико-механічні та триботехнічні властивості покриттів системи легування Fe-Ti-Mo-B-C;

6) Запропонувати технологію нанесення електродугових покриттів системи Fe-Ti-Mo-B-C з підвищеною стійкістю до абразивного зношування.

Об'єкт дослідження. Процес отримання зносостійких покриттів на основі системи Fe-Ti-B-C, шляхом наплавлення порошковими електродами.

Предмет дослідження. Особливості та закономірності формування структури та властивостей зносостійких покриттів на основі системи Fe-Ti-B-C методом наплавлення порошковими електродами та їх фізико-механічні характеристики.

Методи дослідження. Дослідні зразки виготовлялись шляхом наплавлення порошковими електродами, заповненими реакційною сумішшю $Me + V_4C_3$, в якій Me – суміш чистих порошоків металів $Ti + Mo$ при різних співвідношеннях. Структуру отриманих зразків визначали методами скануючої електронної мікроскопії (SEM), металографічного, рентгеноструктурного (XRD) аналізу; властивості отриманих зразків визначали випробуваннями на твердість, мікротвердість, проводячи склерометричні дослідження, визначення тріщиностійкості, експерименти по визначенню зносостійкості за різних умов дії абразиву.

Експериментальна частина досліджень реалізована на лабораторному обладнанні кафедри зварювання Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (м. Івано-Франківськ), на базі лабораторій МНВЦ «Епсілон» (м. Івано-Франківськ), науково-дослідних лабораторій Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України (м. Львів).

Моделювання виконано із застосуванням програмних продуктів CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package) та OpenCalphad.

Наукова новизна результатів:

- Вперше, на основі комплексу експериментальних досліджень, встановлено, що у порошкових електродних матеріалах системи легування $Fe-Ti-V-C$ із вмістом $Ti \sim 16$, $V \sim 5.5$, $C \sim 1.5$ мас. % часткова (~ 50 ат. %) заміна Ti на Mo призводить до утворення у структурі покриття значної кількості (~ 20 об. %) фази на основі Mo_2FeV_2 із високою мікротвердістю ($\sim 35 - 40$ ГПа) та забезпечує високу твердість покриття ~ 67 HRC;

- Отримала подальший розвиток теорія моделювання фазової рівноваги у багатокомпонентних системах методом CALPHAD, шляхом доповнення термодинамічних даних для системи $Fe-Ti-Mo-V-C$ новими параметрами потрійних сполук системи $V-Mo-C$, отриманих за результатами квантово-хімічних розрахунків та розроблення бази даних термодинамічних функцій для прогнозування фазового складу сплавів даної системи та, відповідно,

обґрунтованого вибору елементного складу електродних матеріалів для наплавлення;

- Вперше, на основі побудованої 3D моделі зерна фази Mo_2FeV_2 , яка утворюється в електродугових покриттях системи Fe-Ti-Mo-V-C, виявлено, що в їх центральних областях знаходяться дисперсні (розмірами $\sim 1-2$ мкм), рівномірно розташовані огранені зерна фази на основі TiC, сформованої *in-situ*, що свідчить про їх модифікуючу роль при формуванні структури покриттів;

- За результатами триботехнічних випробувань при різних умовах абразивного зношування електродугових покриттів із порошкових дротів системи Fe-16(Ti+Mo)-5.5V-1.5C встановлено, що при об'ємному співвідношенні Ti:Mo у вихідній шихті від 0.42 до 1 їх зносостійкість є вищою порівняно із покриттями нанесеними із використанням серійних високохромистих матеріалів на 50-60 %, що дає підстави для використання розроблених матеріалів для заміни серійних у важких умовах роботи;

- Встановлено, що використання розроблених електродних матеріалів на основі системи легування Fe-Ti-V-C із добавками Mo при нанесенні електродугових покриттів на робочі поверхні ножів для зняття кори з деревини та шнеків пресів для виробництва будівельної кераміки дозволяє підвищити їх довговічність у 2,8 та 1,9-2,0 рази, відповідно.

Практична цінність одержаних результатів.

На основі проведених термодинамічного моделювання та досліджень розроблено електродний матеріал з високим рівнем фізико-механічних і технологічних властивостей, з структурою, відмінною від серійних наплавочних матеріалів, оскільки в основі процесів структуроутворення приймає участь *in-situ* формування. Результати лабораторних досліджень зносостійкості при різних умовах абразивної дії показують, що даний матеріал характеризується вищою зносостійкістю у порівнянні з серійними електродами для відновлення та підвищення зносостійкості. Практична цінність полягає також у тому, що при вищих фізико-механічних та

експлуатаційних властивостях, вартість виготовлення таких електродів менша вартості серійних електродів.

Промислова апробація розроблених електродів для відновлення та підвищення зносостійкості робочих органів обладнання, що працює в умовах змішаної абразивної дії підтверджує дані, отримані при лабораторних дослідженнях та практичну цінність одержаних результатів, що підтверджується відповідними актами впровадження.

Результати дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу при читанні курсів лекцій «Основи матеріалознавства».

Особистий внесок здобувача.

Основні положення та результати досліджень за темою дисертаційної роботи автор отримав самостійно. Постановка мети, наукових задач, вибір об'єкта досліджень, обговорення одержаних результатів виконано спільно з науковим керівником. У працях, написаних у співавторстві, здобувачу належить:

[1] – проведено дослідження застосування чистих порошків металів для забезпечення здійснення *in-situ* механізмів при структуроутворенні покриттів шляхом наплавлення порошковими електродами систем Fe-Ti-B-C, Fe-Cr-B-C, Fe-Mo-B-C, Fe-Ti-Mo-B-C, Fe-Ti-Cr-B-C;

[2] – проведено оцінку впливу порошку титану на механізми термодинамічної взаємодії при формуванні структури електродугового покриття багатокомпонентної системи;

[3] – проаналізовано умови та особливості роботи шнека для виготовлення конструкційної кераміки, проведено лабораторні та апробаційні дослідження зносостійкості робочих поверхонь шнека, зміцненого розробленим електродним матеріалом на основі системи Fe-Ti-Mo-B-C в умовах інтенсивної абразивної дії;

[4] – проведено оцінку впливу карбїду титану на твердість та абразивну стійкість електродугових покриттів багатокомпонентних систем;

[5] – проведення досліджень структури та фазового складу покриття отриманого наплавленням порошковими електродами системи Fe-Mo-B-C. Запропоновано схему утворення покриття шляхом наплавлення порошковими електродами з реакційною сумішшю чистого порошку Mo та карбіду бору B_4C .

[6] – аналіз умов роботи, механізмів та характеру зношування робочих поверхонь обладнання для зняття кори з деревини;

[7] – аналіз умов роботи, механізмів та характеру зношування робочих поверхонь обладнання, що працює в умовах підвищеної абразивної дії. Порівняння зносостійкості робочих поверхонь, відновлених серійними електродами типу реліт та електродами системи Fe-Ti-B-C, в основі формування яких приймає участь *in-situ* механізм;

[8] – визначення впливу марки порошку титану на особливості формування структури та властивостей поверхневих шарів, наплавлених порошковими дротами системи Fe-Ti-B-C;

[9] – досліджено застосування порошків чистих металів при формуванні структури та властивостей покриттів, наплавлених порошковими електродами систем Fe-Ti-B-C та Fe-Ti-Mo-B-C, визначення механічних властивостей та оцінка технологічних властивостей;

[10] – оцінено та обгрунтовано залежність триботехнічних властивостей електродугових покриттів системи Fe-Ti-Cr-B-C в умовах інтенсивної абразивної дії;

[11] – досліджено *in-situ* механізм формування карбіду титану TiC , модифікуючого карбіди хрому в системі Fe-Ti-Cr-B-C;

[12] – досліджено та обгрунтовано застосування модифікаторів TiC , сформованих *in-situ* на механічні властивості електродугових покриттів систем Fe-Ti-B-C-Cr, Fe-Ti-Mo-B-C, Fe-Ti-Cr-B-C;

[13] – досліджено вплив легуючих добавок перехідних металів IV-VI групи періодичної системи елементів на механічні властивості поверхонь, отриманих наплавленням порошковими електродами системи Fe-Ti-Cr-B-C;

[14] – досліджено вплив карбіду та нітриду ванадію на твердість зносостійкого покриття;

[15] – удосконалено методику проведення триботехнічних випробувань при сухому терті по закріпленому абразиву;

[16] – визначено технологічні особливості підвищення зносостійкості породоруйнівного інструменту порошковими електродами системи Fe-Ti-Cr-V-C;

[17] – визначено температурні залежності формування дибориду титану TiB_2 при застосуванні металевого порошку титану в складі порошкових електродів під час наплавлення.

Апробації результатів дисертації.

Основні положення дисертаційної роботи були вислухані, обговорені та отримали схвалення на: 1-шій Міжнародній науково-практичній конференції «Підвищення надійності машин і обладнання» (17-19 квітня 2019, м. Кропивницький), 18-тій Міжнародній науково-технічній конференції «Інженерія поверхні та реновація виробів» (04-08 червня 2018, м. Свалява), 20-тій Міжнародній науково-технічній конференції «Інженерія поверхні та реновація виробів» (01-05 червня 2020, м. Київ), XII науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Підвищення надійності машин і обладнання» (18-20 квітня 2018, м. Кропивницький), III Міжнародній науково-практичній конференції «Прикладні науково-технічні дослідження» (03-05 квітня 2019, м. Івано-Франківськ), XVI Міжнародній науково-практичній конференції «HERVICON + PUMPS» (08-11 вересня 2020, м. Суми), II-гій Міжнародній науково-технічній конференції «Машини, обладнання і матеріали для нарощування вітчизняного видобутку нафти і газу» (24-27 квітня 2018, м. Івано-Франківськ), I-шій Міжнародній науково-практичній конференції «Topical Aspects of Modern Science and Practice» (21-24 вересня 2020, Франкфурт-на-Майні, Німеччина).

У повному обсязі робота доповідалась автором і отримала позитивний відгук на фаховому науковому семінарі кафедри зварювання ІФНТУНГ (2021 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано **17** робіт, із них **4**, які входять до наукометричної бази SCOPUS, **1** у міжнародному виданні, яке входить до наукометричних баз, **4** входять до спеціалізованих фахових видань та 8 тез доповідей на конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку використаних джерел, який налічує 172 найменування, та додатків. Повний обсяг роботи становить 219 сторінку (202 сторінок основного тексту та 17 сторінок додатків), в тому числі 100 рисунків, 17 таблиць і 4 додатки.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД І АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ДОСЛІДЖЕННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Fe-Ti-B-C

1.1 Аналіз сучасних систем легування та матеріалів, що використовуються для отримання зносостійких покриттів

Серед науковців, що відіграють значну роль у дослідженні матеріалів зносостійких покриттів систем Fe-Me-B, Fe-Me-C, Fe-Me-B-C (де Me – карбідо- та боридоутворюючий метал IV – VI групи періодичної системи елементів) важливий внесок роблять науковці Китаю [18-34], Індії [35-38], США [39-41], України [42-47] та Росії [48-50]. В той час як дослідження науковців у галузі матеріалознавства та трибології зносостійких електродугових покриттів Китаю, Індії та США, в основному, сконцентровані на дослідженнях систем з Cr, як основного карбідо- та боридоутворюючого елемента [18, 20, 25, 26, 30-33, 35, 36, 38, 41], науковці України та Росії більше зосереджені на безвольфрамових системах з Ti [43, 44, 46, 49].

1.1.1 Системи на основі Cr

У випадку дослідження систем з Cr, в роботах [18, 37], встановлено, що для отримання зносостійкої структури в системі Fe-Cr-C, яка складається з первинних M_7C_3 карбідів, необхідний вміст C – більше ніж 4.2 % та Cr – більше 10 %. Мікроструктура матеріалів отриманих із систем Fe-Cr-C [18, 26, 35, 37, 51, 52] складається з первинних, видовжених «голчастих» M_7C_3 карбідів хрому та евтектики типу Fe(Cr)+(M₇C₃). Евтектики на основі (Cr, Fe)₇C₃+ αFe та (Cr, Fe)₂₃C₆+ αFe являють собою крупнодисперсні каркасні структури з низькою тріщиностійкістю. Така структура характеризується високою твердістю, але її твердість забезпечується за рахунок високого вмісту карбідної фази (Cr, Fe)₇C₃, що є основною причиною високої крихкості поверхневого шару. При цьому, тріщиноутворення спостерігається як при нанесенні покриття (рисунок 1.1) так і при експлуатації, навіть при незначних динамічних навантаженнях.

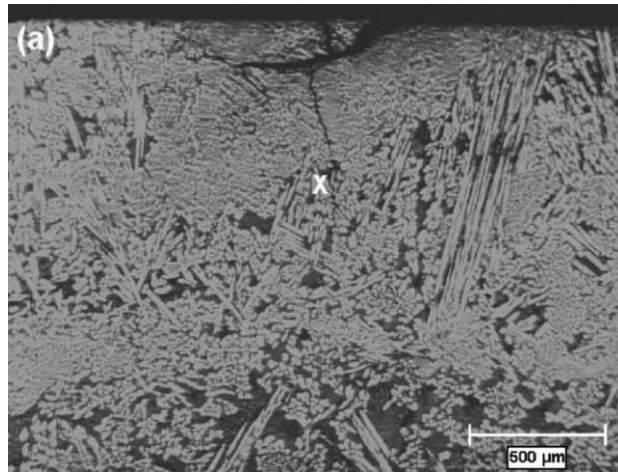


Рисунок 1.1 – Тріщина (позначена символом «x») утворена при отриманні зносостійкого покриття системи Fe-Cr-C [51]

Також, часто розглядаються системи на основі Cr з вмістом В – Fe-Cr-V-C [20, 42, 53, 54, 55], в яких бор, в основному, розчиняється в евтектиках α -(Fe-Cr)+(Fe, Cr)₂₃(C,B)₆ та фазах (Fe,Cr)₂(C,B), (Fe, Cr)₇(C,B)₃. Такі структури не тільки характеризуються низькою тріщиностійкістю, але і також проявляють схильність до утворення тріщин під час отримання покриття (рисунок 1.2).

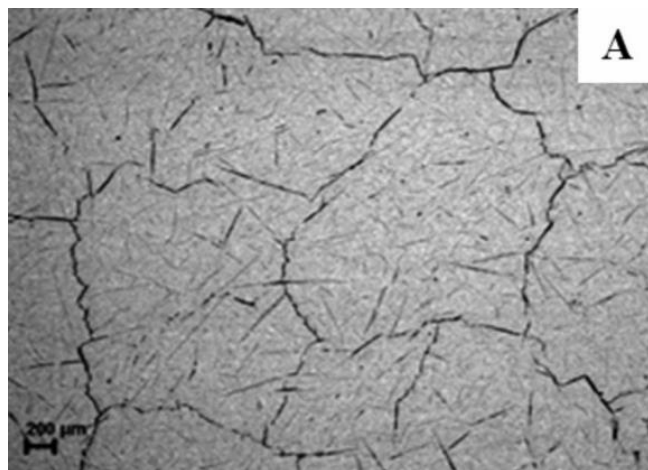
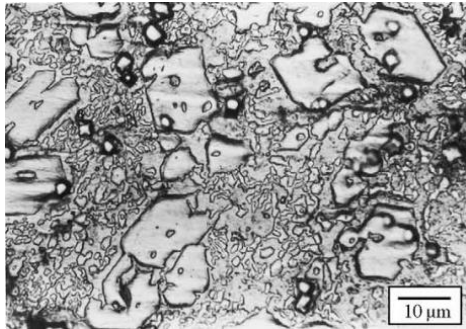


Рисунок 1.2 – Сітка тріщин при формуванні покриття системи Fe-Cr-V-C [42]

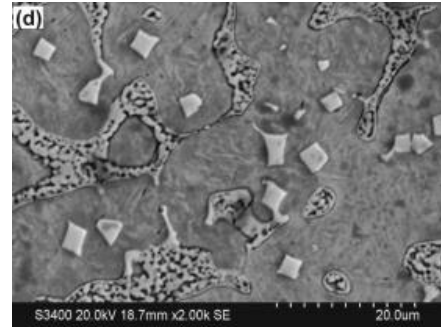
В останні роки все частіше дослідники експериментують з додаванням до систем на основі Cr елементів Nb [18, 20, 26, 28, 37, 56, 57], Ti [22, 26, 28, 32, 58, 59] Mo [26, 30, 37, 41, 56, 60], Ta [57], V [30, 33, 60], W [30].

Додавання Nb, при різних концентраціях, призводить до утворення в структурі дрібних карбідів NbC, навколо яких формують більш рівновісні та

дрібніші (у порівнянні з такими у структурах Fe-Cr-C, Fe-Cr-B-C) карбіди хрому (рисунок 1.3). За рахунок такого модифікуючого впливу карбіду Nb, слабозрочинного у карбідних фазах та в аустеніті спостерігається помітне збільшення зносо- та тріщиностійкості.



а)



б)

Рисунок 1.3 – Вплив Nb на структуру матеріалів систем на основі Cr: а) Fe-Cr-C [37], б) Fe-Cr-B-C [20]

Інші елементи (Mo, Ti, V, W) подібним чином впливають на структуру та властивості високохромистих покриттів, в незначному діапазоні змінюючи розміри первинних та евтектичних карбідів Cr, а в деяких випадках, їх форму, та рівномірність розподілу в структурі.

Проте, у всіх випадках результат залишається незмінним та експерименти це підтверджують – структура матеріалу практично повністю складається з первинних крупних карбідів Cr типу M_7C_3 та крупнодисперсної, скелетоподібної евтектики. Карбіди хрому Cr_7C_3 (~ 13 ГПа) характеризуються одним з найнижчих показників твердості серед карбідів перехідних металів IV – VI групи періодичної системи елементів [61], окрім того розчинення Fe в ньому призводить до додаткового зниження твердості. При цьому зниження твердості не призводить до значного підвищення тріщиностійкості [20] і матеріал поверхневого шару залишається крихким.

Згідно з схемами, представленими на рисунках 1.4 та 1.5, в умовах абразивної дії на систему з присутніми видовженими «голчастими» первинними карбідами Cr_7C_3 (рисунок 1.6), такі карбіди будуть виступати додатковим «плечем», передаючи навантаження на крихку евтектику,

інтенсифікуючи утворення і проходження тріщини та відшаровуючи матеріал. Таким чином, руйнування буде відбуватись не тільки відповідно до механізмів описаних в класичній літературі [62], але і за рахунок особливостей структурних складових матеріалу, що піддається зношуванню. Підтвердженням цього є результати робіт [20, 38, 57, 63] представлені на рисунку 1.7.

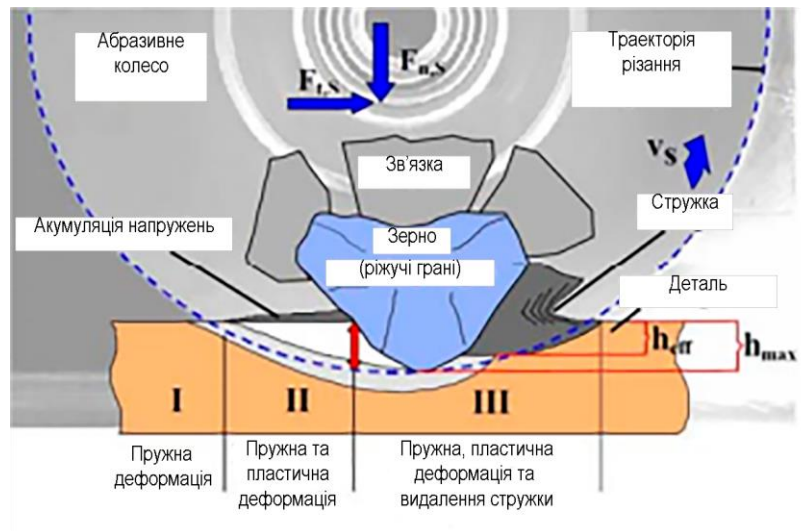


Рисунок 1.4 – Схема механізму дії абразивної частини на поверхневий матеріал [64]

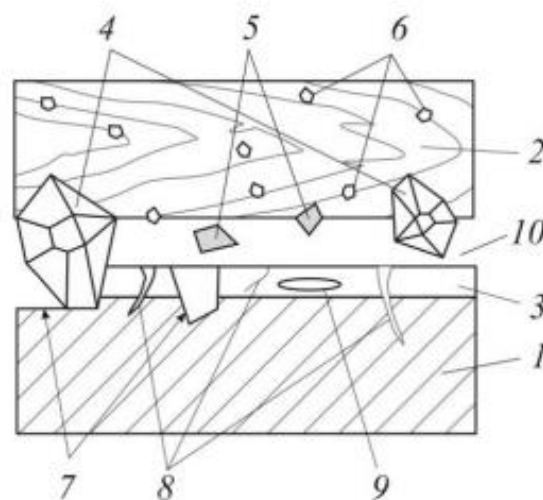


Рисунок 1.5 – Схема фрикційної взаємодії у парі тертя «пресована тирса – сталь» [65]: 1 – матеріал інструменту; 2 – пресована тирса; 3 – хімічно модифікований оксидний шар; 4 – зовнішні абразивні частинки; 5 – дисперговані частинки металу – продукти зношування; 6 – природні абразивні

частинки; 7 – ювенільна поверхня металу; 8 – зони корозійного руйнування; 9 – області молізації водню; 10 – агресивне зовнішнє середовище

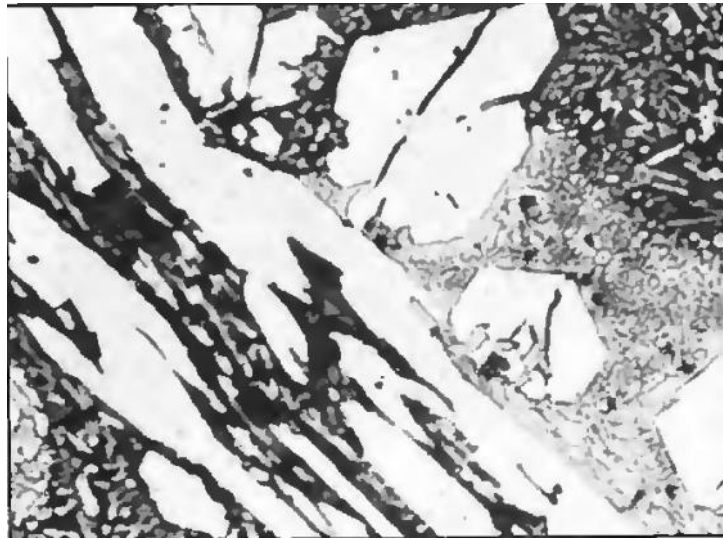
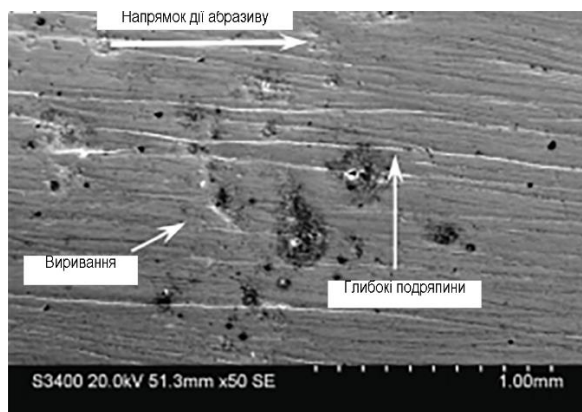
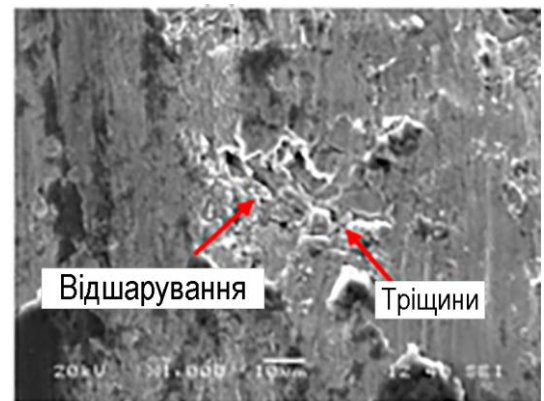


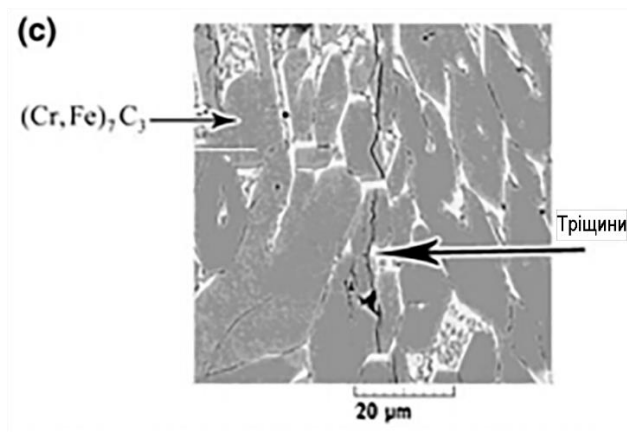
Рисунок 1.6 – Типова мікроструктура первинних карбідів Cr_7C_3 з аустенітно-карбідною евтектикою в системі Fe-Cr-C [41]



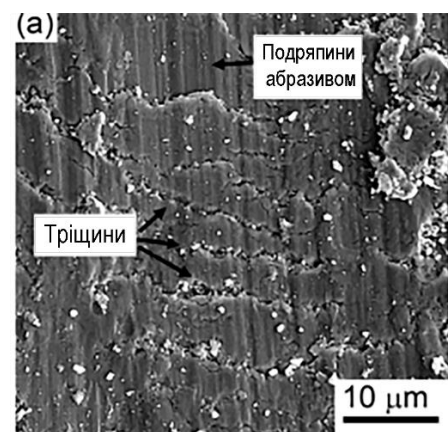
а)



б)



в)



г)

Рисунок 1.7 – Зображення зношених поверхонь електродугових покриттів системи Fe-Cr-C згідно з а) [20], б) [38], в) [63], г) [57]

1.1.2 Системи на основі Ti

Роботи, що направлені на дослідження систем на основі Ti [24, 66-69], розглядають процеси формування карбіду титану TiC, які ідентично здійснюються при взаємодії Ti з чистим C, чи Ti з сполукою B₄C. При порівнянні їх з карбідами хрому Cr₇C₃ вони характеризуються більш рівномірним розподілом у структурі, меншим розміром, більш рівновісною формою частинок та значно вищою мікротвердістю (~ 30 ГПа) [61].

Наявності в системі легування бору, що вводиться до складу електродних матеріалів у вигляді феробору [24], чи B₄C [70] призводить до формування диборидів титану TiB₂ (~ 32 ГПа).

Для розширення систем легування електродних матеріалів систем Fe-Ti-C та Fe-Ti-B-C дослідники використовували Mo [21, 71] та V [66]. У випадку додавання Mo спостерігається збільшення твердості матеріалу, але робота [21] засвідчує, що при збільшенні Mo до 12 мас. %, при формуванні покриття утворюються тріщини. Ванадій, досліджений як добавка у роботі [66], як активний карбідоутворюючий елемент, формував твердий монокарбід VC (~ 21 ГПа), зменшуючи кількість крихких фаз цементитного типу у структурі чим, в загальному підвищував зносостійкість матеріалу.

Таким чином, молібден, у більшості випадків, розглядають як легуючий компонент в невеликих кількостях домішок, який підвищує значення твердості та зносостійкості матеріалу, проте при наявності Mo у складі системи Fe-Ti-C він призводить до інтенсивного утворення тріщин в процесі формування покриття [21, 27, 68] (рисунок 1.8), що ускладнює застосування матеріалів такої системи для підвищення зносостійкості обладнання, що працює в умовах дії динамічних навантажень.

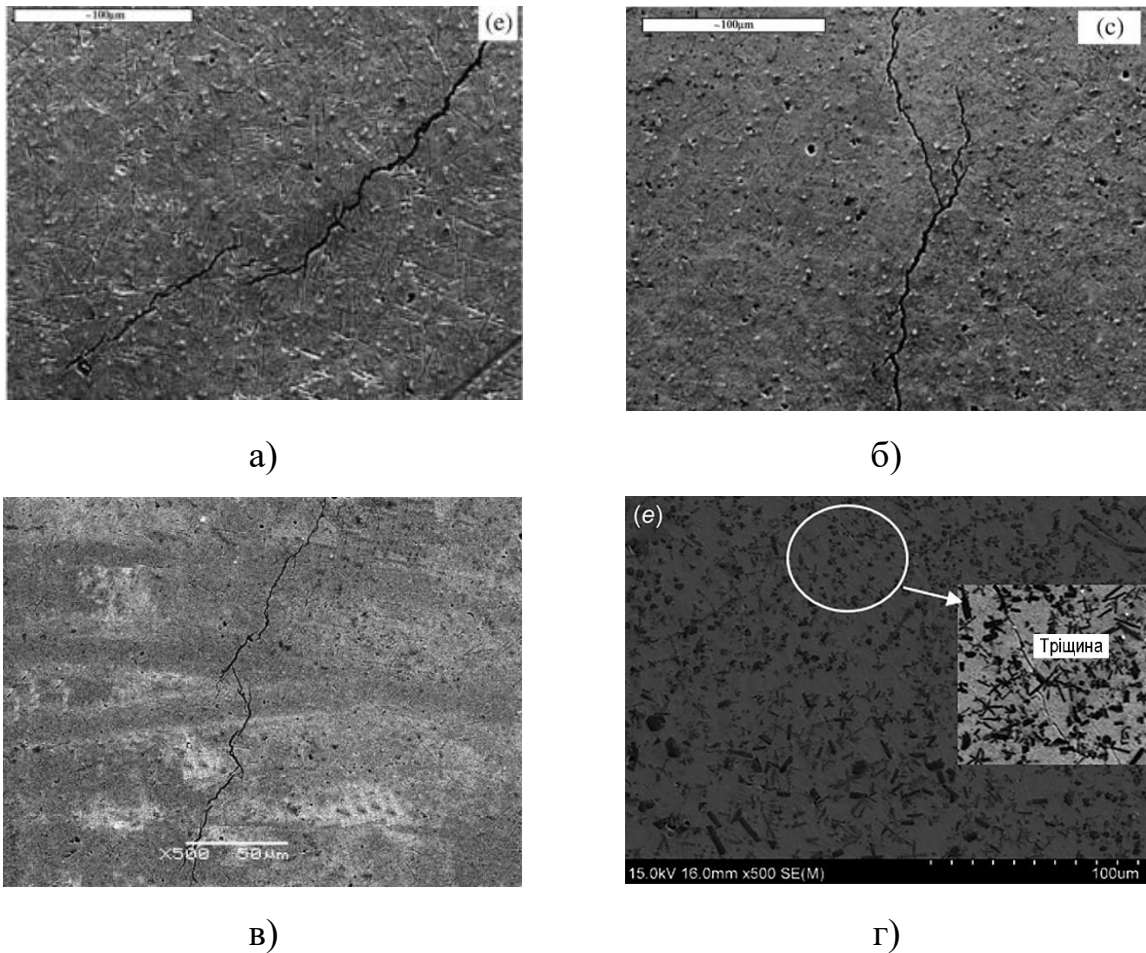


Рисунок 1.8 – Утворення тріщини в системах Fe-Ti-C-Mo (а) [27], б) [27], в) [68] та Fe-Ti-V-C-Mo (г) [21] при формуванні покриття

Проте, молібден залишається перспективним елементом, для створення зносостійких матеріалів, за рахунок високої твердості боридів молібдену (MoV_3 , $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_3$, MoV_4 , Mo_2V_5 , MoV , MoV_2) яка коливається в межах 26-38 ГПа. Основним фактором, що перешкоджає отриманню покриттів на основі сплавів боридів заліза та молібдену у вигляді окремих включень, подібних до твердих сплавів систем Fe-Cr-C та Fe-Ti-C, є їх низька термодинамічна стійкість у системах з залізом. Про це свідчать дані, наведені в роботі [72], які свідчать про дослідження структури та рівноважного фазового складу сплавів у систему Fe-Mo-V у широкому діапазоні концентрацій V і Mo (до 32 і 34 ат. % відповідно). Результати рентгенофазового аналізу та мікроскопічних досліджень не виявили в структурі сплавів сполук типу Mo_xV_y у всьому діапазоні концентрації. У цьому випадку основною фазою цих сплавів була

сполука FeMo_2B_2 , яка в основному входить до складу потрійної евтектики з Fe_2B та аустенітом.

Науковці Wang та Zhang в роботі [73] провели та представили комплексний аналіз структури композиційних матеріалів «hard-yet-tough», що описується як тверда та міцна в різного роду умовах роботи. За їх твердженням, і, аналізуючи класичні роботи, що досліджували умови зношування [62, 74-77], оптимальну стійкість при різного роду умовах роботи, в тому числі, при наявності ударного навантаження, проявлятиме матеріал зі структурою схожою до композиційного матеріалу, при якій, у в'язкій матриці рівномірно розподілені тверді включення рівновісної форми. Так, тверді включення, розміри яких в одному напрямку значно більші, ніж в інших (як у випадку продовгуватих карбідів Cr_7C_3) негативно вплинуть на зносостійкість матеріалів. Можна припустити, що занадто дрібні включення чи недостатня їх концентрація в матриці, також негативно вплинуть на експлуатаційні властивості матеріалу, оскільки вони будуть пластично рухатись у в'язкій матриці, не спричиняючи опору абразивним частинкам, які будуть здійснювати різання (відповідно до схем, наведених на рисунках 1.4 та 1.5).

З таких міркувань, система Fe-Ti-B-C являється більш перспективною для розгляду, як основа для створення зносостійкого матеріалу з високими механічними властивостями та експлуатаційними характеристиками. Враховуючи це основний напрямок досліджень повинен бути спрямований на забезпечення формування оптимальної структури в такому матеріалі.

1.2 Методи отримання покриття

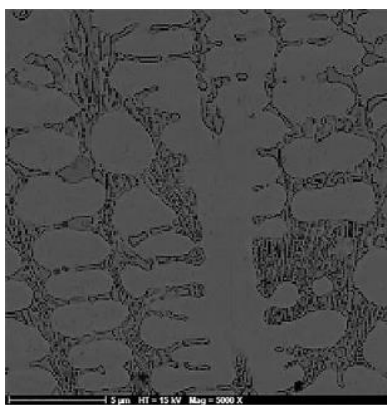
При дослідженні зносостійких покриттів, науковці та практики використовують різноманітні методи отримання таких покриттів:

- FCAW (наплавлення порошковими електродами) [20, 25, 28, 53, 56];
- SMAW (наплавлення в захисних газах) [19, 26, 27, 35, 59, 67, 71];
- TIG (наплавлення із застосуванням неплавкого електрода) [24, 52];

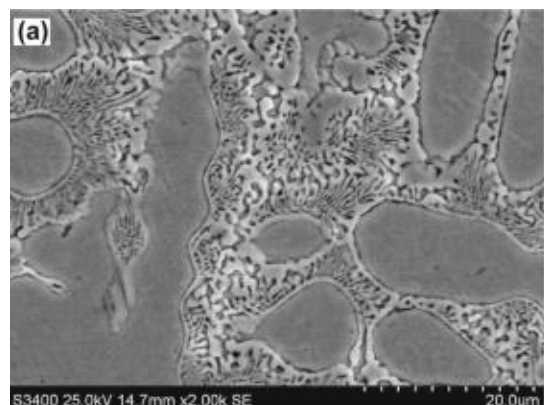
- GTAW (наплавлення із застосуванням неплавкого електрода в захисних газах) [33, 57, 63, 66];
- інші методи (лазерна дія на суміш, нанесену на базовий матеріал [21, 22, 38] та ін.).

Вказані методи використовують для широкого спектру інженерних задач та цілей, для відновлення та підвищення зносостійкості деталей машин та конструкцій при роботі в різних умовах.

При детальному аналізі вище вказаних методів встановлено, що основні тенденції формування структури однакові при різних методах отримання покриття та використанні однакових вихідних матеріалів у межах системи легування. Так, наприклад, у роботах Sadeghi та ін., які отримували покриття системи Fe-Cr-C шляхом GTAW та Gou та ін., які отримували покриття тієї ж системи шляхом SMAW, фази та структурні складові ідентичні (аустеніт та евтектика на основі карбіду хрому) (рисунок 1.9). В обидвох випадках використовувались феросплави із Cr та чистий C. Можна відзначити різниці у величині структурних одиниць, що можуть бути викликані особливостями виконання методів та, що більш імовірно, наявністю різних домішок при дослідіах. Результати випробувань на зношування поверхонь у двох роботах збігаються.



а)



б)

Рисунок 1.9 – Отримання покриття системи Fe-Cr-C методами: а) GTAW [57], б) SMAW [20]

Знімки структури є подібними і при порівнянні методів FCAW [28] та SMAW [53]. В обох роботах використовувались феросплави.

Таким чином, можна зробити висновок, що різноманіття методів отримання зносостійкого покриття, при використанні однакових вхідних компонентів шихти/електроду забезпечує здійснення однакових законів формування структур, а відповідно і співвідношення фаз та їх розподіл у структурі, які відповідають фазовим діаграмам відповідних систем легування електродних матеріалів. Зважаючи на це, подальший аналіз варто сконцентрувати на порівнянні експлуатаційних характеристик покриттів, отриманих різними методами та підбір найбільш універсального, перспективного, продуктивного та оптимального методу отримання зносостійкого покриття на основі системи Fe-Ti-B-C.

У роботі [58] проведено порівняльний аналіз двох найбільш застосовуваних дослідниками та підприємствами, що направлені на виготовлення серійних електродів, методів отримання зносостійкого покриття, а саме FCAW та SMAW. Досліджувались покриття отримані методами, при виконанні наплавлення у вигляді одного та трьох шарів. Тести абразивної зносостійкості проводились згідно ASTM G65 (таблиця 1.1.) стандарту. Одержані результати показують, що втрати маси покриттів отриманих методом FCAW у 4 рази менші, порівняно з покриттями, отриманими методом SMAW. Окрім того, зносостійкість покриття FCAW зростає при виконанні наплавлення у три шари, в той час, як зносостійкість покриттів SMAW виконаних у три шари менша стійкості одного шару.

Таблиця 1.1 – Параметри методу випробувань на зносостійкість при терті по незакріпленому абразиву

Параметр випробувань	Значення згідно ASTM G65
Частота обертання ролика, об/хв	200±10
Регламентована кількість обертів	100 – 6000
Діаметр гумового ролика, мм	203 – 228
Розміри зразка, мм	75 x 24 x (12,7 – 3,2)

У порівнянні методів FCAW, SMAW та наплавленням суцільними електродами, у FCAW можна виділити ряд переваг:

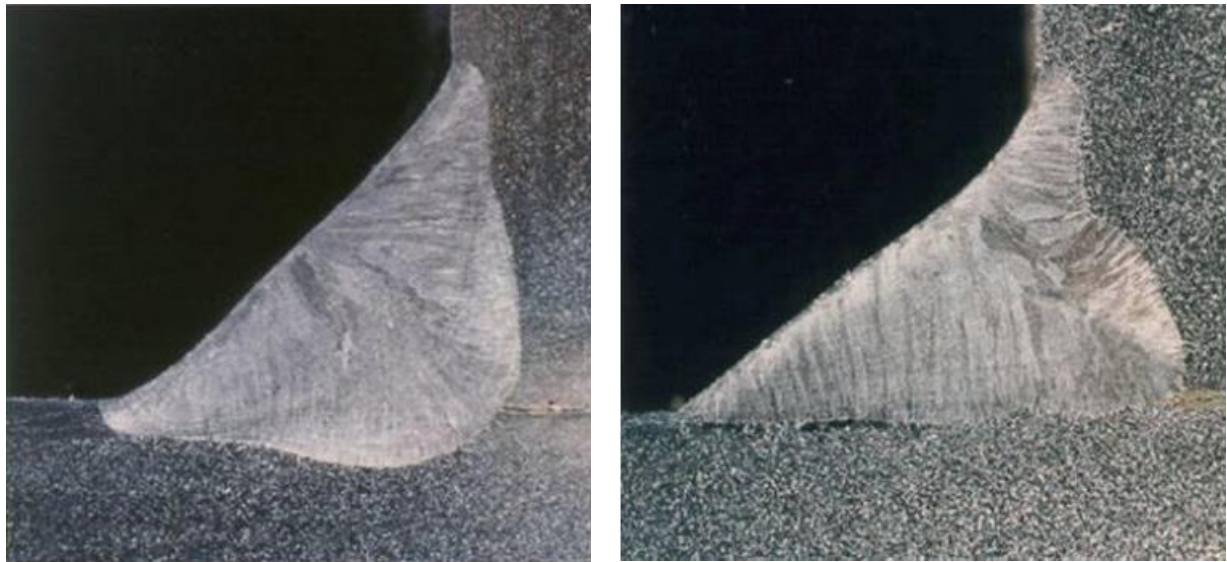
- більша продуктивність методу FCAW у порівнянні з SMAW;

$$P_M = \frac{T_A}{T_T}, \quad (1.1)$$

де P_M – продуктивність методу, %; T_A – час горіння дуги; T_T – загальний час роботи спеціаліста.

У випадку SMAW продуктивність методу становить від 15 % до 40 %, в той час як при FCAW продуктивність коливається в межах 40 % - 50 %. Різниця у значеннях пояснюється тим, що при напавленні порошковими електродами потребується менше додаткових операцій для виконання напавлення. Значення продуктивності FCAW може бути підвищено до 90 %, за рахунок різного роду автоматизації процесу.

- проникнення покриття в основний матеріал інтенсивніше при виконанні напавлення порошковими електродами у порівнянні з напавленням суцільного дроту однакових хімічних складів (рисунок 1.10);



а)

б)

Рисунок 1.10 – Напавлене покриття отримане шляхом напавлення порошковим електродом а) та суцільним електродом б). За даними [78]

- більше перенесення матеріалу електрода у покриття при використанні порошкових електродів у порівнянні з суцільними та покритими (рисунок 1.11), а також у порівнянні з методом SMAW.

$$\Pi_H = \frac{W_M}{W_E}, \quad (1.2)$$

де Π_H – продуктивність нанесення матеріалу, %; W_M – вага нанесеного матеріалу; W_E – вага використаного електродного матеріалу.

Відповідно до формули (1.2) для методу FCAW Π_H становить 85-90%, для методу SMAW Π_H – 55-60%.

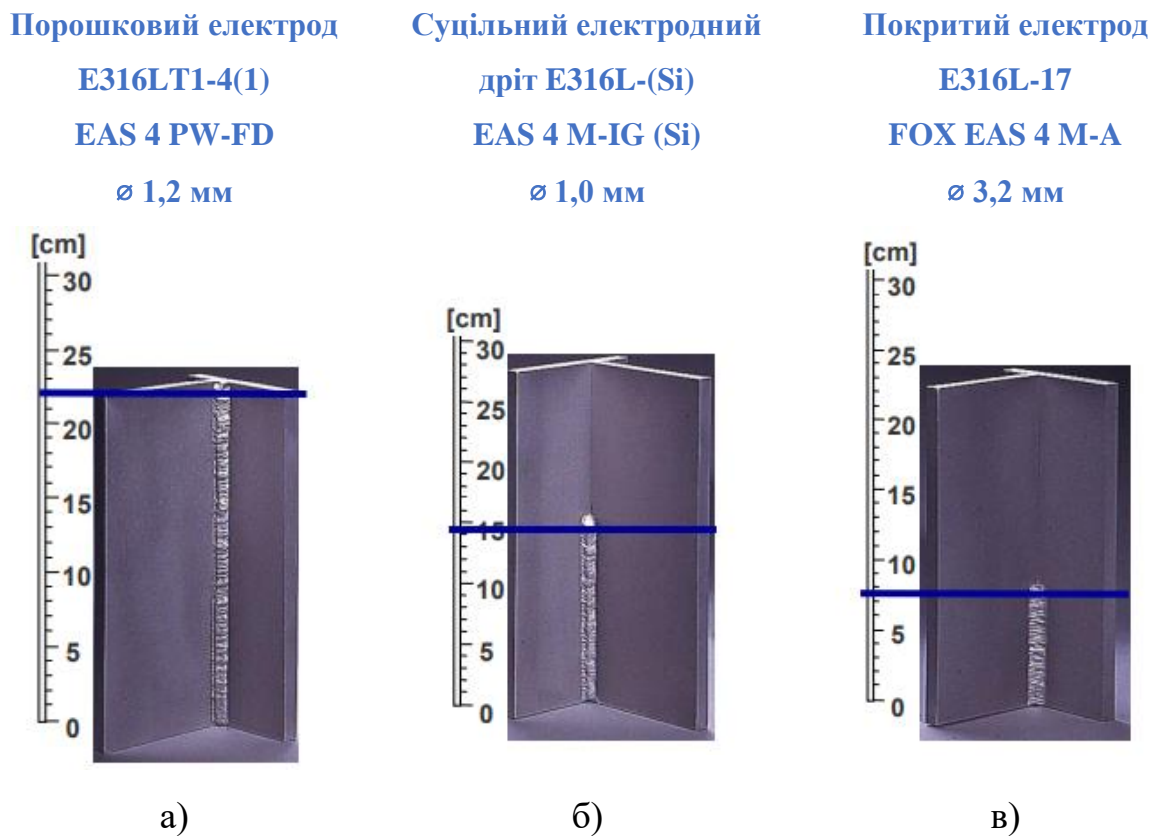
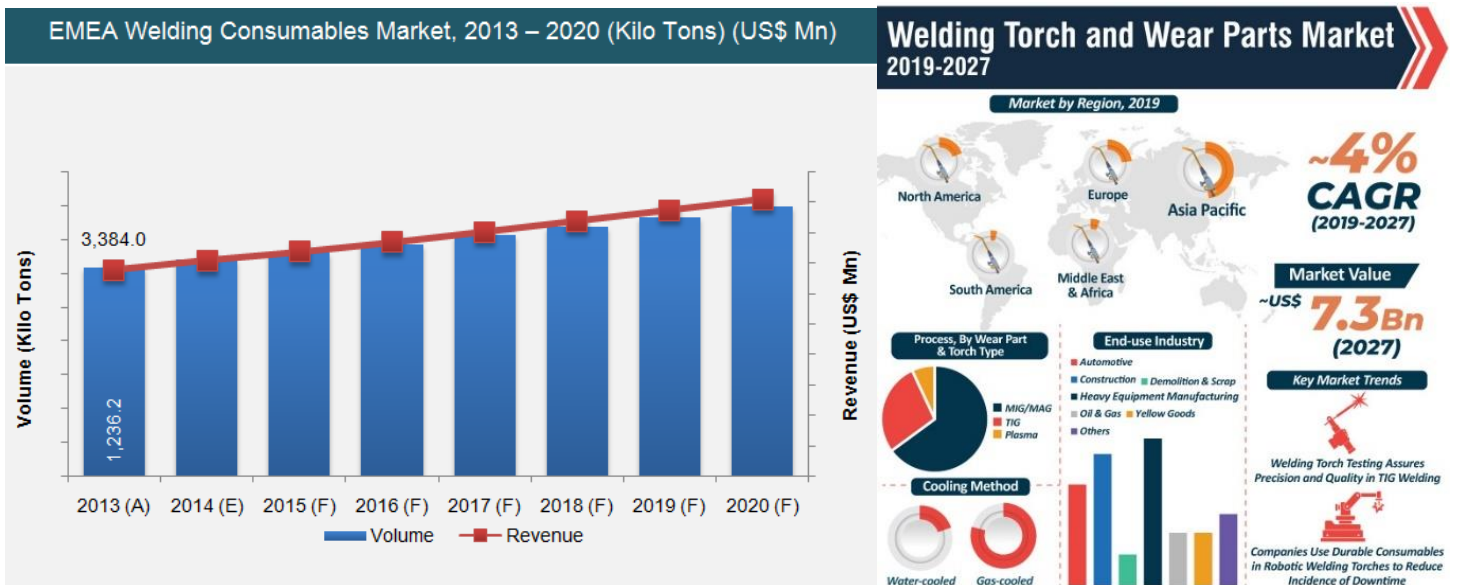


Рисунок 1.11 – Довжина отриманого шва при нанесенні покриття порошковими (а), суцільними (б) та покритими (в) електродами. Дані [78]

У порівнянні з методами TIG, GTAW, лазерної дії, плазмового наплення та інших, можна відзначити наступні переваги методу FCAW: універсальність, простота, економічність.

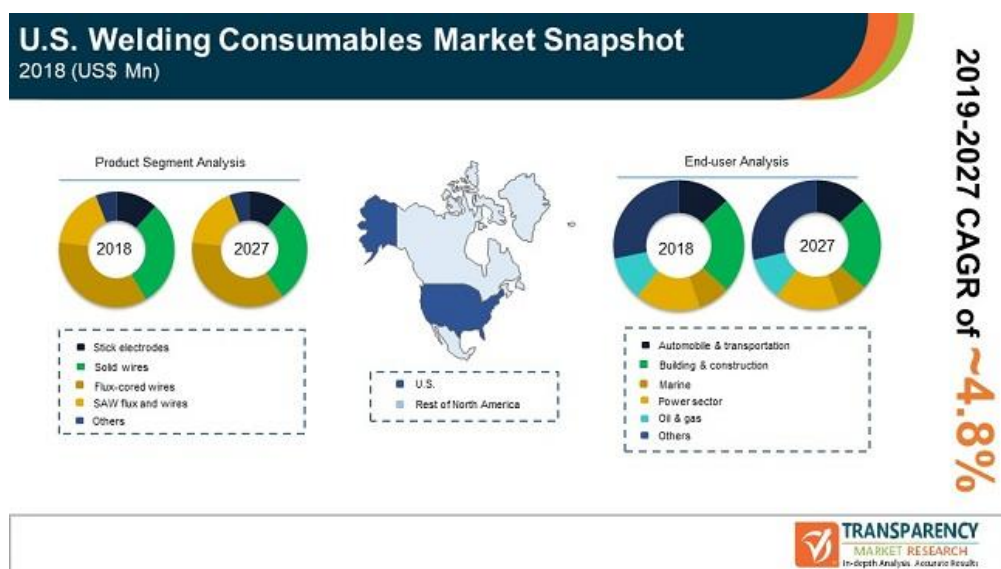
На основі даних одного з найбільших агрегаторів Transparency Market Research [79] щодо аналізу, прогнозування та обробки даних (рисунок 1.12) очевидно, що відновлення та підвищення зносостійкості деталей машин,

механізмів та конструкцій різноманітних галузей шляхом наплавлення порошковими електродами являється самим поширеним та використовуваним методом у всіх країнах. Щорічне збільшення використання порошкових електродів на 6-8 % також підтверджують дані [78].



a)

б)



в)

Рисунок 1.12 – Аналітичні дані [79]: використання електродних матеріалів в 2013-2020 роках (а); прогнозовані дані застосування наплавлення зносостійкими електродами як метод відновлення та підвищення зносостійкості деталей в 2019-2027 роках (б); аналітичні та прогнозовані дані застосування конкретних методів отримання покриття (в)

1.3 Особливості формування структури та властивостей електродугових покриттів із порошкових електродних матеріалів

Відкритим та більш ніж важливим залишається питання щодо використання вхідних компонентів матеріалу (шихти). Переважна більшість дослідників, як порошки металів, при виконанні покриття методами SMAW, FCAW, TIG та ін. застосовують їх у вигляді феросплавів [19-22, 25, 27, 28, 32-35, 38, 52, 53, 56, 57, 67, 68, 71, 80, 81]. Однією з основних причин, яка зумовлює такий підхід являється надзвичайно дисперсний розмір порошків чистих металів, на що вказують автори роботи [39]. Дисперсність, разом з розвиненою поверхнею частинок (яка часто є наслідком технології отримання порошків високої дисперсності) забезпечує низький рівень сипучих властивостей та унеможлиблює використання такої суміші у якості шихтового наповнювача для порошкових електродів [82], оскільки суміш не може рівномірно та однаково заповнити оболонку електрода по всій довжині.

Ще одним підходом до вирішення такої проблеми можливе перемішування суміші чистих порошків та менш дисперсних порошків феросплавів, як це робили у роботах [24, 39]. Застосування феросплавів, їх виготовлення розглянуто також у роботі [83], в матеріалах якої вказано про промислове застосування порошків феросплавів розмірністю ~ 1 мм.

Проте, аналіз результатів отримання матеріалів з порошків феросплавів та чистих порошків металів принципово відрізняється. Методи наплавлення з використанням електродних матеріалів, шихта яких складається з феросплавів, передбачають повне розплавлення та перекристалізацію сплаву, таким чином формуючи структуру. В той час як, структуру, подібну до композитної, яка є оптимальною для різних умов зношування, можливо отримати використовуючи у електродах реакційну суміш $Me + C$, $Me + B_4C$, яка забезпечить здійснення процесів спрямованих на реалізацію *in-situ* механізмів при формуванні структури.

У роботах [23, 29] досліджено формування у структурі матеріалу карбідів TiC шляхом так званого самопоширюваного високотемпературного

синтезу, який описується у роботах [84-89], як формування структури внаслідок проходження прямого синтезу сполук при екзотермічних реакціях між деякими хімічними елементами. Результатами цих робіт є структури відмінні від структур, отриманих при використанні, як шихти, феросплавів металів при формуванні карбідів TiC [68]. Також відмінними є результати при аналізі робіт, в яких досліджувалась система Fe-Ti-B-C з використанням чистих порошків металів з V_4C [24, 70] та феросплавів з V_4C [21]. При використанні чистого бору [46] та спіканні суміші чистого Ti та чистого B встановлено формування окрім TiB_2 також потрібної боридної фази Ti_2FeB_2 , формування якої не відбувається при використанні феросплавів.

При порівнянні фізико-механічних властивостей і експлуатаційних характеристик матеріалів отриманих методом СВС з чистих порошків металів переважають такі в матеріалах, отриманих із застосуванням порошків феросплавів металів. Але у випадку СВС, матеріали частіше за все отримується шляхом СВС-спікання чи ініціації процесу шляхом хімічного синтезу [86, 87, 90]. Такі матеріали характеризуються значною пористістю, зменшити яку можна за рахунок проведення синтезу при високих тисках.

Проте, за останні десятиліття, науковці, дослідники та практики для опису процесів споріднених до СВС при отриманні багатофазових матеріалів все частіше звертаються до терміну *in-situ* (що значить «на місці») [91-94], який, по-факту, являється прямим синтезом фазових складових у структурі при взаємодії дрібних порошків чистих металів та V_4C чи чистих B і (або) C.

У роботі [95] продемонстрована можливість утворення поверхневого шару, зміцненого *in-situ* частинками TiB_2 і TiC під час реакційного зварювання тертям при перемішуванні шляхом додавання V_4C до зони зварного шва. Твердість титанового сплаву після такої обробки збільшується майже в 2 рази. TiB_2 і TiC, синтезовані *in-situ*, також були виявлені при лазерній обшивці покриттів із суміші порошків Ni, Cr, Ti та V_4C . Покриття має виразну гетерофазну структуру та мікротвердість ~ 12 ГПа [96]. Подібний характер утворення сполук титану спостерігається також при електродуговому

нанесенні покриттів неплавким (вольфрамовим) електродом попередньо нанесених сумішей Ti і V_4C з різним співвідношенням компонентів (5 : 1, 3 : 1, та 3 : 2) [97]. У цьому випадку співвідношення компонентів впливає не на принципову можливість утворення сполук титану, а лише на якість зчеплення покриття з основою. Якість зв'язку між покриттям і основою покращується при одночасному збільшенні вмісту Ti, а стійкість до стирання природно збільшується за рахунок збільшення вмісту V_4C . Дослідження [98] присвячено композитам з титановою матрицею, які отримані методом гарячого пресування із суміші дрібних порошоків TiC і TiB_2 і отримані *in-situ* з реакційної суміші Ti і V_4C . Важливо зазначити, що порівняльний аналіз властивостей композитів, отриманих при однаковому співвідношенні фаз, показує, що твердість матеріалів, отриманих *in-situ*, вища в $\sim 1,5$ рази.

Інші тугоплавкі метали (крім Ti) у сумішах з карбідом бору використовуються головним чином для отримання композитів та чистих сполук *in-situ*. Автори [99] отримали ZrB_2 , ZrC та потрійну боридну фазу $ZrCo_3B_2$ із суміші порошоків Co, Zr та V_4C методом реакційного синтезу при температурах ~ 1200 ° C. Результати рентгенофазового аналізу не виявили слідів вихідного V_4C серед продуктів взаємодії, що свідчить про повноту проходження реакції. Подібним чином в ході СВС у системі Cu – Zr – B – C утворювались частинки ZrB_2 та ZrC у мідній матриці [100]. Утворені *in-situ* VB_2 та (Ti, V) B_2 виявлені авторами [101] при отриманні композитів на основі V_4C методом гарячого пресування із залученням порошоків V_4C , TiH_2 та VC при 2200 ° C. У роботі [102] VB_x та VC були отримані в структурі покриттів з мікротвердістю ~ 12 ГПа завдяки взаємодії між феррованадієм та V_4C . Автори роботи [21] досліджували вплив додавання Nb і V_4C в однаковій кількості ($\sim 5\%$) на структуру і зносостійкість покриттів із високохромних сплавів Fe, отриманих при лазерному наплавленні. Результати показали, що при взаємодії між Nb і V_4C утворюється лише карбідна фаза ніобію, і замість передбачуваної фази NbB_2 утворюється фаза на основі Fe_2B [3].

Підтверджено *in-situ* формування дрібних частинок TiC та TiB_2 при лазерному наплавленні [22], які виступають додатковими умовами для формування дрібнозернистої рівномірно-розподіленої структури, а також являються центрами кристалізації, навколо яких формуються рівновісні кристали. Також *in-situ* формування карбідів та диборидів титану при наплавленні порошковими електродами підтверджено у роботі [24].

Забезпечення процесу *in-situ* формування карбідів титану при застосуванні чистого порошку Ti успішно використовується і при виготовленні серійних електродів [11, 12]. Серійні електроди ЕП-ТБ-2-40 (хімічний склад вказано в таблиці 1.2), Івано-Франківського виробництва, підприємства «Епсілон» ЛТД, при наплавленні забезпечують формування рівномірно-розподіленої структури за рахунок формування карбоборидів хрому кубічної форми навколо дрібних карбідів TiC , сформованих *in-situ* (рисунок 1.13).

Таблиця 1.2 – Хімічний склад порошкових електродів марки ЕП-ТБ-2-40

вміст елементу, % мас.						
Ti	Cr	B	C	Ni	Si	Fe
6	2	6	2,2	1	1	решта

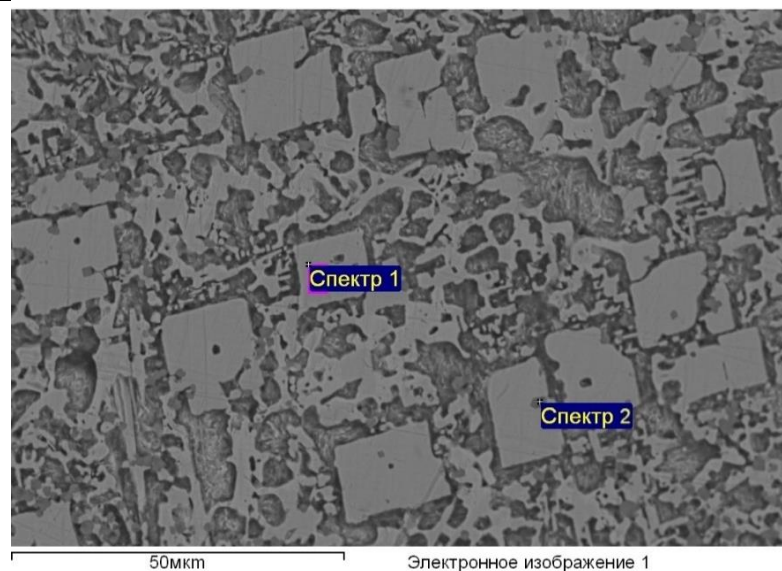


Рисунок 1.13 – Мікроструктура наплавленого матеріалу електродом ЕП-ТБ-2-40 та результати мікрорентгеноспектрального аналізу (таблиця 1.3)

Таблиця 1.3 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу наплавленого матеріалу

Спектр	елемент, % мас.					
	В	С	Ti	Cr	Fe	Mn
1	9,35	8,85	0	13,61	67,32	0,88
2	0	12,01	68,92	1,88	17,20	0

Формування такої структури забезпечує високі показники зносостійкості, переважаючи показники зносостійкості деяких вольфрамомістких наплавочних матеріалів (рисунок 1.14).

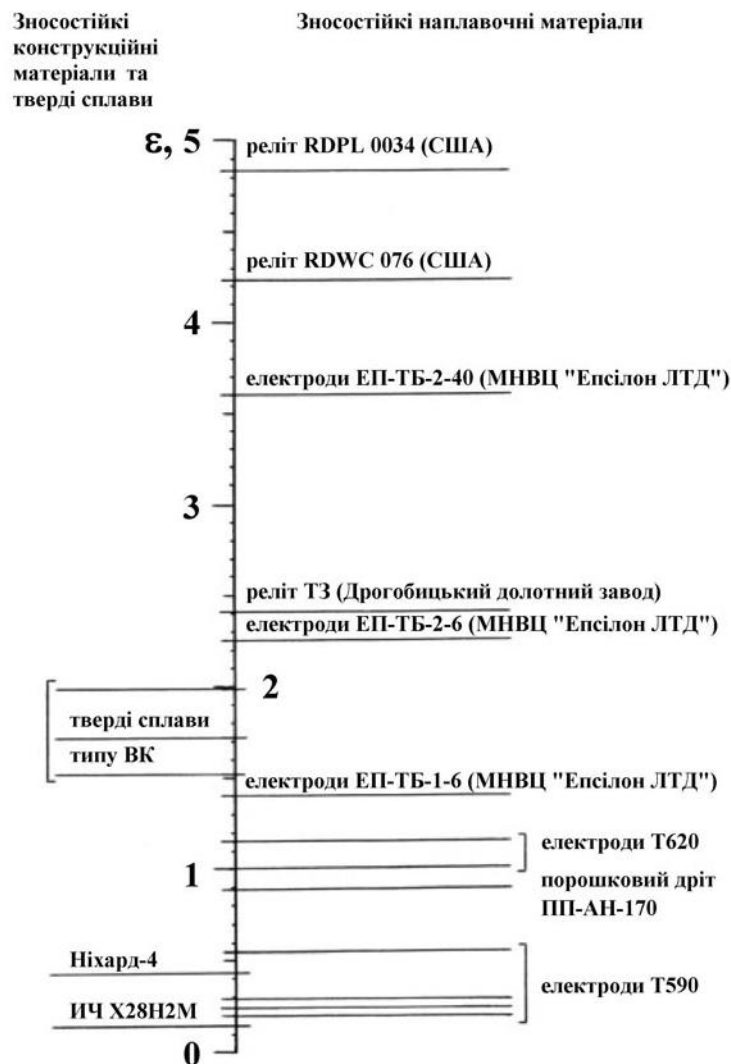


Рисунок 1.14 – Діаграма зносостійкості конструкційних і наплавочних матеріалів та твердих сплавів при терті по жорсткозакріпленому абразиву

Літературні дані, щодо використання системи Мо-В₄С у чистому вигляді для електродугових покриттів відсутні. Однак, при отриманні покриттів системи Fe–Ti–Mo–B–C методом лазерного нанесення суміші порошків феросплавів та В₄С підвищення вмісту Мо призводить до значного подрібнення зерен карбідних та боридних фаз, а також підвищення твердості твердих розчинів на основі TiB₂ та TiC.

Проведений аналіз літературних даних показує, що твердість та зносостійкість покриттів, які містять тверді тугоплавкі сполуки синтезовані *in-situ* є суттєво вищими порівняно із традиційними покриттями на основі сплавів системи Fe–Cr(B)–C та покриттями аналогічного фазового складу отриманими із використанням готових сполук. Це створює передумови для розроблення нових безхромистих матеріалів для наплавлення із порівняно високою твердістю, тріщиностійкістю та циклічною стійкістю, які можуть бути нанесені електродуговими методами за простою технологією.

Таким чином, дослідження варто направити на дослідження формування структури та властивостей системи Fe–Ti–B–C з використанням чистих порошків металів як вихідний матеріал для приготування шихти для забезпечення здійснення процесу *in-situ* при формуванні структури. Також, доцільно провести аналіз такої системи з різним вмістом чистого порошку Мо в ній. На основі проведеного аналізу, доцільно також провести дослідження взаємодії чистих порошків металів з сумішшю В₄С, та з використанням окремо порошків С та В. Застосування чистих порошків металів різного співвідношення концентрацій науково важливо також і з позиції дослідження нових, раніше не досліджених фаз, як це є у роботі [46].

У роботі [1] проводилось дослідження покриттів, отриманих наплавленням порошковими електродами, в яких, в якості шихти використовувались чисті порошки Cr та Ti. В якості дослідних матеріалів було виготовлено електроди з реакційною сумішшю Cr + В₄С та (Cr + Ti) + В₄С. В результаті досліджень Cr + В₄С (рисунок 1.15, а) було отримано структуру відмінну від структур, що отримуються при застосуванні в шихті ферохрому.

Структура характеризується наявністю крупної фази $(\text{Cr}, \text{Fe})\text{B}_2$, оточеної евтектичною $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}_x + \gamma\text{-Fe}$ матрицею. Твердість покриття становить близько 70 HRC, але експлуатаційні характеристики матеріалу знаходяться на низькому рівні за рахунок підвищеної схильності до крихкого руйнування. У випадку $(\text{Cr} + \text{Ti}) + \text{B}_4\text{C}$, титан сприяє утворенню нової фази $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$, яка сприяє формуванню більш дрібнозернистої структури, що призводить до зниження твердості (68 HRC) та підвищенню стійкості до крихкого руйнування. Проте, схильність до утворення витягнутих крихких кристалів $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}_x$ зберігається, що приводить до висновку не доцільного подальшого дослідження застосування чистих порошоків хрому для утворення зносостійкого покриття.

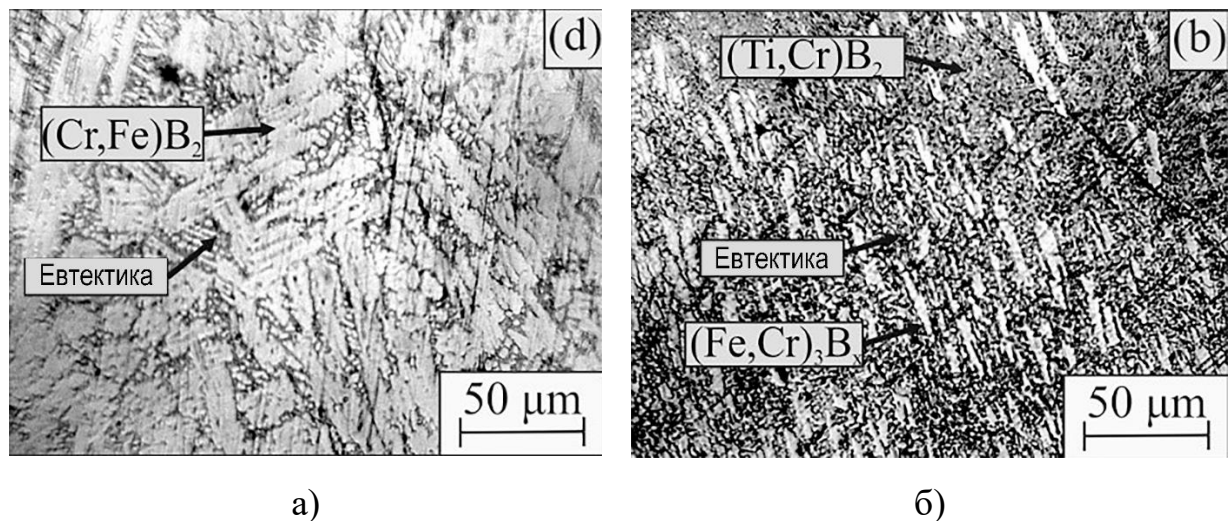


Рисунок 1.15 – Структури покриттів отриманих при застосуванні чистих порошоків металу у якості реакційної суміші: а) $\text{Cr} + \text{B}_4\text{C}$, б) $(\text{Cr} + \text{Ti}) + \text{B}_4\text{C}$

1.4 Аналіз сучасних серійних наплавочних матеріалів провідних виробників та їх практичне застосування

Наплавлення порошоківими електродами із застосуванням, як реакційної суміші, порошоків $\text{Me} + \text{B}_4\text{C}$ для забезпечення формування дрібнозернистої структури може бути застосовано для відновлення деталей та робочих поверхонь обладнання, що працюють в умовах, де присутні:

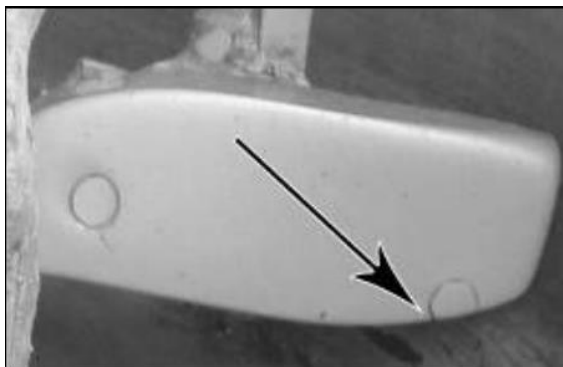
- інтенсивне абразивне зношування через контакт робочих поверхонь обладнання (рисунок 1.16) з твердими частинками, такими як глинозем (~ 15-19 ГПа), карбід кремнію (~ 34 ГПа) та ін.;

- високі робочі швидкості. Ножі для знімання кори з деревини (рисунок 1.16, є) працюють при робочій швидкості 175-350 об/хв; традиційні індустріальні змішувачі (рисунок 1.16, г) абразивно-містких мас працюють при 90-120 об/хв, ножі турбо-змішувачів (рисунок 1.16, б) при 800-1600 об/хв [7];

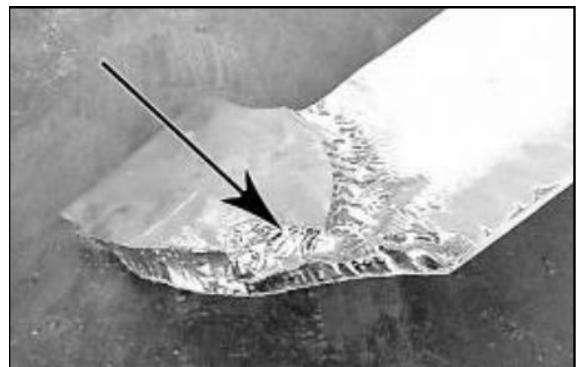
- підвищені температури, які являються результатом інтенсивної фрикційної взаємодії в зоні контакту при підвищених швидкостях. Ножі-корознімачі працюють при робочій температурі 200-300 °С;

- підвищені питомі та циклічні навантаження. Вологе пресування цегли із застосуванням сучасних вакуумних пресів передбачає робочий тиск стиснення 25-28 МПа, тоді як цей показник для пресів попереднього покоління становив лише 1,8-2,5 МПа; виробництво паливних брикетів передбачає робочий тиск у зоні пресування 20-35 МПа, виробництво паливних гранул (пелетів) проводиться при тиску 30-40 МПа;

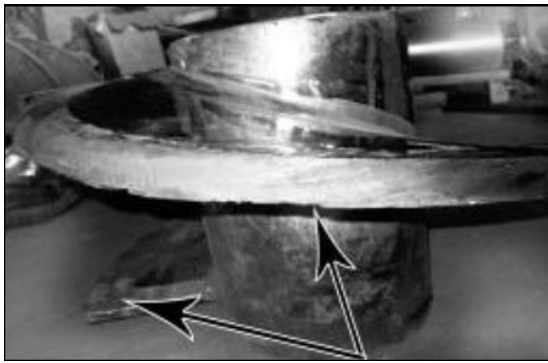
- пресування абразивно-містких мас здійснюється при тиску в 75 МПа.



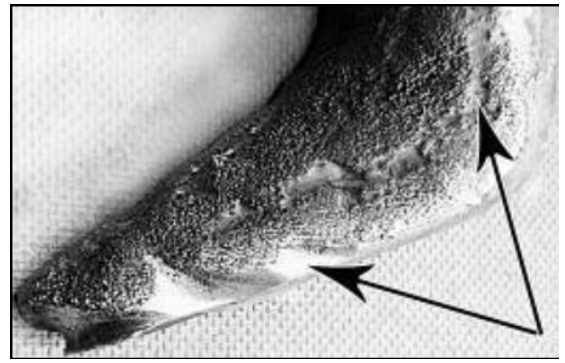
а)



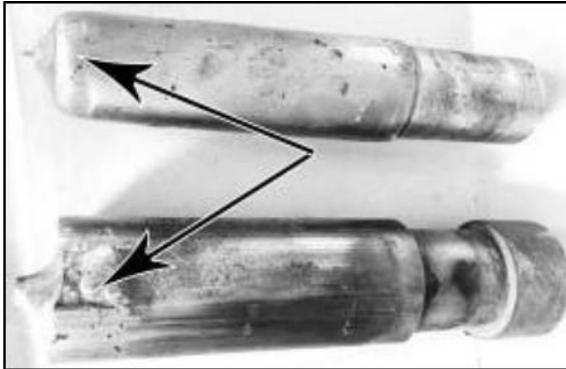
б)



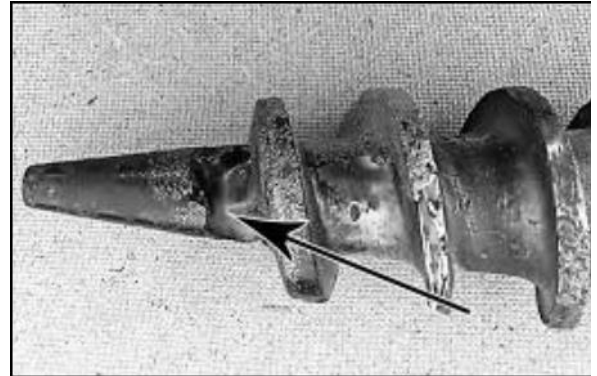
в)



г)



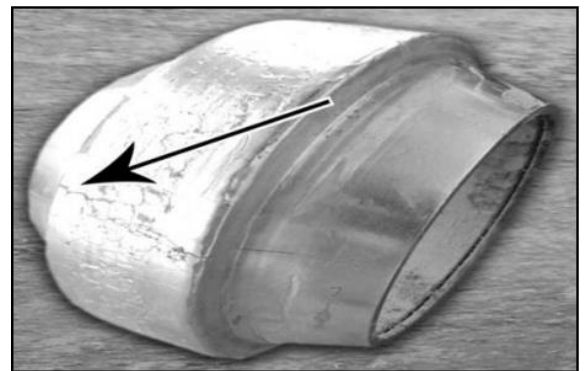
д)



е)



е)



ж)

Рисунок 1.16 – Зношення робочих поверхонь обладнання в процесі дії абразивного матеріалу: а – ніж для перемішування бетону; б – фрагмент ножа турбінного змішувача для виробництва сухих деревних мас; в – секція екструдерного шнека вакуумного преса для виготовлення будівельної конструкційної кераміки; г – фрагмент лопаті змішувача для виготовлення ДСП; д – пуансони для брикетування тирси для виготовлення паливних брикетів; е – шнек брикетувальних пресів для тирси для виробництва паливних брикетів; є – ножі для знімання кори з деревини; ж – гільза пелетного преса

Аналіз ринку електродів для наплавлення популярних закордонних та вітчизняних виробників (McKAY ® HOBART FILLER METALS (США), Welding Alloys Group (Великобританія), Afroх (ПАР), EWM (Німеччина), ESAB (Швеція), Lastek (Бельгія), Епсілон ЛТД (Україна), Велтек (Україна) та Торезтвєрдосплав (Україна)) свідчить про те, що більшість електродів, які позиціонуються, за словами виробників, як придатні та стійкі при інтенсивній дії абразивного середовища та в умовах помірних ударних навантажень, базуються на системах з високим вмістом хрому з різного роду домішками (таблиця 1.4). Основуючись на аналізі даних, проведених в пунктах 1.1 – 1.3 можна прийти до висновку, що домішки в цих системах направлені, в першу чергу, на зміну форми та розмірів карбідів хрому. Системи, в основі яких знаходиться Fe-Ti-C-V не пропонуються як зносостійкі електроди проти інтенсивної дії абразивного середовища. Зокрема, виробник Afroх (ПАР) як аргумент приводить схему руйнування наплавленого шару (рисунок 1.17), на якому дрібні карбіди титану, в складі покриття, слабше протидіють дії абразивної частинки у порівнянні з покриттям, в складі якого знаходяться більш крупні карбіди хрому. Таким чином, покриття на основі системи Fe-Ti-V-C з добавками Мо, в основі формування яких закладено *in-situ* технологію, можна вважати ще більш перспективною та цікавою з точки зору науки та експлуатаційних характеристик, для складання конкуренції матеріалам на основі Cr та їх заміни для особливо важких умов роботи.

Таблиця 1.4 – Порівняльна таблиця серійних електродних матеріалів та їх системи легування

Країна-виробник	Виробник	Марка електрода	Система легування										HRC	
			C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Nb	W	V	Ti		B
США	McKAY® HOBART FILLER METALS	Hardalloy® 140	3.00	30.00	-	0.70	0.40	2.00	-	-	-	-	-	53-54
		Hardalloy® 155	5.50	32	-	4.50	0.40	1.00	-	-	-	-	-	59-63
		Tube-Alloy® 255-0	4.50	26.50	-	-	0.90	0.50	-	-	-	-	-	54-58
		Tube-Alloy® A43-0	5.50	22.0	-	-	0.20	1.00	6.50	-	-	-	-	58-62
		Tube-Alloy® 255-G	5.30	18.00	-	-	1.00	0.40	-	-	-	-	-	58-61
Великобританія	Welding Alloys Group	HARDFACE HCLC-XE	4.50	33.00						-	-	-	-	58-62
		HARDFACE HCCR-XE	5.40	40.00						-	-	-	-	60-63
		HARDFACE CNNb-XE	3.40	22.00	-	-	-	-	10.00	-	-	-	-	55-57
		HARDFACE CNWMo-XE	4.50	23.50	-	5.00	0.30	1.00	4.00	4.00	1.70	-	-	63-67
		HARDFACE CN	5.00	22.0	-	-	0.50	1.00	7.00	-	-	-	-	63
		HARDFACE CNV	5.50	22.0	-	5.50	0.50	1.50	6.00	2.00	1.00	-	-	65
		HARDFACE TICM	1.60	7.00	-	1.10	1.20	0.90	-	-	-	5.00	-	59

Продовження таблиці 1.4

Країна-виробник	Виробник	Марка електрода	Система легування											HRC
			C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Nb	W	V	Ti	B	
ПАР	Afrox	Afrox CR70	3.0-4.0	27.0	-	-	0.5-2.0	1.0	-	-	-	-	-	49-59
		AZUCAR	3.5-4.5	33.0-38.0	-	-	0.5-2.0	1.5	-	-	-	-	-	49-59
		Afrox Cobalarc 9	4.0-5.0	25.0-29.0	-	2.0	1.0-1.5	1.5	-	-	1.0	-	-	55-65
Німеччина	EWM	FCW Hard 58 GR	3.7	32	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	58
		FCW Hard 60 GR	5	32	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	60
		FCW Hard 63 G	5.4	22	-	-	-	-	7	-	-	-	-	63
Україна	Епсілон	ЕП-ТБ-2-40	2,2	2	1	-	-	1	-	-	-	6	6	65
	Велтек	ПП-АН170	0.8	20	-	-	0.8	0.8	-	-	-	-	3.4	58-63
	Торезтвєрдосплав	ПП-АН170	0.5-1.2	18-23	-	-	1.0	-	-	-	-	0.8	2.7-4.0	59-63
Швеція	ESAB	Weartrode 60 T	4.5	33	-	-	1.6	-	-	-	-	-	-	55-63
		STOODY® 2134	4	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	56-60
		Super 20	39 (Cr-Mo-C-W-Si-Mn)											60-65
		BTS	39 (Cr-C-Ni-Si-Mn)											56-60
		CTS	38 (Cr-Mn-C-Si-Mo)											57-61
Бельгія	Lastek	Lastek 2400	4.0-5.0	20.0-24.0	-	-	0.5-1.0	-	-	-	9-10	-	-	60-68
		Lastek 231C	1.0	3.6-4.0	-	8.30-8.80	-	-	-	-	1.5-2.0	1.8-2.0	-	-

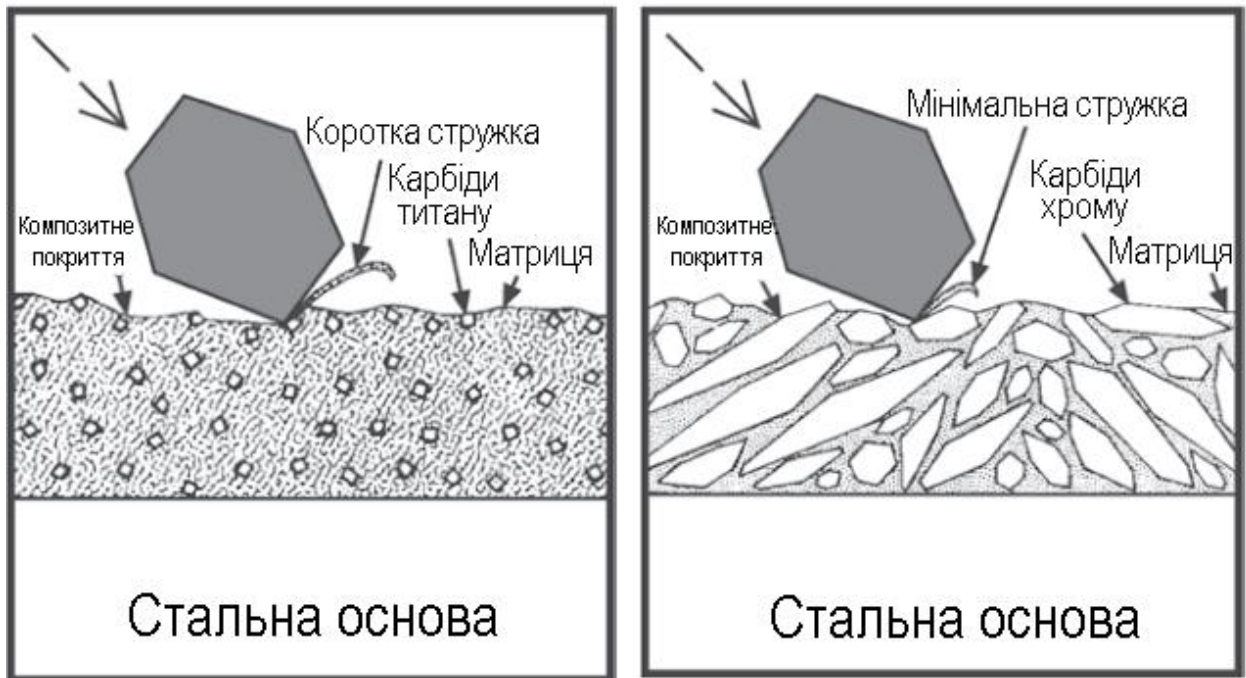


Рисунок 1.17 – Схеми порівняння абразивної зносостійкості покриття на основі титану та на основі хрому за даними Afroх [103]

1.5 Методи теоретичного аналізу фазового складу багатокомпонентних систем перспективних для вибору систем легування порошкових електродів

Окрім експериментальних досліджень, надзвичайно важливим етапом для дослідження і опису процесів структуроутворення, прогнозування експлуатаційних характеристик є якомога точніший розрахунок та моделювання електронної, а відповідно і кристалічної, будови можливого матеріалу. Її особливості визначають рівень стабільності структури, значення пластичності пружних констант, а також енергетичний стан кристалу, що є визначним при прогнозуванні та моделюванні властивостей фазових складових матеріалу. Важливою також є і оцінка впливу розчинених легуючих елементів у структурі на його стабільність та фізико-механічні характеристики. Поширеною методикою у матеріалознавстві є квантово-механічні розрахунки в рамках теорії функціоналу густини (DFT) методом нелокального псевдопотенціалу [104, 105], які зазвичай проводяться програмними засобами, такими як Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

[106], Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [107] та ін. Застосування такого роду розрахунків дозволяє більш точно та детально змодельовати та проаналізувати всі можливі взаємодії між компонентами у багатокомпонентних системах. Такий тип аналізу може бути проведений шляхом розрахунку фазових діаграм методом CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams). Така методика дозволяє прогнозувати структуру та властивості багатокомпонентних сплавів за даними екстраполяції нижчого порядку, а саме бінарних та трьохкомпонентних систем.

Для розгляду та моделювання усіх можливих взаємодій між компонентами системи Fe-Ti-Mo-V-C потрібно розглянути їх потрібні взаємодії (V-Ti-Mo, V-Ti-C, V-Mo-C, V-Fe-C, V-Fe-Mo, V-Fe-Ti, Ti-Mo-C, Ti-Mo-Fe, Fe-C-Mo). Трьохкомпонентні системи з Fe являються досить вивченими (Fe-Mo-V, Fe-Ti-V, Fe-Mo-C, Fe-Ti-C, Fe-V-C), достовірні дані щодо системи V-Ti-Mo з'явилися досить недавно, 2016-2019 роки [43], система Ti-Mo-C [108, 109], Ti-V-C [110, 111]. Даних про потрібну систему V-Mo-C немає.

1.6 Висновки до розділу 1

1. Показано, що покриття, отримані з систем на основі хрому характеризуються крупнозернистою структурою з продовгуватими карбідами хрому Cr_7C_3 з низькою твердістю. Окрім карбідів, структура практично повністю складається з крихких евтектик. Таким чином, покриття характеризується достатньою твердістю поряд із високою крихкістю. Проте, згідно з проаналізованими даними щодо виробників електродів, системи на основі хрому залишаються найбільш широкоживаними безвольфрамовими системами для отримання зносостійких покриттів.

2. Показано, що системи на основі Ti-B-C являються перспективними для дослідження їх експлуатаційних характеристик при додаванні до них легуючих елементів, зокрема молібдену, для отримання зносостійких покриттів в умовах підвищених питомих навантажень та при дії помірних ударних навантажень.

3. Показано, що незначний вплив на структуру/мікроструктуру та фізико-механічні властивості спостерігається при отриманні покриттів різними методами (FCAW, TIG, GMAW та ін.). Різниця у процесах формування структури спостерігається при використанні вихідних компонентів у різному виді. Застосування, в системах Me-C-B, металу (Me) у вигляді чистих порошків металів забезпечує, під час отримання покриття, здійснення *in-situ* процесів, що лежать в основі формування рівномірно-розподіленої структури з твердими дисперсними зернами правильної форми, які виконують функцію модифікаторів структури.

4. Проаналізовано та встановлено, що FCAW характеризується не тільки більшою універсальністю, при застосування в науково-дослідницьких цілях, але і експлуатаційними перевагами у порівнянні з іншими методами отримання покриття.

5. Показано, що метод моделювання CALPHAD є основою для прогнозування фазового складу матеріалу та експлуатаційних характеристик. У випадку системи Fe-Ti-Mo-B-C, вона залишається не повністю дослідженою та є перспективною з позиції отримання зносостійких покриттів.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали, їх характеристики та обладнання для виготовлення дослідних електродів

2.1.1 Матеріали та їх властивості

Для формування зносостійких покриттів особливо важливими є хімічні та технологічні властивості вихідних порошків матеріалів. Окрім цього, надзвичайно важливим також є співвідношення вихідних компонентів, для забезпечення здійснення відповідних хімічних та дифузійних процесів, що відбуваються під час наплавлення та структуроутворення покриття. Окрім формування структури, хімічні та дифузійні процеси, під час наплавлення, впливають на якість наплавленого шару, міцність та однорідність його з'єднання з основним металом, текучість матеріалу при наплавленні, виникнення поверхневих та об'ємних дефектів, таких як тріщин, пор, раковин.

Важливе значення, при виготовленні порошкових електродів, мають сипучі властивості порошків, які, в першу чергу, залежать від форми та дисперсності частинок, а також від вологості порошку.

Для забезпечення здійснення технології *in-situ*, як вихідні компоненти, використовувались чисті порошки металів Ті та Мо, а також порошок V_4C_5 . Технічна інформація про компоненти вказана в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристика вхідних матеріалів

Компонент	Виробник	Марка	ТУ	Розмір частинок, мкм
Титан	Закарпатський дослідний металургійний завод	ПТХ-5-1	ТУ 48-10-78-83	1-20
Титан	ТД Метал Інвест	ПТМ-1	ТУ 14-22-57-92	1-100
Молібден	ООО «Гранд Лада»	МПЧ	ТУ 48-19-316-80	<10
Карбід бору	Запорізький абразивний комбінат	-	ТУ 95.960-82	100-200

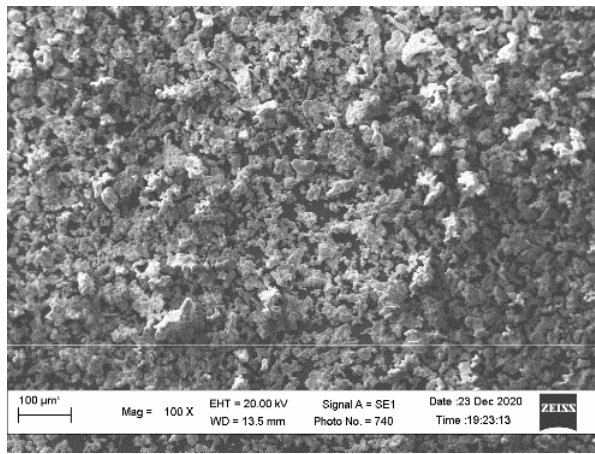
Відповідно до ТУ 48-10-78-83 «Порошок титановий хімічний» порошок титановий хімічний (ПТХ), який виготовляється згідно з цим стандартом, отримують з губчатого Ті за допомогою застосування механохімічного, термохімічного (металотермічного) та плазмохімічного методів.

Після розмелювання губчастого титану проводять додаткове гідрування (насичення водородом) вихідної шихти з наступним дегідруванням. Після гідрування отриманий гідрид розмелюють до необхідної дисперсності, після чого проводять термовакуумне дегідрування при температурному режимі 710-810 °С. Під час процесу дегідрування відбувається спікання зерен Ті. Для отримання готової продукції спечену масу піддають розмелюванню до необхідних розмірів. Контроль гранулометричного складу виконується шляхом просіювання розмеленого порошку через сита, отвори яких мають відповідні розміри. Частинки такого порошку (ПТХ) характеризуються розвиненою поверхнею.

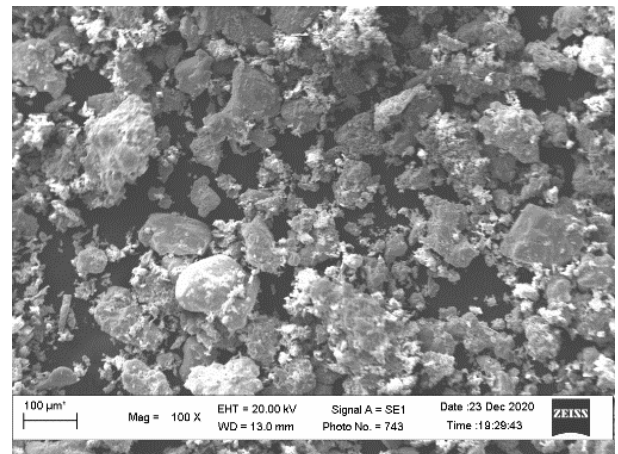
Відповідно до ТУ 14-22-57-92 «Порошок титановий» титановий порошок отримують шляхом відновлення двоокису титану (TiO_2) – мінеральної сировини високої якості – гідридом кальцію (CaH_2), який не утворює твердих розчинів та інших хімічних сполук з відновлюваними металами, в гідрид титану (TiH_2) та його розкладом на Н та Ті (дегідратації).

Порошки Ті, які отримуються таким методом, мають іррегулярну (неправильну) форму зерен та розвитку поверхневу структуру.

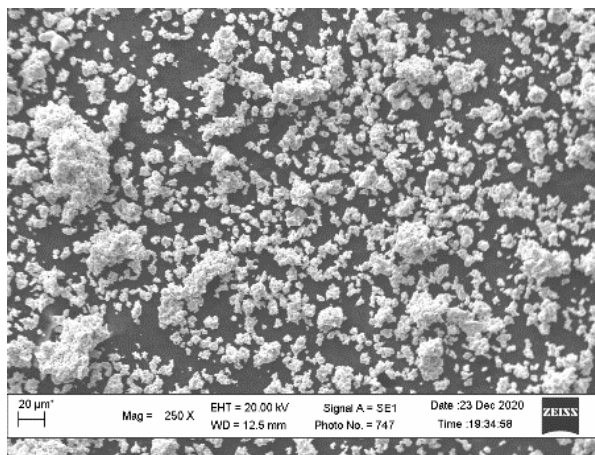
Знімки частинок порошкових компонентів шихти, виконані шляхом скануючої електронної мікроскопії вказано на рисунку 2.1.



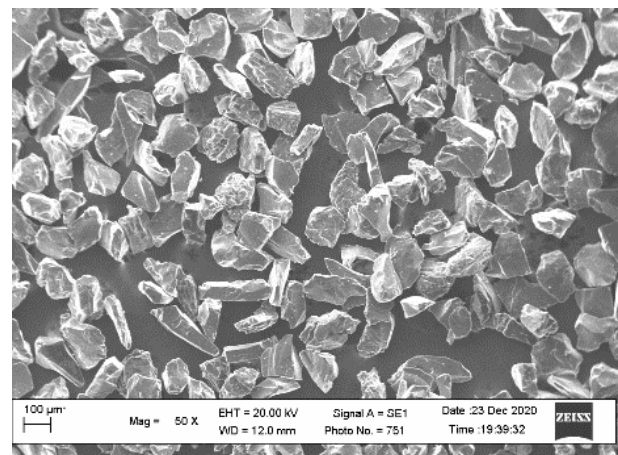
а)



б)



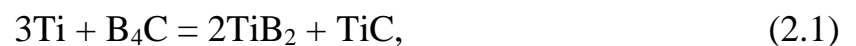
в)



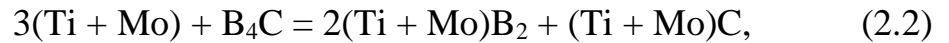
г)

Рисунок 2.1 – Знімки порошків, використаних під час дослідження: а) Ті марки ПТХ-5-1; б) Ті марки ПТМ-1; в) Мо марки МПЧ; г) V_4C

Оскільки, з першого розділу встановлено, що Ті, як основа системи для отримання зносостійких покриттів шляхом наплавлення, є більш дослідженою ніж системи на основі Мо, та більш перспективними, ніж системи на основі Cr, за основу для розрахунку маси вихідних компонентів бралась формула, згідно якої Ті, при проходженні реакції, переходить у дибориди TiB_2 та карбіди TiC :



Так як літературні дані про використання чистого Мо у якості основи для наплавлення зносостійких покриттів відсутні, для додавання Мо до складу шихти, формула (2.1) модифікована у вигляді:



Застосування такої формули направлено на те, що при низькому вмісті молібдену в шихті, велика кількість титану все ще забезпечить формування карбідів та диборидів в структурі отриманого покриття при взаємодії суміші Ti та V₄C. Збільшення вмісту молібдену, при застосуванні формули (2.2) дозволить точно розраховувати співвідношення Ti/Mo в шихті, а, відповідно, і в порошковому дроті.

Відповідно до рівняння 2.2 маса вихідних порошків розраховувалась на 100 грам шихти. Для переведення атомних мас у вагові застосовувалось програмне забезпечення JMatPro. Дані переведення атомних відсотків у грами вказано в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Елементний склад шихти дослідних зразків

N	Ti, ат. %	Ti, гр	Mo, ат. %	Mo, гр	V ₄ C, ат. %	V ₄ C, гр
81	37,5	72,214	0	0	62,5	21,746
82	33,75	60,598	3,75	13,495		20,27
83	30	50,454	7,5	25,28		18,991
84	26,25	41,518	11,25	35,662		17,86
85	22,5	33,585	15	44,877		16,856
86	18,75	26,498	18,75	53,11		15,959
87	15	20,127	22,5	60,511		15,152
88	11,25	14,371	26,25	67,2		14,423
89	7,5	9,142	30	73,275		13,761
90	3,75	4,373	33,75	78,816		13,157
91	0	0	37,5	83,891		12,604

Перед зважуванням вхідних компонентів, для запобігання дії впливу вологи на похибку маси, компоненти просушувались в сушильній шафі типу СНОЛ протягом 60 хвилин за температури 120 °С. Зважування компонентів проводилось на електронних лабораторних вагах Radwag WLC 0,5/C/1. Клас точності згідно з ДСТУ EN 45501:2017 – II, похибка вимірювання 0,01 г. Результати зважування компонентів, у порівнянні з теоретичними розрахунками, вказані в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Порівняння розрахованої маси вхідних компонентів та завантажена в шихту

N	Ti, гр. (розрах.)	Ti, гр. (факт.)	Mo, гр. (розрах.)	Mo, гр. (факт.)	V ₄ C, гр. (розрах.)	V ₄ C, гр. (факт.)
81	72,214	72,26	0	-	21,746	27,78
82	60,598	60,62	13,495	13,52	20,27	25,92
83	50,454	50,46	25,28	25,32	18,991	24,28
84	41,518	41,56	35,662	35,7	17,86	22,82
85	33,585	33,6	44,877	44,88	16,856	21,54
86	26,498	26,5	53,11	53,14	15,959	20,4
87	20,127	20,14	60,511	60,52	15,152	19,36
88	14,371	14,38	67,2	67,22	14,423	18,42
89	9,142	9,16	73,275	73,26	13,761	17,58
90	4,373	4,38	78,816	78,82	13,157	16,82
91	0	-	83,891	83,88	12,604	16,1

2.1.2 Методика отримання дослідних електродів

Для рівномірного, однорідного перемішування компонентів шихти застосовувався гравітаційний барабанний змішувач з похилою віссю обертання. Час змішування становив 60 хвилин при частоті обертання 40 обертів за хвилину.

Компоненти в складі шихти повинні бути не тільки достатньо перемішані, але і рівномірно заповнювати порошковий електрод по всій його довжині. На сипучість шихти впливають такі параметри, як вологість порошкових компонентів, їхній розмір та форма.

За рахунок дрібного розміру (таблиця 2.1, рисунок 2.1) шихта характеризується низькими сипучими властивостями, що перешкоджає рівномірному заповненню оболонки електрода, що було значною проблемою в роботах [24, 39]. Варіант додавання феросплавів в шихту для підвищення сипучості, як це було зроблено в [39], не розглядався, оскільки це би порушило

хімічний склад шихти, розрахований за рівнянням (2.2) та могло стати причиною перешкоджання здійсненню *in-situ* реакції.

Для підвищення та забезпечення достатніх сипучих властивостей шихти використовувалась наступна методика: технічний акриловий лак на водяній основі Аква-Рок ISAVAL розміщувався з водою у пропорції, в якій кількість води бралась в 2 рази більшою за необхідну, для зменшення вмісту лаку у вихідній речовині; речовина поміщалась у ручний механічний розприскувач та розприскувалась на шихту, під час чого відбувалось її ручне перемішування. Процедура проводилась до повного змочування порошку шихти, після чого шихта поміщалась у сушильну шафу типу СНОЛ, та витримувалась до повного її висушування, 45 хвилин за температури 50 °С. Після процедури шихта представляла собою крихкий спік, якій перетирався на наборі сит різної класифікації до необхідного гранулометричного параметру. В результаті, після проведеної процедури, сипучі властивості порошку шихти підвищувались в декілька раз та були достатніми для рівномірного проходження крізь бункер і рівномірного заповнення оболонки електроду.

Ще одним фактором, що може негативно вплинути на формування наплавленого шару, являється форма порошкової стрічки/електрода. Оскільки дуга проходить від оболонки до основи, на яку здійснюється наплавлення, можливе не повне і (або) не рівномірне розплавлення порошкової суміші (шихти), що може становити перешкоду формуванню необхідної структури наплавленого шару, а відповідно, і необхідних фізико-механічних властивостей. Впливу цього фактору можливо позбутись завдяки введенню додаткового сталевого дроту всередину порошкової стрічки, що забезпечить стабільне горіння дуги, оскільки вона буде проходити як через оболонку електроду, так і через сталевий дріт всередині, та рівномірне розплавлення порошкової суміші всередині електроду. Проте, введення такого дроту збільшить вміст заліза у електродному та наплавленому матеріалі, що веде до зменшення кількості порошкової суміші і відсотковому зменшенню кількості шихти. Іншим варіантом, що забезпечить біль рівномірне розплавлення

шихти, можливе виготовлення порошкової стрічки з виконанням напусткового замка у внутрішній частині перерізу порошкової стрічки (рисунок 2.2), при чому дуга буде проходити по оболонці, але, на відміну від електроду круглого перерізу, більш рівномірно нагрівати порошкову суміш.

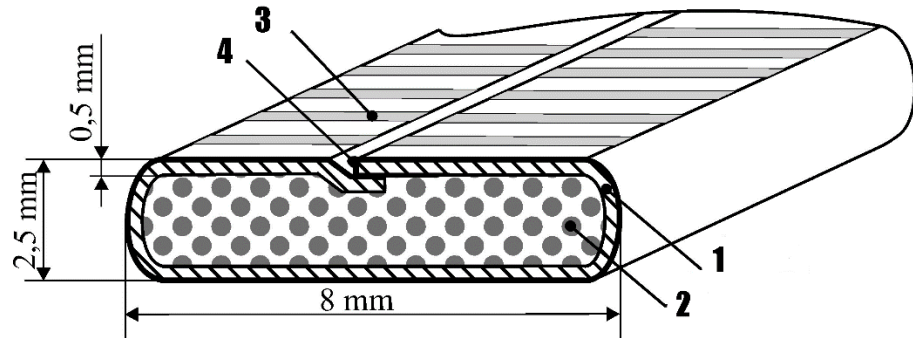


Рисунок 2.2 – Конструкція порошкової стрічки: 1 – металева оболонка; 2 – порошкова суміш (шихта); 3 – рифлення електрода; 4 – напустковий замок

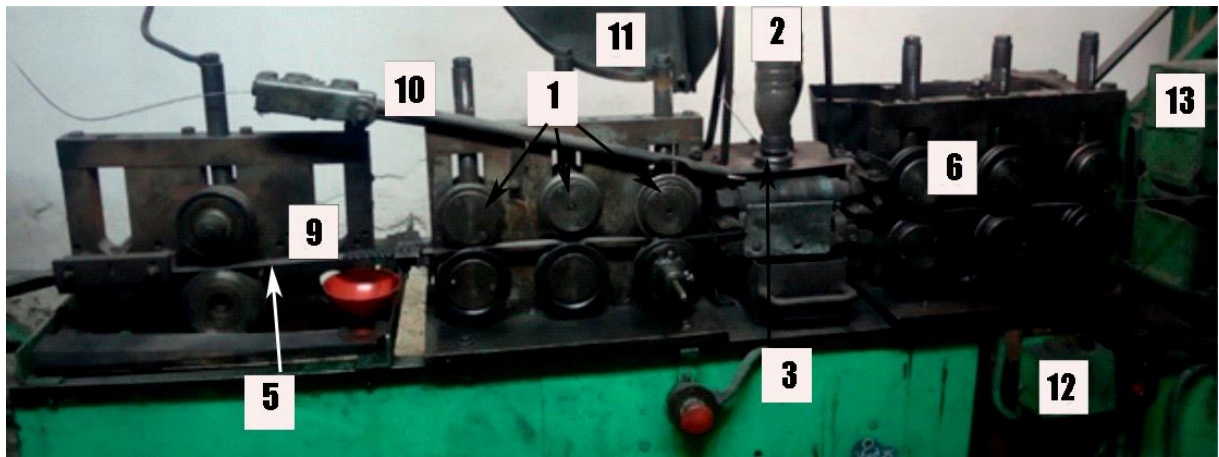
Порошковий дріт виготовлявся шляхом закатування суміші (шихти) дрібних порошоків вихідних компонентів у стальну стрічку. Як матеріал для виготовлення оболонки порошкового електроду використовувалась холоднокатана сталевая стрічка 08кп за ГОСТ 503-81, розміром 0,5 × 20 мм, виробництва ВАТ «Запорізький металургійний комбінат «Запоріжсталь»».

Після отримання порошкових електродів для визначення хімічного складу електроду проводилось зважування не менше трьох електродів у порівнянні із зважуванням не заповненого електроду відповідно до формули:

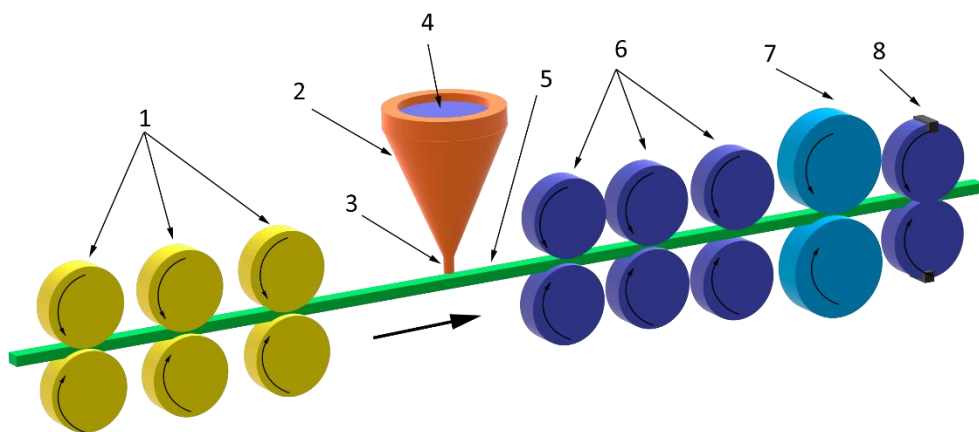
$$K_3 = 100 - \left(\frac{W_O \cdot 100}{W_E} \right), \quad (2.3)$$

де K_3 – коефіцієнт заповнення електроду порошковою сумішшю, %; W_O – маса не заповненого електроду, гр; W_E – маса електроду, гр.

Порошкові електроди виготовлялися на спеціальному прокатному стенді (рисунок 2.3), конструкції ІЕЗ НАН України.



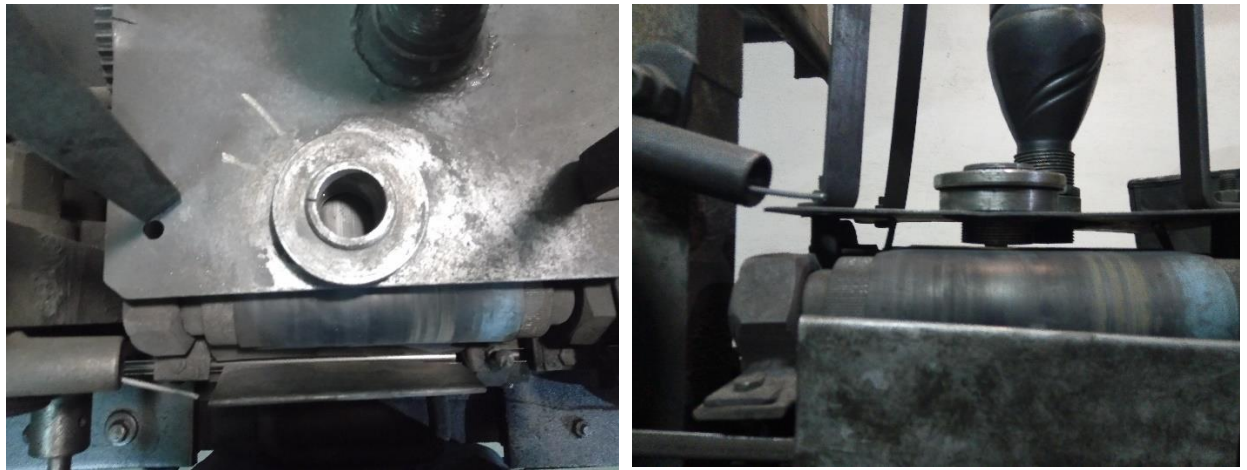
а)



б)

Рисунок 2.3 – Стенд для закатування електродів (а) та принципова схема роботи (б): 1 – деформуючі ролики; 2 – бункер із шихтою; 3 – регулятор подачі шихти у стрічку; 4 – шихта; 5 – металева стрічка; 6 – ролики для закриття стрічки; 7 – ведучі ролики; 8 – відрізний ролик; 9 – направляюча подачі стрічки; 10 – направляюча подачі стержневого дроту (при виготовленні не використовувалась); 11 – вентиляція; 12 – блок керування; 13 – привід ведучих роликів

Кількість порошку, що подається з бункера в стрічку регулюється шляхом зміни зазору між конвеєром та бункером за допомогою регулятора (рисунок 2.4).



а)

б)

Рисунок 2.4 – Регулятор дозування подачі шихти (а) змінює зазор між конвеєром (б) для точної подачі порошку в оболонку електрода

Відрізний ролик (рисунок 2.3, 8) забезпечував різання порошкової стрічки на електроди довжиною 420 мм.

Маса не заповненого електрода становила 28,5 гр., після визначення маси заповнених електродів, відповідно до розрахунків проведених за формулою (2.3) хімічний склад електродів вказаний в таблиці таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Хімічний склад дослідних електродів (81-91)

N	Ti, %	Mo, %	B, %	C, %	Fe, %
81	17.37	0	23.14	5.80	53.69
82	15.02	1.67	22.23	5.57	55.50
83	12.56	3.14	20.91	5.24	58.16
84	11.20	4.80	21.31	5.34	57.35
85	10.05	6.70	22.32	5.59	55.34
86	8.26	8.26	22.01	5.51	55.95
87	6.50	9.76	21.66	5.43	56.65
88	4.94	11.52	21.93	5.49	56.12
89	3.07	12.27	20.43	5.12	59.11
90	1.46	13.11	19.40	4.86	61.17
91	0	13.45	17.92	4.49	64.14

При аналізі наукової літератури, проведеному в розділі 1, виявлено підтвердження про використання сумішей Ti+C [66] та Ti+V [46] для отримання карбідів та боридів у покритті. Для дослідження впливу суміші C+V на можливості забезпечення *in-situ* технології при формуванні структури було розроблено додаткові електроди, з використанням графіту К-354 ГОСТ 7885-86 у якості С та чорного аморфного бору марки Б-99В ТУ 1-92-154-90 виробництва «ООО НПП Разработка и Внедрение Новых Материалов» (Україна) у якості В. Окрім цього, для дослідження впливу Ti різних марок, які представляють собою різні способи отримання титану, було виготовлено електроди з титаном марки ПТМ-1, який характеризується більш розвиненою площею поверхні, проте вартість такого титану у 2 рази більша, за вартість Ti марки ПТХ. Дані приведені у таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Хімічний склад дослідних електродів (811, 92-95)

N	Ti, %	Mo, %	V, %	C, %	Fe, %
811 ^{*1}	17.41	0	23.17	5.82	53.60
92 ^{*2}	8.24	8.28	22.01	5.50	55.96
93 ^{*3}	17.40	0	23.18	5.81	53.61
94 ^{*4}	17.39	0	23.22	5.83	53.56
95 ^{*5}	8.25	8.26	22.09	5.51	55.89
*1 – реакційна суміш Me + V ₄ C, в якості титану – порошок титану ПТМ-1					
*2 – реакційна суміш Me + V ₄ C, в якості титану – порошок титану ПТМ-1					
*3 – реакційна суміш Me + V + C, в якості титану – порошок титану ПТМ-1					
*4 – реакційна суміш Me + V + C, в якості титану – порошок титану ПТХ-5-1					
*5 – реакційна суміш Me + V + C, в якості титану – порошок титану ПТХ-5-1					

2.1.3 Виготовлення дослідних шліфів

Наплавлення дослідних матеріалів (рисунок 2.5) в процесі виготовлення зразків проводили в ручному режимі з використанням зварювального випрямляча марки ВДУ-506. При наплавленні дотримувались наступні режими: вольт-амперна характеристика дуги – падаюча, сила струму 150 А,

напруга дуги 30 В, зворотна полярність. Охолодження наплавленого шару проводили на повітрі за температури 20 °С.

Як основа для наплавлення використовувався пруток квадратного перерізу з довжиною граней 16 мм. Матеріал прутка сталь 45 ГОСТ 1050-2013.



Рисунок 2.5 – Взірці наплавлені розробленими електродами

Після наплавлення, шляхом механічної обробки, виготовлялись дослідні зразки розмірами 8x16x20 мм. Поверхні для дослідження мікроструктури оброблялись за стандартною методикою [112], шляхом полірування алмазною пастою АСМ 0.25/0 НОМ ГОСТ 25593-83 [113] та травленням отриманих поверхонь 5%-ним розчином HNO_3 .

2.2 Дослідження мікроструктури та фазового складу дослідних зразків

Підготовлену поверхню, мікроструктуру, наплавлених матеріалів досліджували методом растрової скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) шляхом застосування скануючого мікроскопу Zeiss EVO 40XVP. Серед досліджень було проведено: детектування вторинних електронів (Detection of secondary electrons - SE) та обернено розсіяних електронів (Detection of backscattered electrons - BSE). Отримані, при проведенні досліджень, дані аналізувались із використанням програми SmartSEM [114].

Аналіз фазового складу наплавлених шарів проводили шляхом рентгенівського фазового аналізу (XRD) у фільтрованому (Ni - фільтр) $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні. Експериментальну дифрактограму отримували шляхом запису інтенсивності випромінювання із кроком $0,04^\circ$ у діапазоні кутів (2θ) від 10 до 90° . Обробку експериментальних дифрактограм для визначення фаз

проводили із використанням програми Match! v.3. Уточнення параметрів кристалічної структури проводили шляхом повнопрофільного аналізу методом Рітвельда із використанням програми FullProf.

Методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) визначався характер розподілу хімічних елементів у матеріалах покриттів. Аналіз проведений по площах та у необхідних точках шліфа. Дослідження проводилось використовуючи INCA ENERGY 350 – енергодисперсійного спектрометру з літійовим детектором площею 10 мм, роздільною здатністю 140 еВ та чутливістю визначення домішок 0,01 % (забезпечується локальність аналізу ~ 1 мкм). [115].

2.3 Методика розрахунку термічного циклу в процесі наплавлення

Термічний цикл у процесі наплавлення – це важлива характеристика, яка визначає кінетику фазових перетворень та, відповідно, ступінь відхилення фазового складу від рівноважного. Окрім впливу на фазові перетворення в зоні наплавлення термічний цикл також може впливати на робочу поверхню поза зоною наплавлення, частково проявляючи себе як вид термічної обробки. З метою аналітичного розв'язку рівняння теплопровідності Фур'є для процесу наплавлення дослідних взірців процес теплопередачі моделювався як рух точкового безперервно діючого джерела тепла потужністю q із швидкістю v на поверхні напівнескінченного тіла (рисунок 2.6) на відстані l від його краю. Для проведення досліджень електроди наплавлялись на пластину зі сталі 40, на якій, на різних віддальх були встановлені термомпари для фіксації температури. Така схема імітує процес нанесення покриття на поверхні, що потребують відновлення або підвищення зносостійкості.

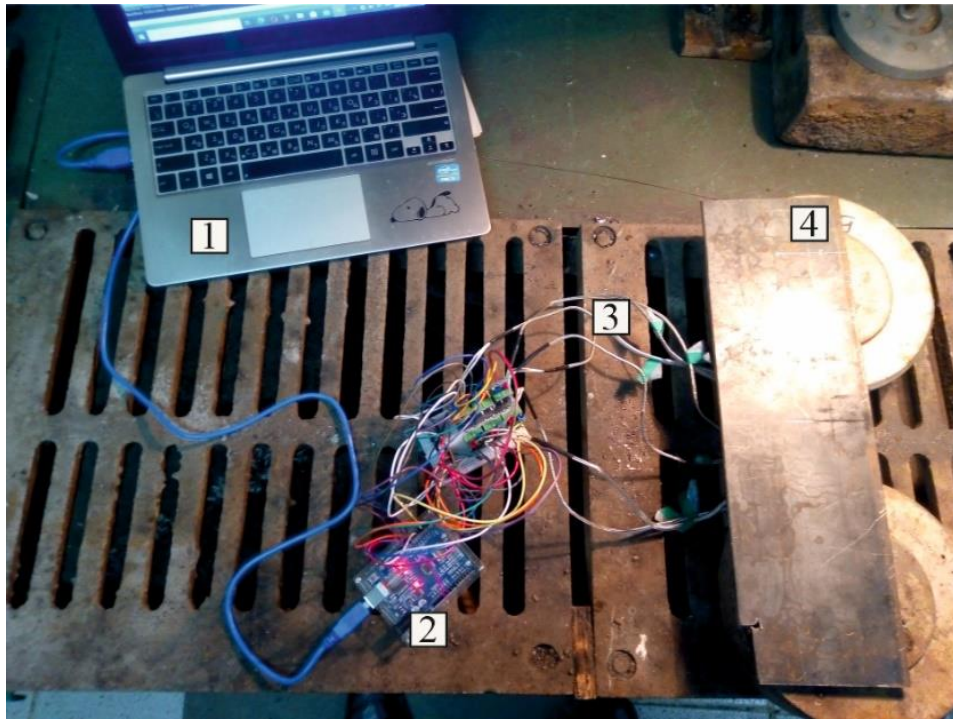


Рисунок 2.7 – Оснащення для експериментального визначення термічного циклу у процесі наплавлення: 1 – ПК; 2 – аналогово-цифровий перетворювач на базі Arduino; 3 – термопари; 4 – сталева підкладка

2.4 Триботехнічні дослідження

2.4.1 Дослідження зносостійкості в умовах тертя по незакріпленому абразиву

Дослідження абразивної стійкості матеріалів в умовах тертя по незакріпленому абразиву проводили відповідно до стандарту ГОСТ 23.208–79. Загальний вигляд установки вказано на рисунку 2.8.

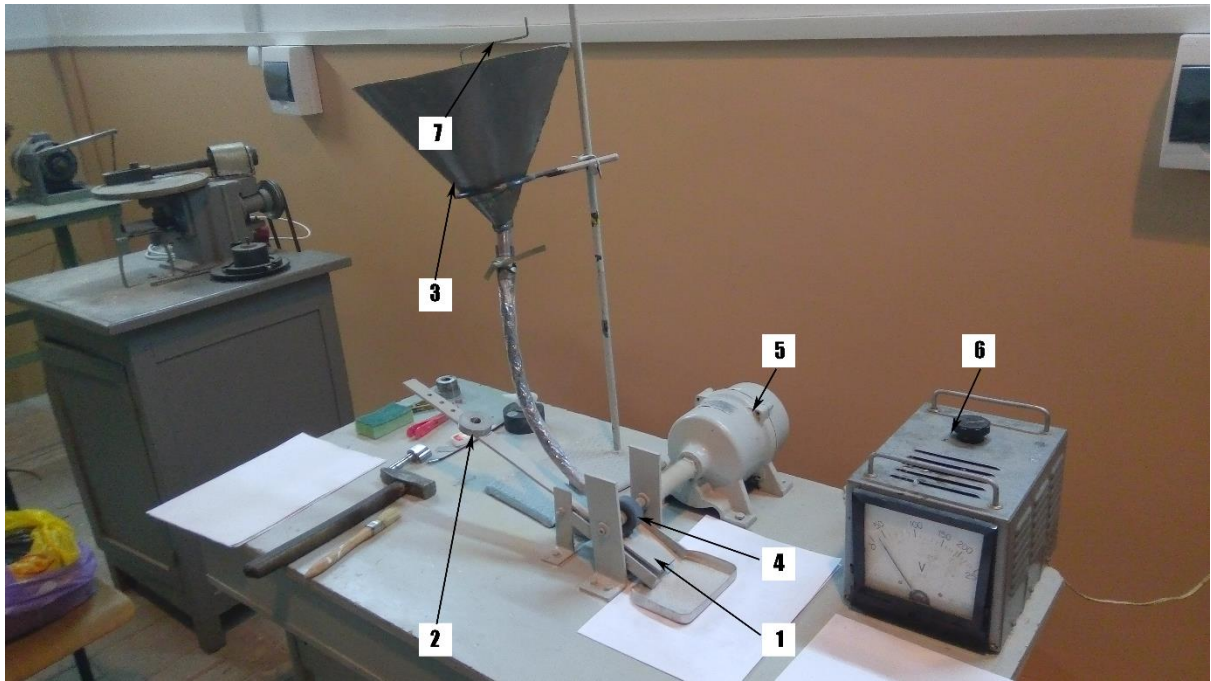


Рисунок 2.8 – Загальний вигляд установки для дослідження інтенсивності абразивного зношування при терті по незакріпленому абразиву: 1 – важіль притискного механізму; 2 – вантаж; 3 – бункер подачі абразиву; 4 – гумовий ролик; 5 – електродвигун; 6 – пристрій регулювання швидкості обертання двигуна; 7 – важіль-регулятор кількості подачі абразиву

Досліди проводились із застосуванням абразиву виробництва ЕККОМPLUS, Україна «ALFA-QUARTZ» зернистістю 0.2-0.4 мм. Хімічна формула SiO_2 , вміст сторонніх домішок не більше 2%, ДСТУ Б В.2.7-131:2007. Як видно із результатів мікроспопінного аналізу морфологічних характеристик матеріалу (рисунок 2.9), його частинки мають нерівновісну колоту форму із гострими кутами при вершинах, що передбачає їх високу абразивну здатність.

Величину втрати маси через зношування визначали шляхом зважування дослідних взірців на аналітичній вазі ВЛА-200г-М (похибка – не більше 0,01 г.) перед та після проведення досліджень. Перед кожним зважуванням зразки ретельно протирали спиртом та просушували. Вимірювання частоти обертів ролика проводилось тахометром ТЕ30-5Р.

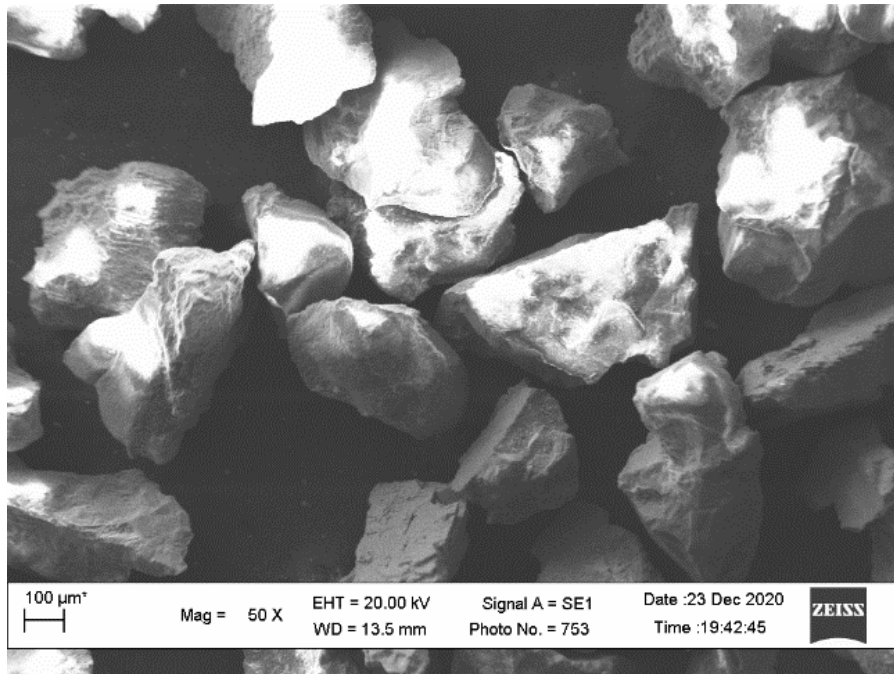


Рисунок 2.9 – Зображення частинок абразивного матеріалу

Для проведення випробувань на абразивну стійкість при оптимальних умовах навантаження та тривалості випробувань проводилось визначення оптимального режиму проведення досліджень. Для цього еталонний зразок з сталі 40 ГОСТ 8479 у відпаленому стані (твердість ~ 20 HRC) піддавали зношуванню абразивом впродовж 850 хв., при чому, проводили зважування кожних 25 хв. Аналіз результатів вимірювання встановив, що впродовж перших п'яти хвилин інтенсивність зношування досягає максимального значення (рисунок 2.10), що зумовлено високим значенням тиску, яке має місце при переході зношування від лінійного до площинного, в зоні тертя. Інтенсивність зношування зменшується при тривалості 10 – 30 хв, але під час цього періоду зафіксовано значний розкид результатів зношування. Наступне збільшення тривалості випробування призводить до нормалізації результатів зношування. Такий характер зношування забезпечується формуванням «стабільної» лунки зношування [116].

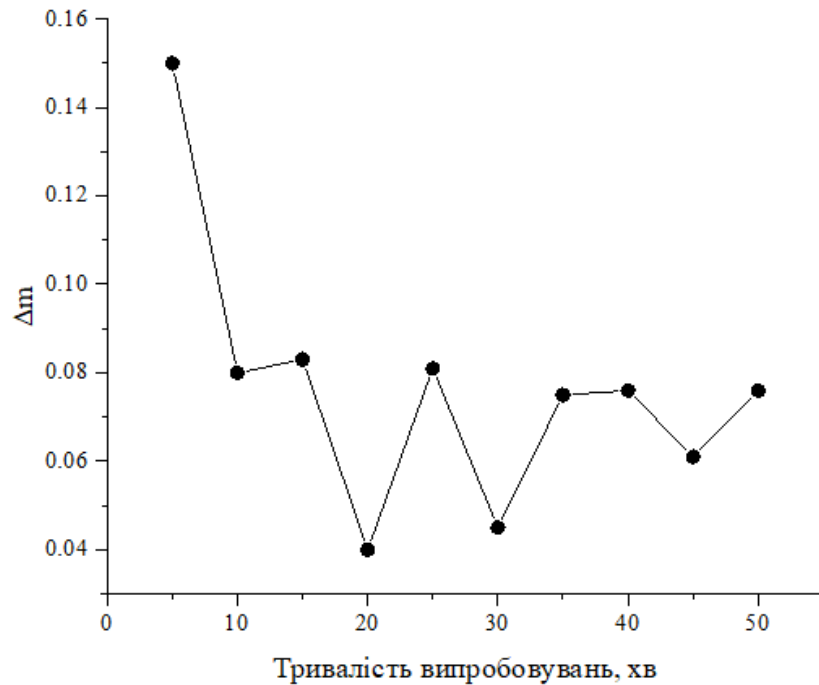


Рисунок 2.10 – Кінетика абразивного зношування еталонного взірця

Аналіз зміни інтенсивності зношування еталонного зразка після забезпечення «стабільної» лунки підтверджує, що збільшення тривалості випробувань призводить до подальшого зниження інтенсивності зношування. Апроксимування отриманих даних показує, що інтенсивність зношування описується рівнянням:

$$\Delta m = a\tau^b, \quad (2.4)$$

де a , b – коефіцієнти, які залежать від природи матеріалу та характеристик абразивних частинок; τ – тривалість випробувань.

Після підстановки значень коефіцієнтів та чисельного розв'язку рівняння встановлено, що оптимальна тривалість випробувань становить ~220 хв. (рисунок 2.11).

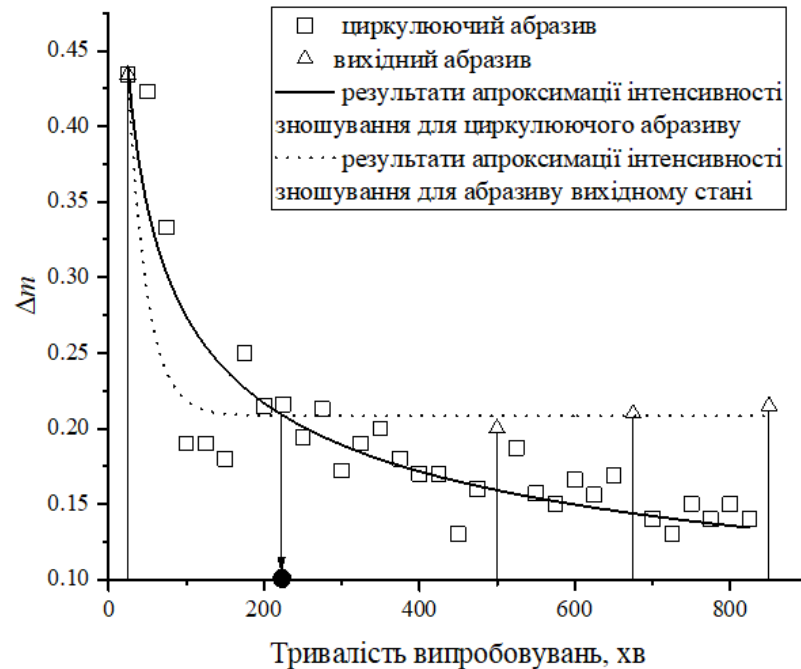


Рисунок 2.11 – Кінетика абразивного зношування сталі 40

Для проведення досліджень на зносостійкість обрано режим тертя: навантаження $P = 2,4$ Н, швидкість обертання ролика, переведена в лінійну швидкість, 30 м/хв, тривалість 220 хв. При дотриманні отриманих оптимальних режимів проведення дослідження, проводився порівняльний аналіз зносостійкості зразків досліджуваних матеріалів.

2.4.2 Дослідження зносостійкості в умовах газоабразивного зношування

Зносостійкість дослідних зразків в умовах газоабразивного зношування визначалась із використанням відцентрового прискорювача абразивних частинок (рисунок 2.12), передбачений відповідно до ГОСТ 23.201 – 78. Відносна зносостійкість визначалась за формулою:

$$\varepsilon = \frac{\Delta m_e \rho_\delta}{\Delta m_\delta \rho_e}, \quad (2.5)$$

де Δm_e та Δm_δ – втрати маси еталонного та дослідного зразків; ρ_e та ρ_δ – питомі маси еталонного та дослідного зразків.

Як еталонні зразки використовувалась сталь 45 у відпаленому стані (твердість 25 HRC). У ролі абразиву – абразив виробництва ЕККОМPLUS,

Україна «ALFA-QUARTZ» зернистістю 0.2-0.4 мм. Хімічна формула SiO_2 , вміст сторонніх домішок не більше 2%, ДСТУ Б В.2.7-131:2007. Розхід абразиву становив 5 кг. Випробовування проводилось при куті атаки 60° , швидкість частинок становила 76 м/с [117].

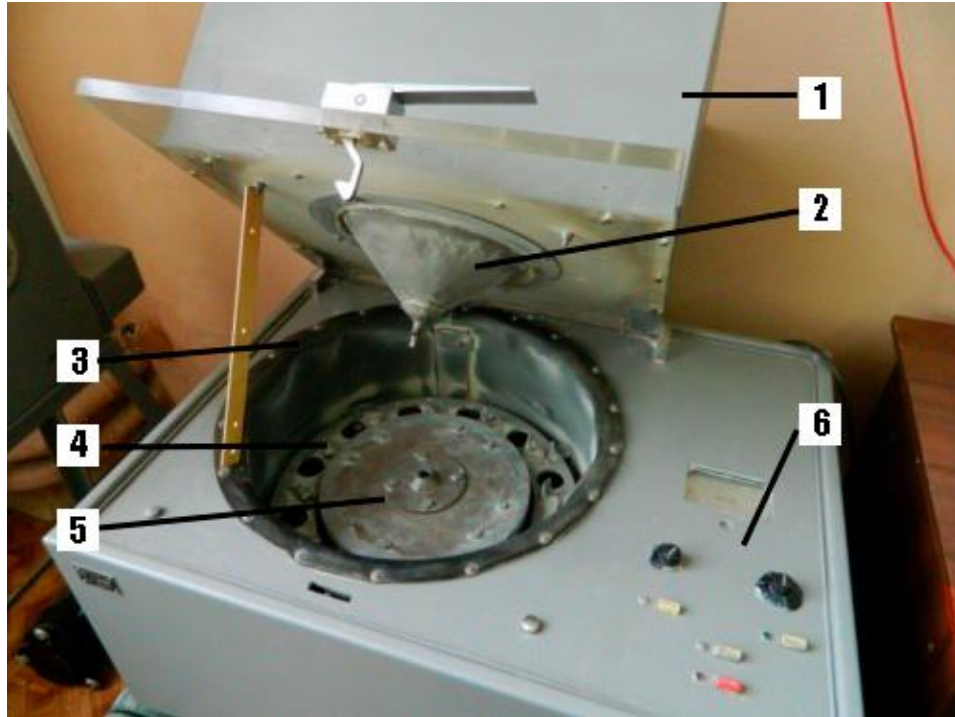


Рисунок 2.12 – Загальний вигляд установки для випробування на газоабразивне зношування: 1 – контейнер для завантаження абразивного матеріалу; 2 – бункер подачі абразивного матеріалу; 3 – ущільнення між робочою камерою та контейнером; 4 – утримувачі дослідних зразків; 5 – обертальний диск для механічного розгону абразивних частинок; 6 – панель керування

2.4.3 Дослідження зносостійкості в умовах ударно-абразивного зношування

Ударно-абразивне зношування дослідних зрізів визначалось за рахунок втрати маси при випробовуванні зрізів на ударній установці (рисунок 2.13). Дослідний зразок закріплювався між притискними кільцями (1), після чого в зону (2) насипався абразив масою 100 г. Електродвигун (3) забезпечував обертання колеса (4), на якому закріплений механізм підйому (7) колони (5) з

закріпленим інструментом (6). Після підйому на максимальну висоту колона вільно опускалась, забезпечуючи ударне навантаження закріпленого інструмента в абразив, що, в свою чергу, діяв на дослідний взірець. Навантаження удару становило 2 кН (при висоті підйому 0,18 м – 360 Дж), кількість ударів – 40. Після кожних 5 ударів в досліджувану область подавалось 50 г абразиву. Після дослідження фіксувалась втрата маси.

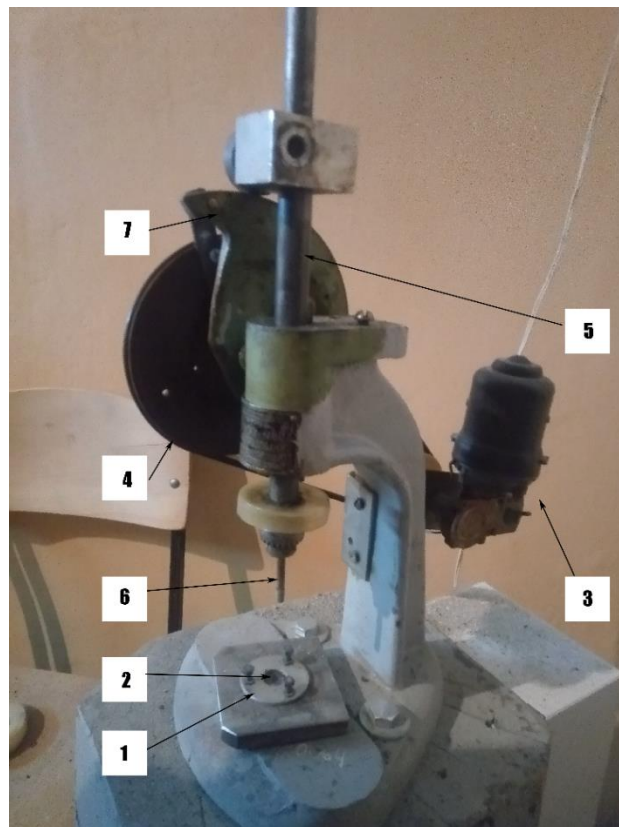


Рисунок 2.13 – Установка для дослідження матеріалів на ударно-абразивне зношування (позначення в тексті)

2.4.4 Дослідження зносостійкості в умовах зношування по закріпленому абразиву

Оцінка абразивної зносостійкості дослідних матеріалів проводилась на установці МТ-1 за схемою наведеною на рисунку 2.14. Величина навантаження становила 100 Н, у якості абразивного круга використовувався шліфувальний круг із карбиду кремнію марки 64С F46 L 7 V згідно ГОСТ 52781-2007, діаметром 300 мм та товщиною 30 мм. Швидкість обертання абразивного круга 25 об/хв, що відповідає лінійній швидкості 0,8 м/с.

Тривалість випробувань становила 500 с, що відповідає шляху тертя 400 м. Після випробувань фіксувалась втрата маси дослідних взірців.

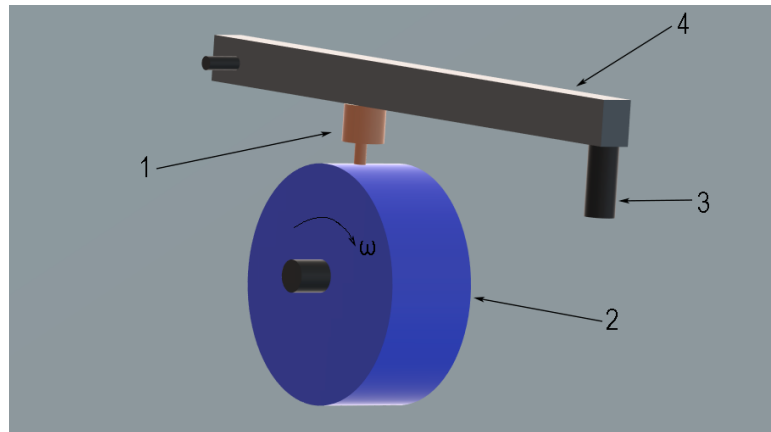


Рисунок 2.14 – Механізм навантаження пари тертя: 1 – дослідний зразок; 2 – абразивний круг; 3 – вантаж, 4 – важіль

Для проведення дослідження потрібно було виготовити зразки круглого січення. Зразки виготовлялись за наступною методикою: на сталюну основу круглого перерізу (рисунок 2.15, а), діаметр вершини якої становив 10 мм, закріплювались мідні півформи, після чого проводилось наплавлення дослідним матеріалом у 3 шари (рисунок 2.15, б). Так як висота наплавленого покриття у всіх випадках становила ~ 16 мм, додатково проводилось шліфування на алмазному заточувальному крузі марки 12A2-45 до висоти наплавленого покриття 10 мм.

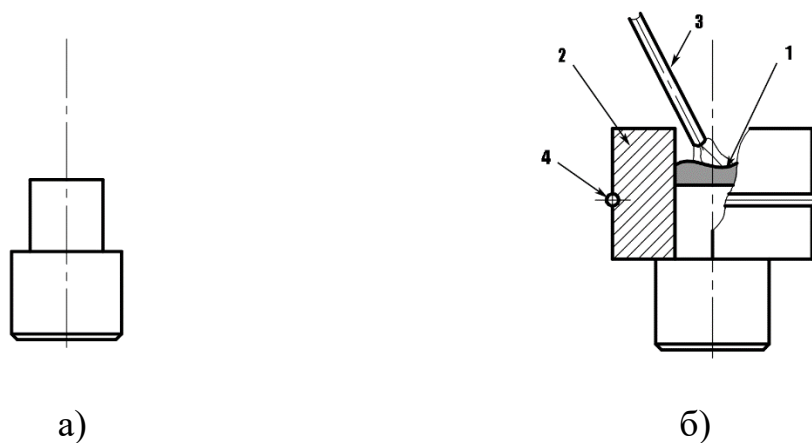


Рисунок 2.15 – Основа для наплавлення дослідного матеріалу (а) та схема наплавлення дослідного матеріалу (б): 1 – наплавлений шар; 2 – мідна півформа; 3 – дослідний електрод; 4 – кільце для утримання півформ

2.5 Визначення фізико-механічних характеристик дослідних матеріалів

2.5.1 Вимірювання мікротвердості та твердості

Визначення мікротвердості проводилось шляхом вимірювання діагоналей відбитків індентора (алмазна піраміда з кутом при вершині 136 °) при встановленому навантаженні на індентор 0,1 та 0,2 кг на мікротвердомірі ПМТ-3. Розміри відбитків встановлювались за допомогою DCM510 – цифрової камери-окуляра, під'єднаної до мікротвердоміра. Значення мікротвердості розраховувалось за результатами не менше трьох вимірювань.

Вимірювання твердості проводилось за методом Роквелла (ГОСТ 3882-74) втискуванням індентора (алмазний конус) при навантаженні 600 Н (шкала С) на твердомірі ТК-2.

2.5.2 Вимірювання тріщиностійкості

Визначення тріщиностійкості матеріалів проводилось із застосуванням непрямої методики за результатами вимірювання довжини тріщини від вершини відбитка індентора, на твердомірі ТП-7Р-1. Навантаження на індентор при виконанні відбитка становило 600 Н. Розрахунок коефіцієнту тріщиностійкості проводився за формулою Еванса.

$$K_{Ic} = 0,075 \frac{P}{C^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.6)$$

де K_{Ic} – коефіцієнт тріщиностійкості, МПа · м^{1/2}, P – навантаження на індентор, Н, C – довжина тріщини виміряна із середини відбитку, м (рисунок 2.16).

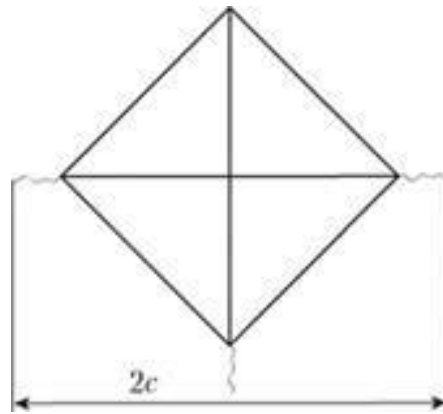


Рисунок 2.16 – Схема вимірювання довжин тріщин при визначенні тріщиностійкості

2.5.3 Склерометричні дослідження

Склерометричні дослідження проводились шляхом дряпання поверхні взірця алмазним конусом з кутом при вершині 120° , при цьому використовувався прилад для склерометричних досліджень (рисунок 2.17). Прилад складається з основи (1), на якій розміщується стіл (2) для встановлення досліджуваного зразка (3) і пристрій руху (4) тягового штоку (5) системи дряпання, яка складається з корпусу (6), на горизонтальній частині якого встановлений вузол навантаження, що містить вертикальний стержень (7) на якому встановлюються тягарі (8) необхідної маси, та утримувач (9) індентора (10). Гайка (11) фіксує утримувач (9) в необхідному положенні на корпусі (6). На вертикальній частині корпусу (6) закріплений одним своїм кінцем плоский пружний елемент (12), який своїм другим кінцем взаємодіє із тяговим штоком (5) пристрою руху (4). Система приводиться в рух завдяки блоку живлення (13).



Рисунок 2.17 – Прилад для склерометричних досліджень (позначення в тексті)

Розрахунок твердості за цим способом (H_s) проводився за формулою:

$$H_s = \frac{8P}{\pi a^2}, \quad (2.7)$$

де P – навантаження на індентор, a – ширина треку.

2.6 Термодинамічне моделювання фазового складу наплавленого шару

Для моделювання можливих фаз у наплавленому матеріалі, що містить різні комбінації елементів Fe, C, B, Ti та Mo, застосовувались експериментальні дані отримані на основі термохімічних та термофізичних досліджень проведених під час написання робіт наукової періодики (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Metallurgical Transactions A, Journal of Alloys and Compounds, International Journal of Thermophysics, Journal of Phase Equilibria* та ін.) та дані, що містяться у базах даних термодинамічних функцій наукових установ NIMS (Японія), NIST (США), на сайтах

національної фізичної лабораторії (*NPL*) [118] (Стокгольм), Європейського наукового консорціуму термодинамічних даних (*SGTE*) [119], а також на сайті міжнародного матеріалознавчого товариства (*Material science international team (MSIT®)*) [120]. Дані, щодо термодинамічних параметрів невідомої системи (В-Мо-С) були отримані за результатами квантовохімічних розрахунків із використанням програмного коду CASTEP. Для побудови політермічного січення та моделювання фазового складу багатокomпонентної системи, із отриманими та розрахованими даними, застосовувалось програмне забезпечення OpenCalphad.

2.7 Моделювання форми, геометрії та будови частинки

Моделювання частинки проводилось шляхом об'єднання прийомів техніки стереометричної металографії [121] та 3D моделювання. Для обраного зразка проводилось поетапне полірування обраної поверхні, фотографування із використанням камери-окуляра та визначення товщини поверхні, що знімається за один етап полірування. Після цього, використовуючи програмне забезпечення для 3D-моделювання Blender [122], проводилась побудова січень на отриманих фотографіях розташованих одна за одною, з визначеним кроком, який дорівнює товщині шару, що знімається за одне полірування. Отримані контури об'єднувались поверхнями для отримання змодельованої 3D-частинки.

2.8 Висновки до розділу 2

1. Наведено конструкцію та основні технологічні етапи виготовлення дослідних порошкових електродів, вирішено проблему сипучості дрібнодисперсних порошків при заповненні оболонки електрода, вказано етапи виготовлення дослідних зразків.

2. Обрано оптимальні методи дослідження фізико-механічних властивостей дослідних зразків.

3. Для проведення комплексу досліджень дослідних матеріалів обрано матеріали, методики та установки випробувань в умовах дії незакріпленого абразиву, закріпленого абразиву, газоабразивного зношування та ударно-абразивного зношування.

РОЗДІЛ 3

**ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ
СИСТЕМИ ЛЕГУВАННЯ Fe–Ti (Mo)–B–C**

3.1 Вибір моделей “конкуруючих” фаз системи Fe–Ti (Mo)–B–C для розрахунку їх стабільності

3.1.1 Моделі оптимізації вільної енергії системи Fe–Ti (Mo)–B–C

Прогнозування фазового складу у багатокомпонентних покриттях на основі заліза, у яких необхідний рівень зносостійкості забезпечується наявністю тугоплавких карбідів та боридів, а також складних сполук на їх основі шляхом емпіричних досліджень є ускладненим через високі температури та широкі інтервали первинної кристалізації таких сполук. З огляду на це, найбільш раціональним шляхом для визначення температурно-концентраційних діапазонів існування фаз, необхідних для забезпечення зносостійкості є екстраполяція даних, відомих для систем нижчих порядків (подвійних та потрійних), які містять усі необхідні комбінації компонентів. Саме на таких засадах побудована методика *CAPLHAD*, відповідно до якої рівновага за умов постійної температури, тиску та компонентного складу має місце при мінімальному значенні вільної енергії багатокомпонентної системи. При цьому основна термодинамічна модель, яка описує зв'язок між повною вільною енергією системи та молярною вільною енергією її складових фаз має вигляд:

$$G(T, P, N_A) = \sum_{\alpha} \mathfrak{N}^{\alpha} G_M^{\alpha}(T, P, y_{is}), \quad (3.1)$$

де N_A – кількість компоненту A у системі, \mathfrak{N}^{α} – кількість (фракція) фази α , а y_{is} – частка компоненту i у підгратці s фази α . G_M^{α} – енергія Гіббса, що припадає на одну формульну одиницю фази. Відповідна кількість компоненту A у фазі буде визначатись як:

$$M_A^{\alpha} = \sum_s a_s \sum_i b_{iA} y_{is}, \quad (3.2)$$

де a_s – число місць у підгратці s , b_{iA} – стехіометричний коефіцієнт компонента A у складовій i . Вміст компонента A у системі із вмістом компоненту в фазах пов'язаний залежністю:

$$N_A = \sum_{\alpha} \aleph^{\alpha} M_A^{\alpha}, \quad (3.3)$$

Математичний апарат необхідний для практичної реалізації методики *CAPLHAD* найбільш повно представлений у роботах М. Хіллера зокрема у [123]. Основною особливістю, яка забезпечує гнучкість та практичну цінність наведеного підходу є представлення твердих розчинів, хімічних сполук та ін. як таких, що складаються із декількох підграток, зайнятих компонентами (залежно від їх природи) та вакансіями в рамках так званої моделі CEF (compound energy formalism) [124]. Її використання у програмних засобах таких як Open Calphad з метою оптимізації (мінімізації) вільної енергії за умов постійного складу, температури та тиску, проводиться із використанням множників Лагранжа для рівняння (3.1) з інтерпретацією запропонованою В. Sundman [125], яка виражається співвідношенням:

$$L = G + \sum_A \left(N_A - \sum_{\alpha} \aleph^{\alpha} M_A^{\alpha} \right) \mu_A + \sum_{\alpha} \sum_s \eta_s^{\alpha} \left(\sum_i y_{is} - 1 \right), \quad (3.4)$$

де μ_A та η_s^{α} – множники Лагранжа. За умов рівноваги усі функції при диференціюванні по \aleph^{α} повинні бути рівними 0. Таким чином, враховуючи рівняння (3.1) після диференціювання отримаємо:

$$\frac{\partial L}{\partial \aleph^{\alpha}} = G_M^{\alpha} - \sum_A M_A^{\alpha} \mu_A = 0. \quad (3.5)$$

Тут μ_A – хімічний потенціал. Умови рівноваги, відповідно до фракцій компонентів у підгратках фази буде відповідати умовам диференціювання по вмісту у підгратках:

$$\frac{\partial L}{\partial y_{is}^{\alpha}} = \aleph^{\alpha} \frac{\partial G_M^{\alpha}}{\partial y_{is}^{\alpha}} - \aleph^{\alpha} \sum_A \mu_A \frac{\partial M_A^{\alpha}}{\partial y_{is}^{\alpha}} - \eta_s^{\alpha} = 0. \quad (3.6)$$

Для визначення температурної залежності вмісту компонентів у підгратках перший член рівняння (3.6) розкладається у ряд Тейлора.

$$\frac{\partial G_M^\alpha}{\partial y_{is}^\alpha} = \left(\frac{\partial G_M^\alpha}{\partial y_{is}^\alpha} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_{is}^\alpha \partial T} \right) dt + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_{is}^\alpha \partial P} \right) dP + \sum_j \sum_t \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_{is}^\alpha \partial y_{jt}^\alpha} \right) dy_{jt}^\alpha = 0. \quad (3.7)$$

Після підстановки рівняння (3.7) у рівняння (3.6) та проведення перетворень із використанням кінцевих різниць отримаємо:

$$\sum_j \sum_t \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_{is}^\alpha \partial y_{jt}^\alpha} \right) \Delta y_{jt}^\alpha - \frac{\eta_s^\alpha}{\aleph^\alpha} = \sum_A \mu_A \frac{\partial M_A^\alpha}{\partial y_{is}^\alpha} - \left(\frac{\partial G_M^\alpha}{\partial y_{is}^\alpha} \right) - \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_{is}^\alpha \partial T} \right) \Delta T - \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_{is}^\alpha \partial P} \right) \Delta P. \quad (3.8)$$

Рівняння (3.8) може бути представлене у вигляді системи лінійних рівнянь для зміни складових фази α , що виражає усі значення Δy_{jt}^α , як функцію від загальних зовнішніх характеристик системи: ΔT , μ_A та ΔP . При постійному тиску воно може бути записано як:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1} & \frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1 \partial y_2} & L & 1 & L \\ \frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1 \partial y_2} & \frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2} & L & 1 & L \\ M & M & L & L & L \\ 1 & 1 & L & 0 & L \\ M & M & L & L & L \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \Delta y_1^\alpha \\ \Delta y_2^\alpha \\ M \\ \frac{\eta_s^\alpha}{\aleph^\alpha} \\ M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_A \mu_A \frac{\partial M_A^\alpha}{\partial y_1^\alpha} - \left(\frac{\partial G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha} \right) - \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial T} \right) \Delta T \\ \sum_A \mu_A \frac{\partial M_A^\alpha}{\partial y_2^\alpha} - \left(\frac{\partial G_M^\alpha}{\partial y_2^\alpha} \right) - \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^\alpha \partial T} \right) \Delta T \\ M \\ 0 \\ M \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

Використовуючи матричний метод розв'язку системи рівнянь із використанням оберненої матриці можна виразити Δy_{jt}^α , як функції від потенціалів при сталому тиску:

$$\Delta y_i^\alpha = \sum_A \sum_j \frac{\partial M_A^\alpha}{\partial y_j^\alpha} e_{ij}^\alpha \mu_A - \sum_j \frac{\partial G_M^\alpha}{\partial y_j^\alpha} e_{ij}^\alpha - \sum_j \frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_j^\alpha \partial T} e_{ij}^\alpha \Delta T. \quad (3.10)$$

Для двокомпонентної системи матриць, яка відображає систему рівнянь, що описує залежність складу фази із одною підграткою буде мати вигляд:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1} & \frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1 \partial y_2} & 1 \\ \frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1 \partial y_2} & \frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2} & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \Delta y_1^\alpha \\ \Delta y_2^\alpha \\ \frac{\eta_s^\alpha}{\aleph^\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_A - \left(\frac{\partial G_M^\alpha}{\partial y_1} \right) - \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial T} \right) \Delta T \\ \mu_B - \left(\frac{\partial G_M^\alpha}{\partial y_2} \right) - \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^\alpha \partial T} \right) \Delta T \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

Інвертована матриця для розв'язку системи рівнянь буде мати вигляд:

$$\begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) - \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^2} \right) \\ -2 \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^2} \right) & -2 \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^2} \right) & -2 \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^2} \right) \\ 1 & 1 & \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) \\ -2 \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^2} \right) & -2 \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^2} \right) & -2 \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^2} \right) \\ \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) - \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^2} \right) & \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) & \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^2} \right) \times \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right)^2 \\ -2 \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^2} \right) & -2 \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^2} \right) & -2 \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^\alpha \partial y_2^\alpha} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2^2} \right) \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

де e_{ij} - члени оберненої матриці. Таким чином, для компонента 1 (A) розв'язок системи рівнянь матричним методом приведе до виразу:

$$\Delta y_1 = e_{11} \left(\mu_A \frac{\partial M_A}{\partial y_1} + \mu_B \frac{\partial M_B}{\partial y_1} - \frac{\partial G_m}{\partial y_1} - \frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_1 \partial T} \Delta T \right) + e_{12} \left(\mu_A \frac{\partial M_A}{\partial y_2} + \mu_B \frac{\partial M_B}{\partial y_2} - \frac{\partial G_m}{\partial y_2} - \frac{\partial^2 G_M^\alpha}{\partial y_2 \partial T} \Delta T \right), \quad (3.13)$$

Враховуючи значення членів інвертованої матриці e_{11} та e_{12} , а також що

$$\frac{\partial M_B}{\partial y_1} = \frac{\partial M_A}{\partial y_2} = 0 \quad \text{та} \quad \frac{\partial M_A}{\partial y_1} = \frac{\partial M_B}{\partial y_2} = 1$$
 загальне рівняння для визначення зміни

фракційного складу залежно від зміни температури та потенціалів елементів у фазі буде мати вигляд:

$$\Delta y_1 = \frac{(\mu_A - \mu_B) + \left(\frac{\partial G_m}{\partial y_2} - \frac{\partial G_m}{\partial y_1} \right) + \left(\frac{\partial^2 G_M}{\partial y_2 \partial T} - \frac{\partial^2 G_M}{\partial y_1 \partial T} \right) \Delta T}{\frac{\partial^2 G_M}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 G_M}{\partial y_2^2} - 2 \frac{\partial^2 G_M}{\partial y_1 \partial y_2}}, \quad (3.14)$$

Для визначення фракційного складу фази при відомих значеннях потенціалів елементів у фазах рівняння (3.14) розв'язували методом Ньютона – Рафсона за постійної температури ($\Delta T = \Delta y_1 = 0$). Перевірку коректності результатів проводили із застосуванням фундаментального правила про рівність потенціалів кожного елементу у всіх фазах, яке для однієї формульної одиниці фази та системи із n компонентів та m фаз записувалось у вигляді системи рівнянь:

$$\begin{aligned} \mu_A^\alpha &= \mu_A^\beta = K = \mu_A^m; \\ \mu_B^\alpha &= \mu_B^\beta = K = \mu_B^m; \\ &M \quad M \quad M \quad M, \\ \mu_n^\alpha &= \mu_n^\beta = K = \mu_n^m. \end{aligned} \quad (3.15)$$

яку розв'язували чисельним методом, враховуючи що:

$$\mu_A^\alpha = G_M^\alpha - \sum_A M_A^\alpha \frac{\partial G_M^\alpha}{\partial M_A^\alpha} + \frac{\partial G_M^\alpha}{\partial M_A^\alpha}. \quad (3.16)$$

Кількість фаз визначалась за умови, при якій фази знаходяться на одному енергетичному рівні:

$$\sum_A M_A^\alpha \mu_A^\alpha = G_M^\alpha, \quad (3.17)$$

а зміна концентрації компонента A описується рівняннями:

$$\Delta N_A = \sum_\alpha N^\alpha \sum_{is} \frac{\partial M_A^\alpha}{\partial y_{is}^\alpha} \Delta y_{is} + \sum_\alpha M_A^\alpha \Delta N^\alpha, \quad (3.18)$$

яке, для подвійної системи A - B , із урахуванням значення Δy_{is} (3.2, 3.10) при сталому тиску та температурі у матричній системі буде мати вигляд:

$$\begin{pmatrix} M_A^\alpha & M_B^\alpha & 0 & 0 \\ M_A^\beta & M_B^\beta & 0 & 0 \\ \sum_\gamma \mathcal{N}^\gamma \sum_i \frac{\partial M_A^\gamma}{\partial y_i} \sum_j \frac{\partial M_A^\gamma}{\partial y_j} e_{ij}^\gamma & \sum_\gamma \mathcal{N}^\gamma \sum_i \frac{\partial M_A^\gamma}{\partial y_i} \sum_j \frac{\partial M_B^\gamma}{\partial y_j} e_{ij}^\gamma & M_A^\alpha & M_A^\beta \\ \sum_\gamma \mathcal{N}^\gamma \sum_i \frac{\partial M_B^\gamma}{\partial y_i} \sum_j \frac{\partial M_A^\gamma}{\partial y_j} e_{ij}^\gamma & \sum_\gamma \mathcal{N}^\gamma \sum_i \frac{\partial M_B^\gamma}{\partial y_i} \sum_j \frac{\partial M_B^\gamma}{\partial y_j} e_{ij}^\gamma & M_B^\alpha & M_B^\beta \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \mu_A \\ \mu_B \\ \Delta \mathcal{N}^\alpha \\ \Delta \mathcal{N}^\beta \end{pmatrix} =, \quad (3.19)$$

$$= \begin{pmatrix} G_M^\alpha \\ G_M^\beta \\ \sum_\gamma \mathcal{N}^\gamma \sum_i \sum_j \frac{\partial M_A^\gamma}{\partial y_i} \frac{\partial G_M^\gamma}{\partial y_j} e_{ij}^\gamma \\ \sum_\gamma \mathcal{N}^\gamma \sum_i \sum_j \frac{\partial M_B^\gamma}{\partial y_i} \frac{\partial G_M^\gamma}{\partial y_j} e_{ij}^\gamma \end{pmatrix}.$$

Для системи із двох компонентів та двох фаз, у яких є або заповнена атомами лише одна підгратка рівняння (3.19) набуде вигляду:

$$\begin{pmatrix} M_A^\alpha & M_B^\alpha & 0 & 0 \\ M_A^\beta & M_B^\beta & 0 & 0 \\ N^\alpha e^\alpha + N^\beta e^\beta & -N^\alpha e^\alpha - N^\beta e^\beta & M_A^\alpha & M_A^\beta \\ -N^\alpha e^\alpha - N^\beta e^\beta & N^\alpha e^\alpha + N^\beta e^\beta & M_B^\alpha & M_B^\beta \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \mu_A \\ \mu_B \\ \Delta \mathcal{N}^\alpha \\ \Delta \mathcal{N}^\beta \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} G_M^\alpha \\ G_M^\beta \\ e^\alpha N^\alpha \left(\frac{\partial G_M^\alpha}{\partial y_1} - \frac{\partial G_M^\alpha}{\partial y_2} \right) + e^\beta N^\beta \left(\frac{\partial G_M^\beta}{\partial y_1} - \frac{\partial G_M^\beta}{\partial y_2} \right) + \Delta N_A \\ e^\alpha N^\alpha \left(\frac{\partial G_M^\alpha}{\partial y_2} - \frac{\partial G_M^\alpha}{\partial y_1} \right) + e^\beta N^\beta \left(\frac{\partial G_M^\beta}{\partial y_2} - \frac{\partial G_M^\beta}{\partial y_1} \right) + \Delta N_B \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

Використовуючи члени інвертованої матриці хімічні потенціали елементів будуть визначатись як:

$$\mu_A = \frac{M_B^\beta G_M^\alpha}{(M_B^\beta M_A^\alpha - M_A^\beta M_B^\alpha)} - \frac{M_B^\alpha G_M^\beta}{(M_B^\beta M_A^\alpha - M_A^\beta M_B^\alpha)}, \quad (3.21)$$

$$\mu_B = \frac{M_B^\alpha G_M^\beta}{(M_B^\beta M_A^\alpha - M_A^\beta M_B^\alpha)} - \frac{M_A^\beta G_M^\alpha}{(M_B^\beta M_A^\alpha - M_A^\beta M_B^\alpha)},$$

де $\Delta \mathcal{N}$ - зміна кількості фаз α та β , залежно від зміни компонентного вмісту - ΔN :

$$\begin{aligned}
\Delta S^\alpha = & -\frac{(M_A^\beta + M_B^\beta)^2 (N_\beta e_\beta + N_\alpha e_\alpha) G_M^\alpha}{(-M_B^\beta M_A^\alpha + M_A^\beta M_B^\alpha)^2} \\
& + \frac{(M_A^\alpha + M_B^\alpha)(N_\beta e_\beta + N_\alpha e_\alpha)(M_A^\beta + M_B^\beta) G_M^\beta}{(-M_B^\beta M_A^\alpha + M_A^\beta M_B^\alpha)^2} \\
& + \frac{M_B^\beta \left(N_\alpha e_\alpha \left(\frac{\partial G_M^\alpha}{M_A^\alpha} - \frac{\partial G_M^\alpha}{M_B^\alpha} \right) + N_\beta e_\beta \left(\frac{\partial G_M^\beta}{M_A^\beta} - \frac{\partial G_M^\beta}{M_B^\beta} \right) + \Delta N_A \right)}{M_B^\beta M_A^\alpha - M_A^\beta M_B^\alpha} \\
& - \frac{M_A^\beta \left(N_\alpha e_\alpha \left(\frac{\partial G_M^\alpha}{M_B^\alpha} - \frac{\partial G_M^\alpha}{M_A^\alpha} \right) + N_\beta e_\beta \left(\frac{\partial G_M^\beta}{M_B^\beta} - \frac{\partial G_M^\beta}{M_A^\beta} \right) + \Delta N_B \right)}{M_B^\beta M_A^\alpha - M_A^\beta M_B^\alpha}
\end{aligned} \tag{3.22}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S^\beta = & \frac{(M_A^\beta + M_B^\beta)^2 (N_\beta e_\beta + N_\alpha e_\alpha) G_M^\alpha}{(-M_B^\beta M_A^\alpha + M_A^\beta M_B^\alpha)^2} \\
& - \frac{(M_A^\alpha + M_B^\alpha)^2 (N_\beta e_\beta + N_\alpha e_\alpha)(M_A^\beta + M_B^\beta) G_M^\beta}{(-M_B^\beta M_A^\alpha + M_A^\beta M_B^\alpha)^2} \\
& + \frac{M_B^\alpha \left(N_\alpha e_\alpha \left(\frac{\partial G_M^\alpha}{M_A^\alpha} - \frac{\partial G_M^\alpha}{M_B^\alpha} \right) + N_\beta e_\beta \left(\frac{\partial G_M^\beta}{M_A^\beta} - \frac{\partial G_M^\beta}{M_B^\beta} \right) + N_A \right)}{-M_B^\beta M_A^\alpha + M_A^\beta M_B^\alpha} , \\
& + \frac{M_A^\beta \left(N_\alpha e_\alpha \left(\frac{\partial G_M^\alpha}{M_B^\alpha} - \frac{\partial G_M^\alpha}{M_A^\alpha} \right) + N_\beta e_\beta \left(\frac{\partial G_M^\beta}{M_B^\beta} - \frac{\partial G_M^\beta}{M_A^\beta} \right) + \Delta N_B \right)}{M_B^\beta M_A^\alpha - M_A^\beta M_B^\alpha}
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Рівняння (3.22, 3.23) розв'язувались методом послідовних ітерацій компонентного складу фаз, залежно від розрахованих хімічних потенціалів із використанням підпрограм вбудованих у програмний код Open Calphad. Для розрахунку молярної енергії кожної із можливих фаз використовувалась піграткова модель для регулярних розчинів, запропонована М. Хіллертом в рамках методики CEF.

3.1.2 Моделі для неупорядкованих твердих розчинів та розплаву системи Fe–Ti (Mo)–B–C

Тверді розчини, такі як аустеніт, ферит, розчини на основі Ti та Mo, карбідні фази із структурою NaCl і т. п. моделювались як розчини

впровадження із двома підгратками, де одна заповнена металевими атомами, а інша вуглецем бором і вакансіями. Їх вільна енергія на одну формульну одиницю фази описувалась функцією:

$$G_M^f = \sum_i y_i \left(y_C \overset{\circ}{G}_{i:C}^{\phi} + y_B \overset{\circ}{G}_{i:B}^{\phi} + y_{va} \overset{\circ}{G}_{i:va}^{\phi} \right) + RT \sum_i y_i \ln(y_i) + cRT \left(y_C \ln(y_C) + y_B \ln(y_B) + y_{va} \ln(y_{va}) \right) + {}^E G_M^{\phi} + {}^{mg} G^{\phi}, \quad (3.24)$$

де c – визначає кількість вільних місць у підгратці (тетраедричних, октаедричних пор та ін., що припадають на один металевий атом $i = \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Mo}$). $\overset{\circ}{G}_{i:va}^{\phi}$ – вільна енергія чистих компонентів із типом ґратки відповідної фази віднесена до їх ентальпії у стандартному стані, відповідно до моделі прийнятої SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [118]:

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{G}_{i:va}^{\phi} (GHSE R_i) &= \overset{\circ}{G}_i^{\phi}(T) - \overset{\circ}{H}_i^{\phi}(298) \\ &= a + bT + c \ln(T) + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

де a, b, c, d, e, f, g та h – коефіцієнти, наведені у роботі А. Dinsdale [126].

${}^E G_m^{\phi}$ – надлишкова вільна енергія розчинення, визначалась за рівнянням:

$$\begin{aligned} {}^E G_m^{\phi} &= y_{Fe} y_{Ti} \left(y_{Va} L_{Fe,Ti:Va} + y_C L_{Fe,Ti:C} + y_B L_{Fe,Ti:B} \right) \\ &+ y_{Fe} y_{Mo} \left(y_{Va} L_{Fe,Mo:Va} + y_C L_{Fe,Mo:C} + y_B L_{Fe,Mo:B} \right) \\ &+ y_{Ti} y_{Mo} \left(y_{Va} L_{Ti,Mo:Va} + y_C L_{Ti,Mo:C} + y_B L_{Ti,Mo:B} \right) \\ &+ y_{Va} y_C \left(y_{Fe} L_{Fe:Va,C} + y_{Ti} L_{Ti:Va,C} + y_{Mo} L_{Mo:Va,C} \right) \\ &+ y_{Va} y_B \left(y_{Fe} L_{Fe:Va,B} + y_{Ti} L_{Ti:Va,B} + y_{Mo} L_{Mo:Va,B} \right) \\ &+ y_C y_B \left(y_{Fe} L_{Fe:C,B} + y_{Ti} L_{Ti:C,B} + y_{Mo} L_{Mo:C,B} \right) \\ &+ y_{Fe} y_{Ti} y_{Mo} \left(y_{Va} L_{Fe,Ti,Mo:Va} + y_C L_{Fe,Ti,Mo:C} + y_B L_{Fe,Ti,Mo:B} \right) \end{aligned} \quad (3.26)$$

де L – параметри взаємодії між компонентами залежно від концентрації та температури, представлені у вигляді поліномів Редліха-Кістера [127]:

$$\begin{aligned} L_{Me:C,Va}^{\phi} &= \sum_{k=0}^v {}^k L_{Me:C,Va}^{\phi} (y_C - y_{Va})^k; \quad L_{Me:C,B}^{\phi} = \sum_{k=0}^v {}^k L_{Me:C,B}^{\phi} (y_C - y_B)^k; \\ L_{Me:B,Va}^{\phi} &= \sum_{k=0}^v {}^k L_{Me:B,Va}^{\phi} (y_B - y_{Va})^k; \quad L_{Me_1,Me_2:C}^{\phi} = \sum_{k=0}^v {}^k L_{Me_1,Me_2:C}^{\phi} (y_{Me_1} - y_{Me_2})^k; \\ L_{Me_1,Me_2:Va}^{\phi} &= \sum_{k=0}^v {}^k L_{Me_1,Me_2:Va}^{\phi} (y_{Me_1} - y_{Me_2})^k; \quad L_{Me_1,Me_2:B}^{\phi} = \sum_{k=0}^v {}^k L_{Me_1,Me_2:B}^{\phi} (y_{Me_1} - y_{Me_2})^k, \end{aligned} \quad (3.27)$$

де Me, Me₁, Me₂=Fe, Ti, Mo.

$^{mg}G^\phi$ – вклад магнітного впорядкування у вільну енергію фази, що визначається як:

$$^{mg}G_M^\phi = RT \ln(\beta^\phi + 1) f^\phi(\tau), \quad (3.28)$$

де β – параметр, який залежить від складу фази, та визначається різницею магнітної ентропії фази як:

$$\Delta S_M^{mg,\phi}(\infty) - \Delta S_M^{mg,\phi}(0) = R \ln(\beta^\phi + 1), \quad (3.29)$$

$\tau = T/T_c$, де T_c – температура Кюрі, $f^\phi(\tau)$ – поліноміальна функція, визначення якої запропоновано у роботі [128] для фаз із ОЦК граткою як:

$$\begin{aligned} f^{ОЦК}(\tau) &= 1 - 0.905299383\tau^{-1} - 0.153008346\tau^3 \\ &\quad - 0.006800370956\tau^9 - 0.00153008346\tau^{15} \quad \tau < 1 \\ f^{ОЦК}(\tau) &= -0.0641731208\tau^{-5} - 0.00203724193\tau^{-15} \\ &\quad - 4.27820805 \cdot 10^{-4} \tau^{-25} \quad \tau > 1 \end{aligned} ,$$

для фаз із ГЦК та ГЦЗ граткою :

$$\begin{aligned} f^{ГЦК(ГЦЗ)}(\tau) &= 1 - 0.860338755\tau^{-1} - 0.17449124\tau^3 \\ &\quad - 0.00775516624\tau^9 - 0.0017449124\tau^{15} \quad \tau < 1 \\ f^{ГЦК(ГЦЗ)}(\tau) &= -0.0426902268\tau^{-5} - 0.0013552453\tau^{-15} \\ &\quad - 2.84601512 \cdot 10^{-4} \tau^{-25} \quad \tau > 1 \end{aligned} ,$$

Енергія Гіббса розплаву моделювалась із використанням одно-підграткової моделі та визначалась за рівнянням:

$$\begin{aligned} G_M^{LIQ} &= y_{Fe} \circ G_{Fe}^{LIQ} + y_{Ti} \circ G_{Ti}^{LIQ} + y_{Mo} \circ G_{Mo}^{LIQ} + y_C \circ G_C^{LIQ} + y_B \circ G_B^{LIQ} \\ &\quad + RT(y_{Fe} \ln(y_{Fe}) + y_{Ti} \ln(y_{Ti}) + y_{Mo} \ln(y_{Mo}) + y_C \ln(y_C) + y_B \ln(y_B)), \quad (3.30) \\ &\quad + {}^E G_M^{LIQ} \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
{}^E G_M^{LIQ} = & y_{Fe} y_{Ti} L_{Fe,Ti}^{LIQ} + y_{Fe} y_{Mo} L_{Fe,Mo}^{LIQ} + y_{Ti} y_{Mo} L_{Ti,Mo}^{LIQ} + y_{Fe} y_C L_{Fe,C}^{LIQ} + y_{Ti} y_C L_{Ti,C}^{LIQ} \\
& + y_{Mo} y_C L_{Mo,C}^{LIQ} + y_{Fe} y_B L_{Fe,B}^{LIQ} + y_{Ti} y_B L_{Ti,B}^{LIQ} + y_{Mo} y_B L_{Mo,B}^{LIQ} \\
& + y_{Fe} y_{Ti} y_{Mo} L_{Fe,Ti,Mo}^{LIQ} + y_{Fe} y_{Ti} y_C L_{Fe,Ti,C}^{LIQ} + y_{Fe} y_{Mo} y_C L_{Fe,Mo,C}^{LIQ} \\
& + y_{Ti} y_{Mo} y_C L_{Ti,Mo,C}^{LIQ} + y_{Fe} y_{Ti} y_B L_{Fe,Ti,B}^{LIQ} + y_{Fe} y_{Mo} y_B L_{Fe,Mo,B}^{LIQ} \\
& + y_{Ti} y_{Mo} y_B L_{Ti,Mo,B}^{LIQ}
\end{aligned} \quad , \quad (3.31)$$

Характеристика усіх можливих “конкуруючих” неупорядкованих твердих розчинів наведено у таблиці 3.1, а відповідні параметри для підстановки у рівняння (3.24 – 3.31) у додатку А.

Таблиця 3.1 – Моделі неупорядкованих твердих розчинів у системі Fe–Ti (Mo)–B–C

№	Фаза	Позначення	Символ Пірсона (кристалічна система)	Просторова група	Підграткова модель
1	Розплав	LIQUID	-	-	[(B, C, Fe, Mo, Ti)]
2	Аустеніт, TiC	FCC_A1	<i>cF4</i> (кубічна)	<i>Fm3m</i>	[(Fe, Mo, Ti, B) ₁ :(C, Va) ₁]
3	Ферит, Мо, β-Ti	BCC_A2	<i>cI2</i> (кубічна)	<i>Im3m</i>	[(Fe, Mo, Ti, B) ₁ :(C, Va, B) ₃]
4	α-Ti, Мо ₂ C	HCP_A3	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	[(Fe, Mo, Ti) ₁ :(C, Va, B) _{0.5}]
5	Fe ₂ MoC, Fe ₁₁ Mo ₆ C ₅ ξ- карбід	KSI_CARBIDE	<i>mC44</i> (моноклінна)	<i>C2/m</i>	[(Fe, Mo) ₁ :(C, Va) _{0.5}]
6	Fe ₄ C (κ-карбід)	FE4N_L1	<i>cP5</i> (кубічна)	<i>Pm3m</i>	[(Fe) ₄ :(C, Va) ₁]
7	η-МоC	MC_ETA	<i>hP8</i> (гексагональна)	<i>P6₃/mmc</i>	[(Mo, Ti) ₁ :(C, Va) ₁]
8	αMoB	MB_ALPHA	<i>tI144</i> (тетрагональна)	<i>I4₁amd</i>	[(Mo, Ti, Va) _{0.5} :(B, Va) _{0.5}]
9	βMoB, TiB	MB_BETA	<i>oC8</i> (орторомбічна)	<i>Cmcm</i>	[(Mo, Ti, Fe, Va) _{0.5} :(Fe, B, Ti, Va) _{0.5}]
10	(Ti, Mo)B ₂ , MoB ₂ , TiB ₂	MB2_C32	<i>hP3</i> (гексагональна)	<i>P6/mmm</i>	[(Ti, Mo, B, Fe) ₁ :(Mo, B, Ti, Va) ₂]
11	(Mo, Ti) ₂ B, Mo ₂ B,	M2B_C16	<i>tI12</i> (тетрагональна)	<i>I4/mcm</i>	[(Mo, Ti, Fe, Va) _{0.667} :(B, Va) _{0.333}]
12	Mo ₂ B ₅	MO2B5_D8I	<i>oC8</i> (орторомбічна)	<i>Cmcm</i>	[(Mo, Ti, Fe, Va) _{0.667} :(B, Va) _{0.333}]
13	Ti ₃ B ₄	TI3B4_D7B	<i>oI14</i> (орторомбічна)	<i>Immm</i>	[(Mo, Ti, Fe, Va) _{0.667} :(B, Va) _{0.333}]
14	MoB ₄	MOB4	<i>hR7</i> (гексагональна)	<i>R3m</i>	[(Mo, Ti, Va) _{0.2} :(B, Va) _{0.8}]

3.1.2 Моделі для стехіометричних сполук системи Fe–Ti (Mo)–B–C

Стехіометричні карбіди, бориди, фази Лавеса із формулами A_aB_c моделювались із використанням двопідграткової моделі, відповідно до якої енергія Гіббса однієї формульної одиниці фази визначалась як:

$$\begin{aligned}
 G_M^{A_aB_c} = & \sum_i \sum_j y_i^1 y_j^2 \circ G_{i:j}^\phi + aRT \sum_i y_i^1 \ln(y_i^1) + cRT \sum_j y_j^2 \ln(y_j^2) \\
 & + \sum_{i_1, i_2} \sum_j y_{i_1}^1 y_{i_2}^1 y_j^2 \sum_n^k L_{i_1, i_2: j}^n (y_{i_1}^1 - y_{i_2}^1)^n \\
 & + \sum_i \sum_{j_1, j_2} y_i^1 y_{j_1}^2 y_{j_2}^2 \sum_n^k L_{i: j_1, j_2}^n (y_{j_1}^2 - y_{j_2}^2)^n
 \end{aligned} \quad (3.32)$$

де $i, j = \text{Fe, Mo, Ti, C та B}$, $\circ G_{ij}^\phi$ - енергії Гіббса чистих бінарних сполук.

Відповідно до цього, наприклад, боридні фази із модельним складом $[\text{Fe, Mo, Ti}]_a^1 [\text{B}]_b^2$ моделювались як:

$$\begin{aligned}
 G_M^{\text{Fe}_a\text{B}_b} = & \sum_i y_i y_B \circ G_{i:B} + aRT \sum_i y_i \ln(y_i) + cRT y_B \ln(y_B) \\
 & + y_{\text{Mo}} y_{\text{Fe}} y_B L_{\text{Mo, Fe: B}} + y_{\text{Ti}} y_{\text{Fe}} y_B L_{\text{Ti, Fe: B}} + y_{\text{Ti}} y_{\text{Mo}} y_B L_{\text{Ti, Mo: B}}
 \end{aligned}, \quad (3.33)$$

де $i = \text{Fe, Mo, Ti}$, $\circ G_{i:B}$ - енергії Гіббса чистих боридних фаз відповідних металів.

Интерметалідні сполуки (σ -, R - та ін. фази) та потрійні сполуки із бором та вуглецем типу $A_aB_bC_c$ моделювались із використанням трипідграткової моделі виду:

$$\begin{aligned}
 G_M^\phi = & \sum_i \sum_j \sum_k y_i^1 y_j^2 y_k^3 \circ G_{i:j:k} + aRT \sum_i y_i^1 \ln(y_i^1) + bRT \sum_j y_j^2 \ln(y_j^2) \\
 & + cRT \sum_k y_k^3 \ln(y_k^3) + \sum_{i_1, i_2} \sum_j \sum_k \left[y_{i_1}^1 y_{i_2}^1 y_j^2 y_k^3 \sum_n^k L_{i_1, i_2: j:k}^n (y_{i_1}^1 - y_{i_2}^1)^k \right] \\
 & + \sum_i \sum_{j_1, j_2} \sum_k \left[y_i^1 y_{j_1}^2 y_{j_2}^2 y_k^3 \sum_n^k L_{i: j_1, j_2: k}^n (y_{j_1}^2 - y_{j_2}^2)^k \right] \\
 & + \sum_i \sum_j \sum_{k_1, k_2} \left[y_i^1 y_j^2 y_{k_1}^3 y_{k_2}^3 \sum_n^k L_{i: j: k_1, k_2}^n (y_{k_1}^3 - y_{k_2}^3)^k \right]
 \end{aligned}, \quad (3.34)$$

Перелік усіх фаз, які моделювали як стехіометричні сполуки наведено у таблиці 3.2

Таблиця 3.2 – Моделі стехіометричних сполук (фаз) системи Fe–Ti (Mo)–B–C

№	Фаза	Позначення	Символ Пірсона (кристалічна система)	Просторова група	Підграткова модель
1	B ₄ C	B4C	<i>hR15</i> (тригональна)	<i>R3m</i>	[(B) ₄ :(C) ₁]
2	β-B	BETA_RHOMBO_B	<i>hR105 (hR111)</i> (тригональна)	<i>R3m</i>	[(B, C, Mo, Ti) ₁]
3	BMo ₂ C	BM2C	<i>oC16</i> (орторомбічна)	<i>Cmcm</i>	[(B) ₁ :(Mo) ₂ :(C) ₁]
4	λ-Fe ₂ Mo	C14_LAVES	<i>hP12</i> (гексагональна)	<i>P6₃/mmc</i>	[(Fe, Mo) ₂ :(Fe, Mo) ₁]
5	Fe ₃ C	CEMENTITE	<i>oP16</i> (орторомбічна)	<i>Pnma</i>	[(Fe, Mo) ₃ :(B, C) ₁]
6	C-Алмаз	DIAMOND	<i>cF8</i> (кубічна)	<i>Fd3m</i>	[(C) ₁]
7	Fe ₂ B	FE2B	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	[(Fe, Mo, Ti) ₂ :(B) ₁]
8	Fe ₂ Ti	FE2TI_C14	<i>hP12</i> (кубічна)	<i>P6₃/mmc</i>	[(Fe, Ti) ₂ :(Fe, Mo, Ti) ₁]
9	Fe ₃ B	FE3B	<i>tP32</i> (тетрагональна)	<i>P4₂/n</i>	[(Fe) _{0.7} :(Mo) _{0.05} :(B) _{0.25}]
10	FeB, TiB	FEB_B27	<i>oP8</i> (орторомбічна)	<i>Pnma</i>	[(Fe, B, Mo, Ti) ₁ :(Fe, Ti, B) ₁]
11	Fe ₅ C ₂	FECN_CHI	<i>mS28</i> (моноклинна)	<i>C2/c</i>	[(Fe) ₅ :(C) ₂]
12	FeTi	FETI_B2	<i>cP2</i> (кубічна)	<i>Pm3m</i>	[(Fe) ₁ :(Ti) ₁]
13	Графіт	GRAPHITE	<i>hP4</i> (гексагональна)	<i>P6₃/mmc</i>	[(C, B) ₁]
14	Fe ₂₃ C ₆	M23C6_D84	<i>cF116</i> (кубічна)	<i>Fm3m</i>	[(Fe) ₂₀ :(Fe, Mo) ₃ :(B, C) ₆]
15	Mo ₃ C ₂	M3C2_D510	<i>oP20</i> (орторомбічна)	<i>Cmcm</i>	[(Mo) ₃ :(C) ₂]
16	Fe ₅ C ₂ (γ-карбід)	M5C2	<i>mC28</i> (моноклинна)	<i>C2/c</i>	[(Fe, Mo) ₅ :(C) ₂]
17	Fe ₃ W ₃ C	M6C	<i>cF112</i> (кубічна)	<i>Fd3m</i>	[(Fe) ₂ :(Mo) ₂ :(Fe, Mo) ₂ :(C) ₁]
18	Fe ₇ C ₃	M7C3_D101	<i>oP40</i> (Орторомбічна)	<i>Pnma</i>	[(Fe, Mo) ₇ :(C) ₃]
19	MoC (η)	MC_SHP	<i>hP2</i> (гексагональна)	<i>P6m2</i>	[(C) ₁ :(Mo) ₁]
20	μ-фаза (Fe ₇ Mo ₃)	MU_D85	<i>hR13</i> (гексагональна)	<i>R3</i>	[(Fe, Mo) ₁ :(Mo) ₄ :(Fe, Mo) ₂ :(Fe, Mo) ₆]
21	Інтерметалідна R-фаза	R_PHASE	<i>hR159</i> (гексагональна)	<i>R3</i>	[(Fe) ₂₇ :(Mo) ₁₄ :(C) ₁₂]
22	Інтерметалідна σ-фаза	SIGMA	<i>tP30</i> (тетрагональна)	<i>P4₂/mmm</i>	[(Fe) ₈ :(Mo) ₄ :(Fe) ₁₈]
23	Fe ₂ Mo ₄ B ₄	TAU2_D5A	<i>tP10</i> (тетрагональна)	<i>P4/mbm</i>	[(Fe) ₂ :(Mo) ₄ :(Fe) ₄]
24	Fe ₂ MoB ₄	TAU4_D7B	<i>oI14</i> (орторомбічна)	<i>Immm</i>	[(Fe) _{0.29} :(Mo) _{0.15} :(Fe) _{0.56}]
25	Ti ₃ B ₄	TI3B4_D7B	<i>oI14</i> (орторомбічна)	<i>Immm</i>	[(Fe) ₂ :(Mo) ₄ :(Fe) ₄]
26	TiB	TIB_B27	<i>oP8</i> (орторомбічна)	<i>Pnma</i>	[(Mo, Ti) ₁ :(B, Mo, Ti) ₁]
27	ζ -карбіди типу M ₄ C ₃	V3C2	<i>hR24</i> (тригональна)	<i>R3m</i>	[(Fe, Mo) ₃ :(C) ₂]

Параметри взаємодії між компонентами L було вибрано із публікацій, які містили дані отримані у результаті проведення експериментальних досліджень. Параметри, значення яких відсутні у науковій періодиці визначали шляхом *ab initio* моделювання в рамках теорії густини функціоналу. Перелік подвійних та потрійних систем, які використовувались для екстраполяції даних з метою розрахунку фазової рівноваги у системах вищих порядків наведено у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Перелік систем, використаних для моделювання систем Fe–Ti (Mo)–В–С

№	Система	Дані	№	Система	Дані	№	Система	Дані
1	В-С	[129]	8	Fe-Mo	[141], [142], [143]	15	В-Mo-Ti	[43]
2	В-Fe	[130]	9	Fe-Ti	[144] [46]	16	С-Fe-Mo	[146], [136], [147]
3	В-Mo	[130], [43]	10	Mo-Ti	[145], [43]	17	С-Fe-Ti	[148], [149]
4	В-Ti	[43], [49]	11	В-С-Fe	[129]	18	С-Mo-Ti	[145]
5	С-Fe	[131], [132], [133], [134], [135], [136]	12	В-С-Mo	розрахунок	19	Fe-Mo-Ti	[150]
6	С-Mo	[137], [138], [134]	13	В-С-Ti	[110] [111]	20	В-Fe-Ti	[46]
7	С-Ti	[139], [140]	14	В-Fe-Mo	[130]			

Для повного покриття п'ятикомпонентної системи Fe–Ti–Mo–В–С із урахуванням усіх можливих комбінацій елементів необхідною є наявність термодинамічних параметрів для 20 систем, із яких 10 – подвійних та 10 потрійних. Як видно із таблиці 3.3, наявні у науковій періодиці експериментальні дані охоплюють усі подвійні та потрійні системи окрім системи В–Mo–С. Тому для урахування можливості утворення потрійних фаз

у вказаній системі необхідною є визначення їх термодинамічних характеристик.

3.2 Визначення стабільності потрійних сполук системи В–Мо–С на основі *ab initio* моделювання

За даними проекту Materials project [151] термодинамічно можливе існування лише двох потрійних сполук системи В–Мо–С, а саме ВМоС із гексагональним типом кристалічної ґратки (просторова група $P6_3/mmc$) (рисунок 3.1, а) та ВМо₂С із орторомбічною ґраткою (просторова група $Cmcm$) (рисунок 3.1, б).

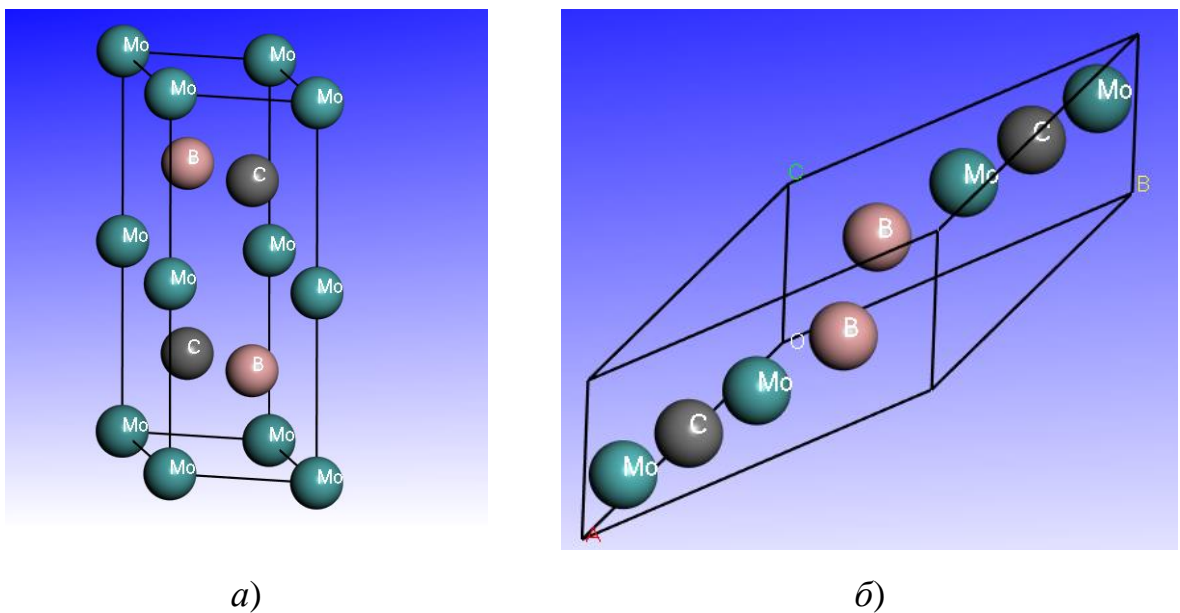


Рисунок 3.1 – Примітивні кристалічні ґратки потрійних сполук у системі В–Мо–С: а – ВМоС; б – ВМо₂С

Однією із ознак стабільності кристалічних структур, яка може бути визначена на основі *ab initio* моделювання є, зокрема їх механічна стабільність, яка, залежно від типу кристалічної структури, визначається відповідно до критеріїв Борна-Хуанга [152]. Для гексагональної ґратки, яка відповідає структурі ВМоС стабільність, залежно від пружних констант (C_{ij}) визначається виконанням ряду критеріїв: 1) $C_{11} > 0$; 2) $C_{44} > 0$; 3) $C_{11} > C_{12}$; 4) $(C_{11} + C_{12})C_{33} - C_{12}^2 > 0$. Для ВМо₂С із орторомбічною структурою стабільність

кристалічної структури визначається шляхом виконання наступних умов: 1) $C_{11} > 0$; 2) $C_{22} > 0$; 3) $C_{33} > 0$; 4) $C_{44} > 0$; 5) $C_{55} > 0$; 6) $C_{66} > 0$; 7) $C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0$; 8) $C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0$; 9) $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$; 10) $C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0$.

Пружні константи C_{ij} було розраховано після оптимізації геометрії (релаксації структури) відповідно до взаємозв'язку між деформацією та напруженнями за узагальненим законом Гука [153]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (3.35)$$

де σ_{ij} – розтягуюче напруження, а ε_{kl} – поздовжня деформація.

Теоретичне визначення параметрів кристалічної структури та пружних констант потрійних сполук системи В–Мо–С, залежно від формульного складу проводили у рамках методів DFT (теорії густини функціоналу) та псевдопотенціалу з використанням базису плоских хвиль. Розрахунки проводили із використанням програмного коду CASTEP методом узагальненого градієнтного наближення (GGA) у представленні Педью-Бурке-Ернзергофа (PBE) [154]. Зону Бріллюена розбивали на сітки $5 \times 5 \times 5$ та $6 \times 6 \times 7$ k -точок за схемою Монхорста-Пака [155]. Опис потенціалів іонів проводили із використанням ультратрам'яких потенціалів Вандербільта [156] для електронних конфігурацій іонів: С- $2s^2 2p^2$, Мо- $4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$, В- $2s^2 2p^1$. Оптимізацію геометрії (релаксацію структури) вважали завершеною при об'ємному напруженні $< 0,05$ ГПа та сил, що діють на атом $< 0,03$ eV/Å. Результати розрахунку пружних констант наведено у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Розраховані значення пружних констант потрійних сполук системи В–Мо–С

Фаза	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
ВМоС	439.1	439.1	437.0	-18.3	-18.3	-33.3	505.8	135.3	135.3
ВМо ₂ С (дані роботи [157])	507 (551)	487 (566)	533 (553)	174 (168)	236 (241)	180 (182)	191 (211)	157 (204)	183 (206)

Аналіз розрахованих пружних констант на відповідність критерію механічної стабільності Борна-Хуанга показує, що для сполуки ВМоС не виконуються більшість умов стабільності 2, 3 та 4 (значення -127989) в той час як для сполуки ВМо₂С усі умови забезпечення механічної стабільності виконуються (показники 1-6 > 0, а значення показників 7, 8, 9 та 10 становлять 2590, 611, 725.3 та 654.1, відповідно).

Розраховані значення пружних констант для кристалічної структури є вихідними даними для розрахунку пружних та інших характеристик полікристалічного тіла за усередненою схемою Voight-Reuss-Hill (VRH) [158]. Із використанням вказаної методики значення об'ємних модулів пружності (B) та зсуву (G) визначаються за рівняннями:

$$B = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}), \quad (3.36)$$

$$G = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (3.37)$$

У свою чергу за відомими значеннями B та G можна визначити такі технічно важливі характеристики, як модуль Юнга (E) та коефіцієнт Пуассона (ν) за рівняннями:

$$E = \frac{9GB}{G + 3B}, \quad (3.38)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(G + 3B)}, \quad (3.39)$$

Оцінку твердості за Віккерсом для бездефектних структур за значеннями пружних констант відповідно до методики наведеної у [159] проводять за співвідношенням:

$$H_V = 2 \left(\frac{G}{K^2} \right)^{0.585} - 3, \quad (3.40)$$

де $K=B/G$. Більш комплексний підхід для розрахунку твердості реалізовано у методиці Ляхова – Оганова, відповідно до якої теоретична

твердість за Кнупом розраховується із урахуванням домінуючого виду хімічного зв'язку за рівнянням [160]:

$$H_K = \frac{423.8}{V} n \left(\prod_{k=1}^n N_k X_k e^{-2.7 f_k} \right)^{1/n} \quad (3.41)$$

де V – об'єм кристалічної ґратки, N_k – кількість зв'язків типу k у кристалічній ґратці. X_k та f_k – енергія утримування електронів зв'язку типу k та показник іонізації, які визначались за рівняннями:

$$X_k = \sqrt{\frac{X_i^k X_j^k}{CN_i^k CN_j^k}} \quad \text{та} \quad f_k = \frac{X_i^k - X_j^k}{4\sqrt{X_i^k X_j^k}},$$

де X_i^k, X_j^k – електронегативності атомів i, j , а CN_i^k та CN_j^k – їх координаційні числа.

Таблиця 3.5 – Розраховані за формулами 3.36-3.41 значення механічних характеристик потрійних сполук системи В–Мо–С

Фаза	Характеристики					
	B , ГПа	G , ГПа	E , ГПа	ν	H_V , ГПа	H_K , ГПа
ВМоС	306.6	-4.29	-12.9	0.5	-	35.29
ВМо ₂ С	287.8	182.3	451.6	0.23845	29.18	19.02
	324 ^[157]	187 ^[157]	476 ^[161]	0.26 ^[157]	26.5 ^[161]	20.5 ^[163]
			462±9 ^[162]		28±1 ^[162]	

Аналіз наведених у таблиці 3.5 характеристик показує, що значення модулів зсуву та об'ємного стискування фази ВМоС набувають некоректних від'ємних значень, що є додатковим свідченням нестабільності кристалічної структури вказаної фази. Разом з цим коректні та досить високі значення модуля Юнга та твердості, розрахованої за методикою Ляхова-Оганова вказують на те, що дана фаза ймовірно може бути стабільною при підвищеному тиску та температурі. Значення розрахованих механічних характеристик для фази ВМо₂С мають коректні та достатньо високі значення,

які знаходяться у хорошій відповідності із літературними даними, отриманими як у результаті теоретичних [157] так і експериментальних даних робіт [161-163].

Енергетичний підхід для оцінки стабільності кристалічних структур базується на визначенні енергії формування сполук із елементів за температури 0 К відповідно до рівняння:

$$E_{\phi} = \frac{1}{\sum_i N_i} \left[E_n - \sum_i N_i E_{ai} \right], \quad (3.42)$$

де E_n – повна енергія кристалу, N_i – кількість атомів елементу i у надгратці, E_{ai} – енергії гіпотетичних надграток, що складаються із атомів i . Для розрахунку енергії формування VMoC та VMo_2C відповідно до рівняння (3.42) було використано, та з однаковою точністю розраховано, енергію сполук та вихідних компонентів відповідно до кристалічних структур (рисунок 3.2) у стандартному стані.

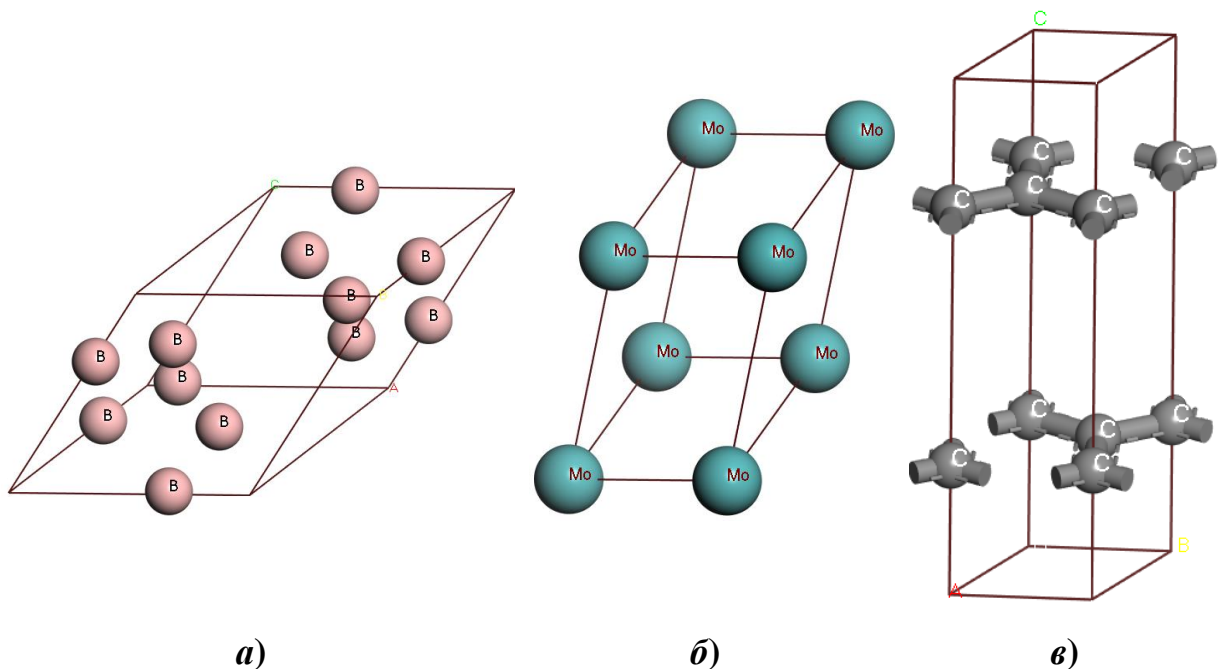


Рисунок 3.2 – Кристалічні структури, використані для розрахунків енергії чистих компонентів: *a* – α-B; *б* – Mo; *в* – C (графіт)

Відповідно до рівняння 3.42 та складу модельних кристалічних структур (таблиця 3.6) енергія формування потрійних сполук розраховувалась за рівняннями:

$$E_{\phi}^{VMoC} = E_t^{VMoC} - \frac{2}{12} E_t^{\alpha-B} - \frac{2}{1} E_t^{Mo} - \frac{2}{8} E_t^{C(Графіт)} \quad \text{та}$$

$$E_{\phi}^{VMo_2C} = E_t^{VMo_2C} - \frac{2}{12} E_t^{\alpha-B} - \frac{2}{1} E_t^{Mo} - \frac{2}{8} E_t^{C(Графіт)} .$$

Таблиця 3.6 – Розраховані значення пружних констант потрійних сполук системи В–Мо–С

Фаза	ВМоС	ВМо ₂ С	α-В	Мо	С (графіт)
Енергія, еV/гратка	-4335,7854	-8214,3585	-926,329	-1936,8772	-620,283
Кількість атомів у гратці	6	8	12	1	4
Енергія формування, еV/атом (Дж/моль)	+0,3123 (30135,12)	-0,2900 (-27980,5)	0	0	0

За результатами розрахунку видно, що енергія формування сполуки ВМоС має додатне значення (+0,3123 eV), що знаходиться у хорошій відповідності із даними теоретичної роботи (+0.41) [164] та свідчить про низьку стабільність даної кристалічної структури. В той час як сполука ВМо₂С характеризується достатньо високим від'ємним значенням енергії формування (-0,2900), значення якої знаходиться у достатньо хорошій кореляції із величинами наведеними у літературних даних, зокрема (-0.283 eV) [165] та (-0.245 eV) [164]. Крім того, відомі приклади успішного використання ВМо₂С, отриманого за технологією порошкової металургії як мішеней для нанесення покриттів методом магнетронного розпилення [162, 166], які забезпечують високу твердість покриттів ~ 28 ГПа. Таким чином, результати розрахунку механічної стабільності на основі визначення пружних констант та енергій формування потрійних сполук системи В-Мо-С показує, що стабільною за

рівноважних умов та при нанесенні покриттів системи Fe-Ti-Mo-V-C може бути лише фаза формульного складу VMo_2C із орторомбічною граткою.

3.3 Визначення термодинамічних функцій та параметрів моделі для системи В-С-Мо

Оцінка термодинамічних функцій VMo_2C проводилась шляхом визначення фононного спектру, аналіз якого дозволяв встановлювати вібраційний вклад в енергію (ентальпію) (E), ентропію (S), вільну енергію (F) та питому теплоємність гратки (C_v) та проводити екстраполяцію термодинамічних функцій розрахованих за 0 К відповідно до залежностей запропонованих у роботі [167] та вбудованими у програмний код CASTEP.

Таким чином, температурна залежність повної енергії (ентальпії) виражалась, як:

$$E(T) = E_t + E_{zp} + \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} F(\omega) d\omega, \quad (3.43)$$

де E_{zp} – вібраційна енергія, розрахована при 0 К, k – константа Больцмана, \hbar – стала Планка, $F(\omega)$ – густина фононних станів,

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \int F(\omega) \hbar\omega d\omega. \quad (3.44)$$

Вібраційний вклад у вільну енергію визначався, як:

$$F(T) = E_t + E_{zp} + kT \int F(\omega) \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] d\omega, \quad (3.45)$$

ентропію:

$$S(T) = k \left\{ \int \frac{\frac{\hbar\omega}{kT}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} F(\omega) d\omega - \int F(\omega) \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] d\omega \right\}, \quad (3.46)$$

теплоємність із розрахунку на кристалічну гратку:

$$C_v(T) = k \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right]^2} F(\omega) d\omega. \quad (3.47)$$

Температурна залежність теплоємності відповідно до моделі Дебая визначалась відповідно до залежності запропонованої у роботі [168], як:

$$C_v^D(T) = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (3.48)$$

де N – кількість атомів, що припадають на гратку.

Фононні розрахунки проводились із використанням програмного коду CASTEP 19.11 після оптимізації геометрії із використанням NCP [169] псевдопотенціалів методом інтерполяції на відрізку енергії 400 eV, зону Бріллюена розбивали на сітку $7 \times 7 \times 6$ k -точок за схемою Монхорста-Пака. Результати розрахованої густини фононних станів $F(\omega)$, для структури VMo_2C (рисунок 3.3), яка є вихідною для розрахунку термодинамічних функцій, наведено на рисунок 3.4.

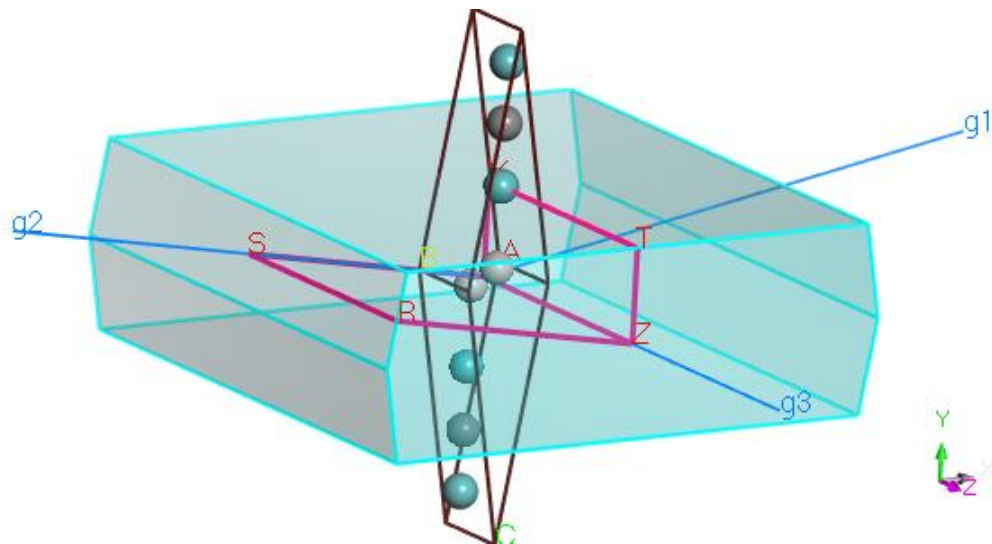


Рисунок 3.3 – Розрахункова схема структури VMo_2C для визначення характеристик фононного спектру

Аналіз розрахованих карт електронної щільності представлених для надгратки VMo_2C $2 \times 2 \times 2$ (рисунок 3.4) показує, що у кристалічній структурі можна виділити дві підгратки: на основі бору та вуглецю. Підгратка на основі бору представлена ланцюгами із атомів В між якими формуються ковалентні зв'язки. У свою чергу атоми В зв'язані виразними іонними зв'язками із атомами Мо, які сформовані за рахунок перенесення заряду із металевого

атому до атому В. На відміну від бору атоми вуглецю не формують ковалентні зв'язки, а зв'язані із атомами Мо розвинутими іонними зв'язками.

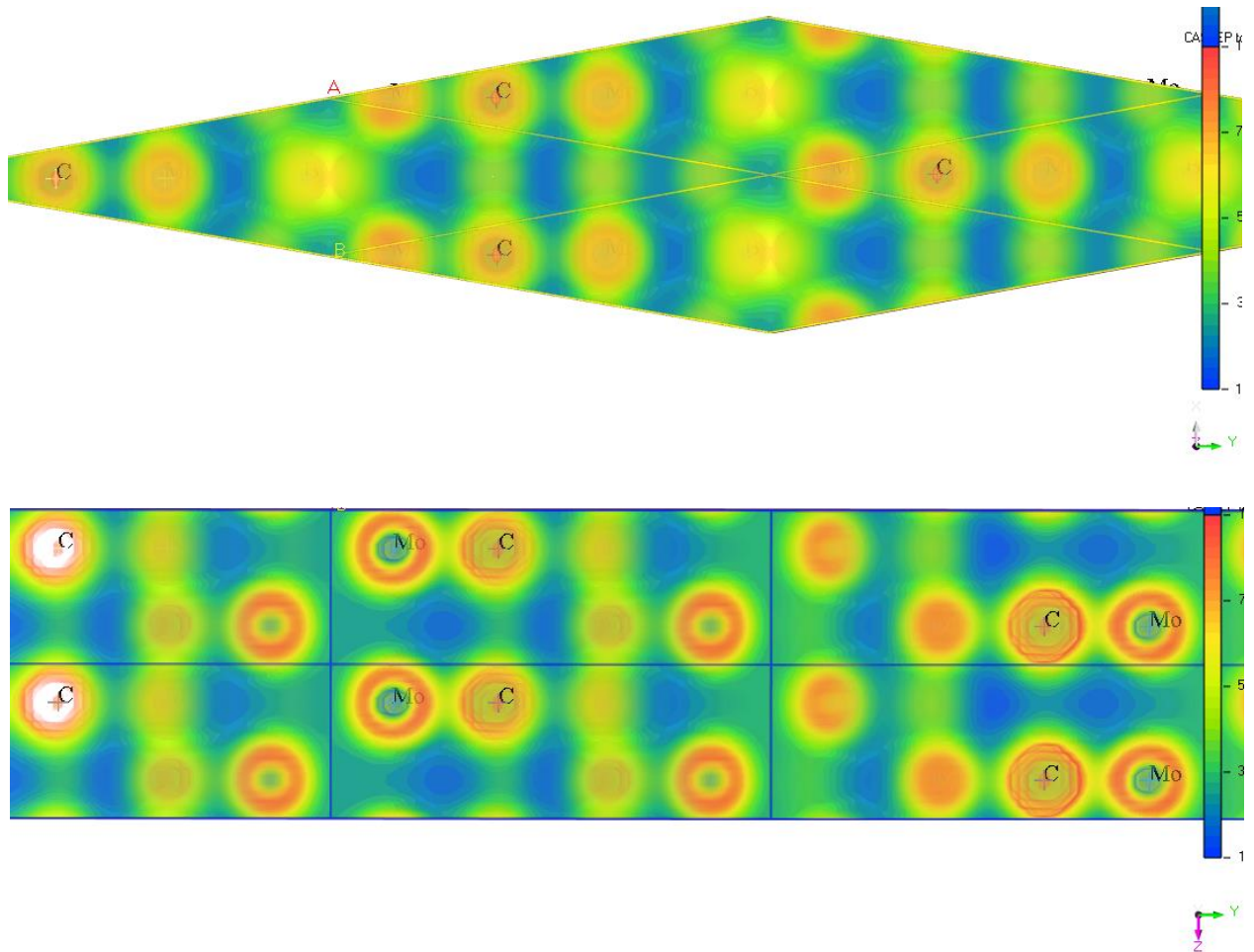


Рисунок 3.4 – Карти розподілу електронної щільності структури VMo_2C

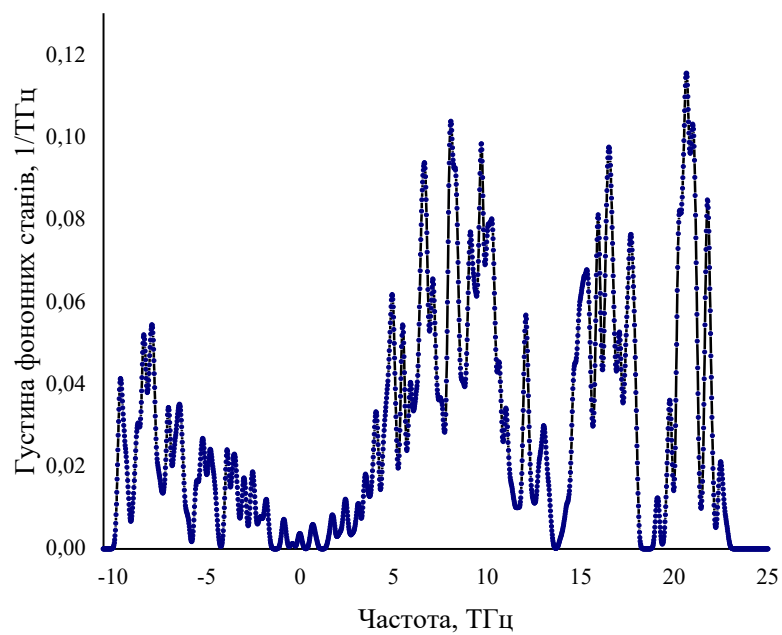


Рисунок 3.5 – Розрахована густина фононних станів для VMo_2C

На основі отриманої функції розподілу фононних станів $F(\omega)$ (рисунок 3.5) було встановлено температурні залежності ентальпії – $E(T)$ (рисунок 3.6, *a*), вільної енергії – $F(T)$ (рисунок 3.6, *б*), ентропії – $S(T)$ (рисунок 3.6, *в*), питомої теплоємності – $C_v(T)$ (рисунок 3.6, *г*).

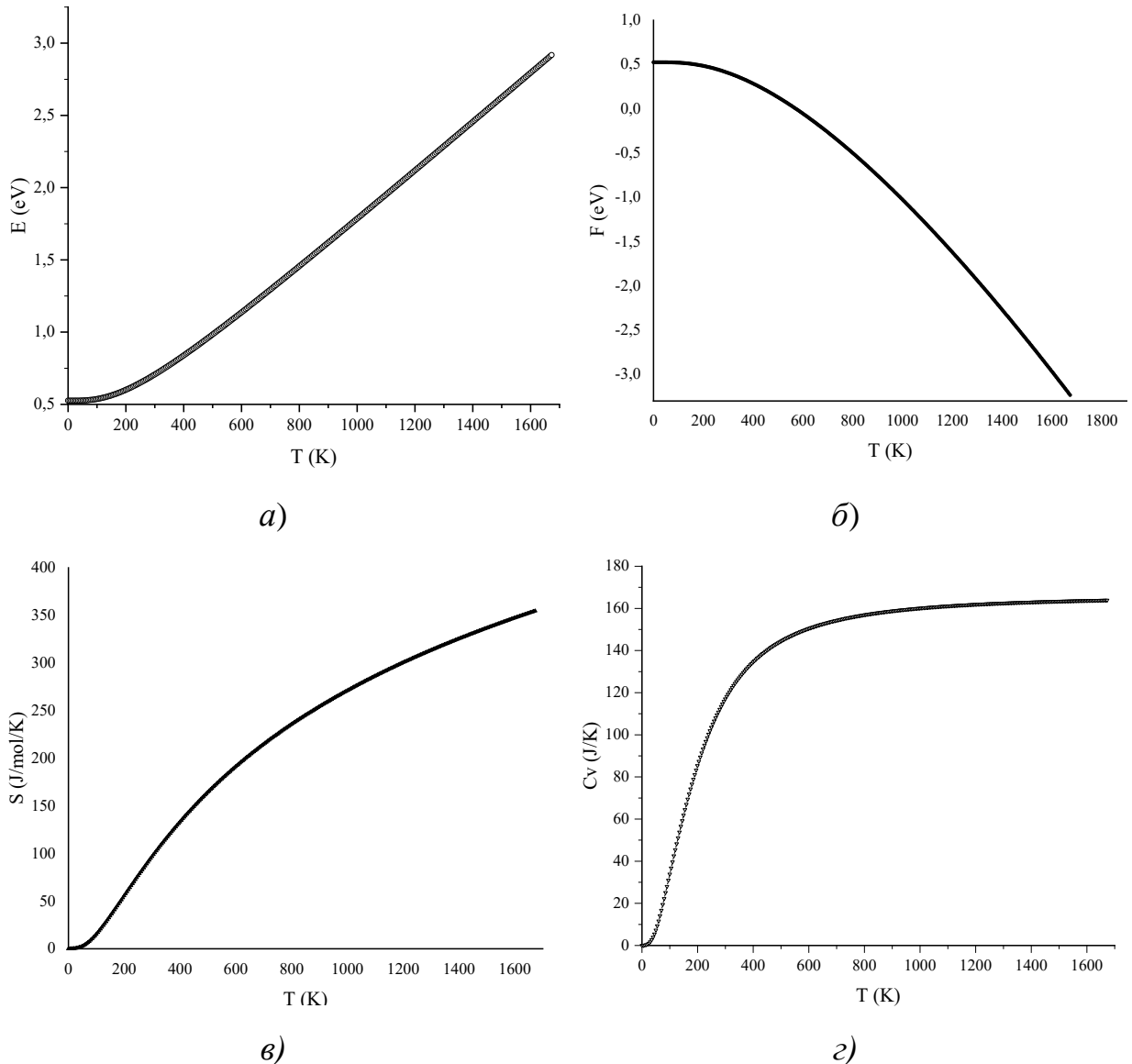


Рисунок 3.6 – Температурні залежності термодинамічних функцій для WMo_2C розрахованих на формульну одиницю фази: *a*) повна енергія; *б*) вільна енергія; *в*) ентропія; *г*) об'ємна теплоємність

Для отримання термодинамічних функцій у вигляді необхідному для розрахунку фазової рівноваги було використано величини термодинамічних функцій розрахованих на 1 моль атомів (для переходу із eV/атом у Дж/моль

було використано константу Фарадея із значенням 98485,332 Кл/моль) для яких було проведено оптимізацію із використанням програмного коду осБР. Проведення оптимізації проводили для формульної одиниці фази $\text{ВМo}_2\text{С}$ із трьома підгратками, заповнених відповідно атомами В, Мо та С, вільна енергія якої $G_{\text{В:Мо:С}}^{\text{ВМo}_2\text{С}}$ виражалась як:

$$G_{\text{В:Мо:С}}^{\text{ВМo}_2\text{С}} - 2 {}^0G^{\text{Мо}} - {}^0G^{\text{С}} - {}^0G^{\beta-\text{В}} = A_{10} + A_{11}T + A_{12}T \ln(T) + A_{13}T^2, \quad (3.49)$$

де ${}^0G^{\text{Мо}}$, ${}^0G^{\text{С}}$, – температурні залежності енергій Мо та С із кристалічними структурами, що відносяться до стандартного стану: ОЦК - структури та графіту відповідно, а ${}^0G^{\beta-\text{В}}$ температурна залежність енергії бору у β – модифікації, $A_{11} - A_{13}$ – коефіцієнти, для яких проводилась оптимізація за рівноважних умов.

Процедура пошуку коефіцієнтів включала у себе розрахунок рівноважного стану для 276 значень молярної ентропії $SM(\text{ВМo}_2\text{С})$ отриманих за результатами *ab initio* моделювання у діапазоні температур від 0 до 1673 К, та значення енергії формування $NM(\text{ВМo}_2\text{С})$ за температури 0 К. Необхідний рівень статистичної значимості процедури оптимізації було досягнуто після проведення 8 із 100 ітерацій. Результати порівняння вихідних та оптимізованих значень ентропії (рисунок 3.7) показали, що вони знаходяться у хорошій відповідності. Таким чином, після підстановки оптимізованих значень коефіцієнтів у рівняння (3.49) воно набуде вигляду:

$$G_{\text{В:Мо:С}}^{\text{ВМo}_2\text{С}} - 2 {}^0G^{\text{Мо}} - {}^0G^{\text{С}} - {}^0G^{\beta-\text{В}} = -111928.60627 + 392.97883072T - 64.861994099T \ln(T) - 0.007499373628T^2, \quad (3.50)$$

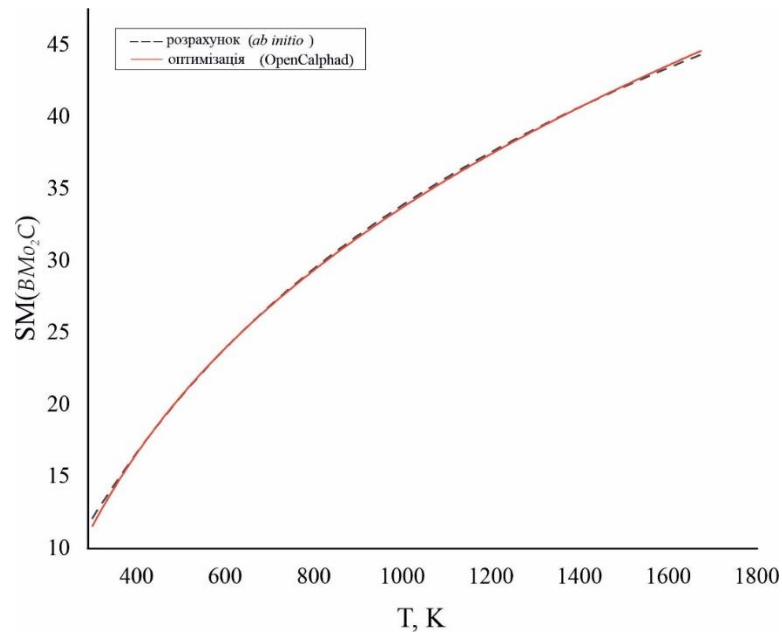


Рисунок 3.7 – Температурні залежності розрахованих та оптимізованих значень ентропії

3.4 Формування фазового складу у покриттях системи Fe–Ti (Mo)–B–C за рівноважних умов

Політермічне січення, за результатами розрахунку вільної енергії системи Fe–Ti (Mo)–B–C (ДОДАТОК А), побудоване по лінії, яка відповідає складам сплавів, перспективним для розроблення електродугових покриттів (Fe – 56,65 ат. %; B – 21,66 ат. %; C – 5,43 ат. %; Mo+Ti – 16,26 ат. %) та температурам, за яких відбувається формування фазового складу показано на рисунку 3.8. Його аналіз показує, що розглянуті сплави суттєво відрізняються за характером первинної кристалізації та формульним складом боридних фаз, які у першу чергу забезпечують зносостійкість. Первинна кристалізація сплавів із вмістом Mo до 14 ат. % починається із утворенням фази на основі монокарбиду титану (TiC), у той час як для сплавів із вмістом Mo > 14 ат. % першою фазою, яка виділяється із розплаву є потрійний борид Mo₂FeB₂. У загальному випадку збільшення вмісту Mo у системі для розглянутого концентраційного діапазону призводить до значного зниження температури початку кристалізації (з ~ 2500 К до ~ 1800 К) та ширини її інтервалу. З

кристалізація складного бориду молібдену-титану (Mo,Ti)B при температурі ~ 1400 К, кількість якого при подальшому охолодженні інтенсивно зростає та досягає значення ~ 17 об. %. Нижче лінії ліквідус фазовий склад даного сплаву представлений аустенітом ~ 35 об. % (який перетворюється у ферит при 1200 К), що повністю входить до складу евтектики, фази на основі бориду заліза Fe₂B ~ 37 об. %, складного бориду (Mo,Ti)B ~ 17 об. % та TiC ~ 37 об. %.

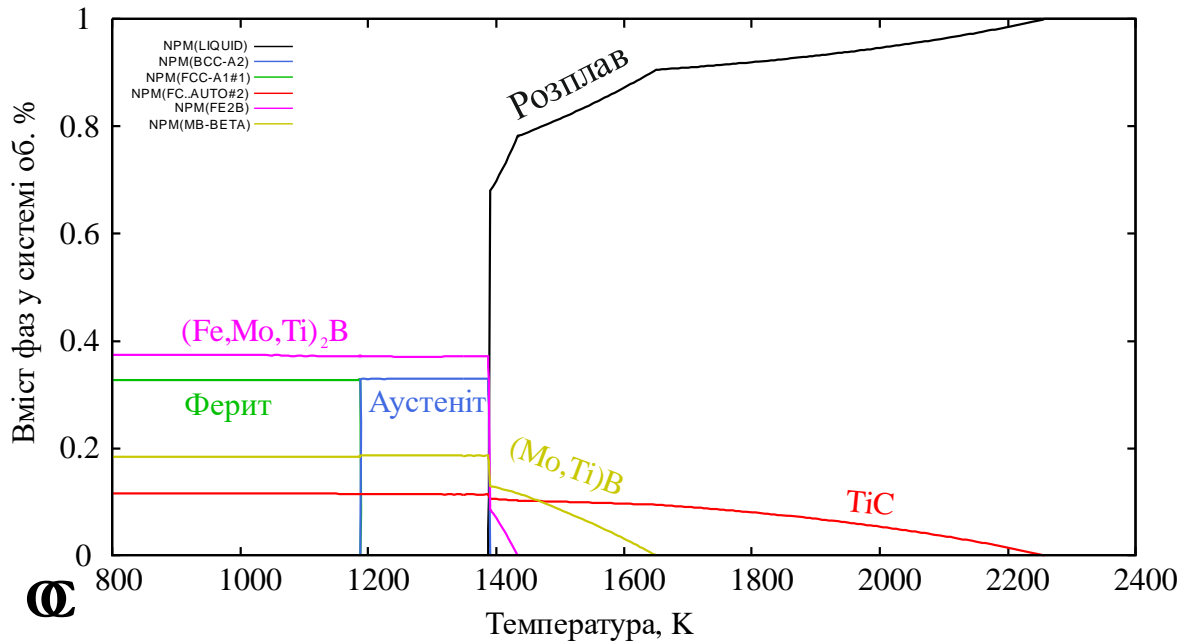


Рисунок 3.9 – Температурна залежність кількості фаз для сплаву № 85

Результати проведених термодинамічних розрахунків знаходяться у відповідності із даними рентгенівського фазового аналізу (рисунок 3.10), відповідно до яких у структурі сплаву складу № 85 було виявлено : α -Fe із ОЦК ґраткою (просторова група $Im\bar{3}m$ (229)) та параметром $a = 2.8719411 \text{ \AA}$ (+/- 0.37613197E-03); VMo із орторомбічною кристалічною системою (просторова група $Cmcm$) та параметрами $a = 2.4329948 \text{ \AA}$ (+/- 0.18970511E-02), $b = 8.9650803 \text{ \AA}$ (+/- 0.11052334E-01) та $c = 3.1308441 \text{ \AA}$ (+/- 0.29558714E-02); Fe₂B із тетрагональною ґраткою (просторова група $I4/mcm$) та параметрами $a = 5.0270138 \text{ \AA}$ (+/- 0.13998408E-02) і $b = 4.2450995 \text{ \AA}$ (+/- 0.16436980E-02) та TiC із ГЦК ґраткою та параметром $a = 4.3296318$ (+/- 0.79395034E-03). Серед досліджених фаз найбільш суттєві відхилення параметра ґратки (в сторону

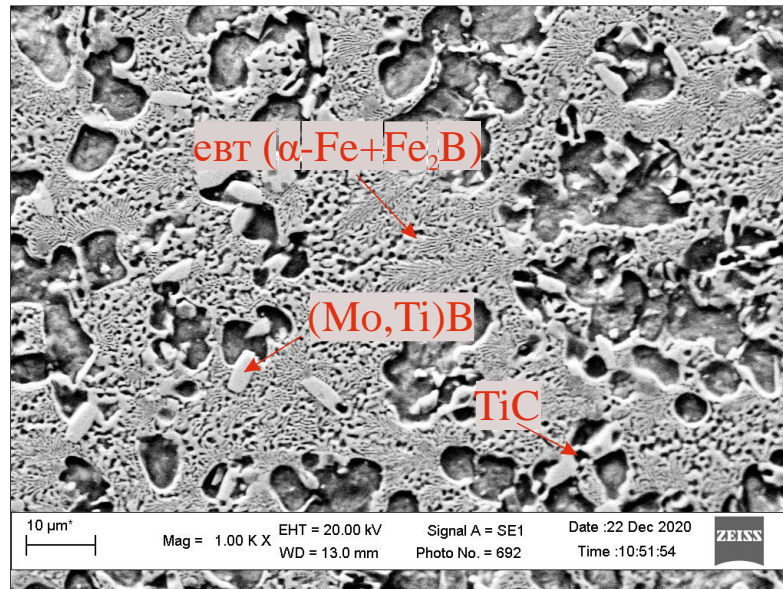


Рисунок 3.11 – Мікроструктура дослідного сплаву № 85

Кристалізація сплаву, склад якого відповідає дослідному електроду № 87, відповідно до розрахованих залежностей (рисунок 3.12) проходить наступним чином: при температурі 2100 К починає проходити кристалізація первинного карбїду титану, кількість якого зростає до 10 об. % по мірі зниження температури до ~1400 К. Паралельно із зростанням кількості TiC у процесі охолодження при температурі 1700 К починає кристалізуватись потрійний борид Mo_2FeV_2 , кількість якого досягає максимального значення ~ 20 об. % за температури ~1400 К, наступними фазами, які утворюються при подальшому охолодженні є $(\text{Mo,Ti})\text{B}$ та Fe_2V за ~1500 К та ~1450 К, відповідно. При температурі ~ 1390 К проходить кристалізація багатофазової евтектики на основі аустеніту та Fe_2V із незначними кількостями евтектичних TiC та Mo_2FeV_2 . Після переходу системи у твердий стан зниження температури призводить до перетворення аустеніту у ферит та зростання стабільності Fe_2V , яка призводить до зниження рівноважної кількості Mo_2FeV_2 .

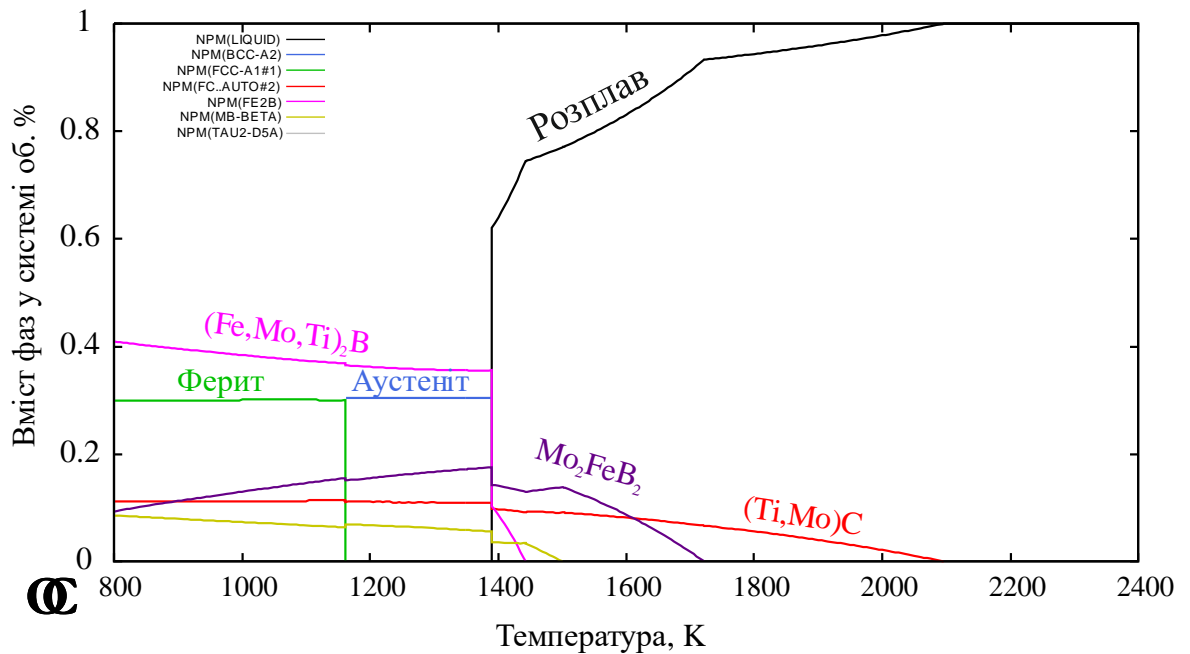


Рисунок 3.12 – Температурна залежність кількості фаз для сплаву № 87

Аналіз дифрактограми, знятої зі сплаву, склад якого відповідав електродному матеріалу №87 (рисунок 3.13) показує, що у його структурі містяться наступні фази: α -Fe із ОЦК ґраткою (просторова група $Im-3m$ (229)) та параметром $a = 2.8823347 \text{ \AA}$ ($\pm 0.79802913E-03$); Mo_2FeB_2 із тетрагональною ґраткою (просторова група $P4/mbm$) та параметрами $a = 5.7647004 \text{ \AA}$ ($\pm 0.15011868E-02$) і $c = 3.1598635 \text{ \AA}$ ($\pm 0.10125388E-02$); TiC (просторова група $Fm-3m$) із параметром ґратки $a = 4.3618016 \text{ \AA}$ ($\pm 0.23751371E-02$) та Fe_2V із тетрагональною ґраткою (просторова група $I4/mcm$) та параметрами $a = 5.1529889 \text{ \AA}$ ($\pm 0.32195784E-02$) і $c = 4.4418812 \text{ \AA}$ ($\pm 0.44368370E-02$). Крім наведених фаз у структурі було виявлено незначні сліди сполуки $(Mo,Ti)V$ з орторомбічною ґраткою. Найбільш помітне збільшення параметрів ґраток спостерігається для α -Fe та TiC на 0.006 \AA та 0.01 \AA , відповідно. Такий характер зміни параметрів ґраток свідчить про інтенсивне розчинення Mo у наведених фазах.

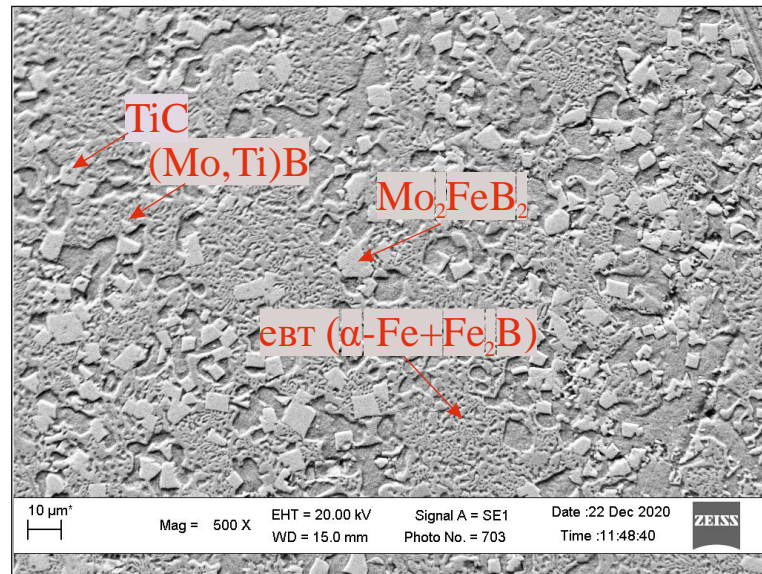


Рисунок 3.14 – Мікроструктура дослідного сплаву № 87

Кристалізація дослідного сплаву, склад якого відповідає електродному матеріалу № 88 (рисунок 3.15) аналогічно до сплавів № 85 та № 87 починається із утворення TiC , однак при цьому температура початку кристалізації є нижчою та становить ~ 2050 К. Наступною, при ~ 1750 К, починає кристалізуватись фаза Mo_2FeB_2 , після чого утворюється фаза Fe_2B при ~ 1450 К. При охолодженні у присутності розплаву кількість фаз TiC , Mo_2FeB_2 та Fe_2B плавно збільшується та при температурі ~ 1400 К становить ~ 10 , 20 та 12 об. %, відповідно. Нижче ~ 1400 К відбувається інваріантне перетворення, яке супроводжується стрибкоподібним збільшенням кількості усіх твердих фаз, продуктом якого є багатофазова евтектика на основі аустеніту та Fe_2B . Нижче точки солідус системи та після завершення перетворення аустеніту у ферит, рівноважний фазовий склад сплаву включає в себе: ферит, Fe_2B , Mo_2FeB_2 та TiC у кількостях ~ 27 %, ~ 42 %, ~ 20 % та ~ 11 %, відповідно.

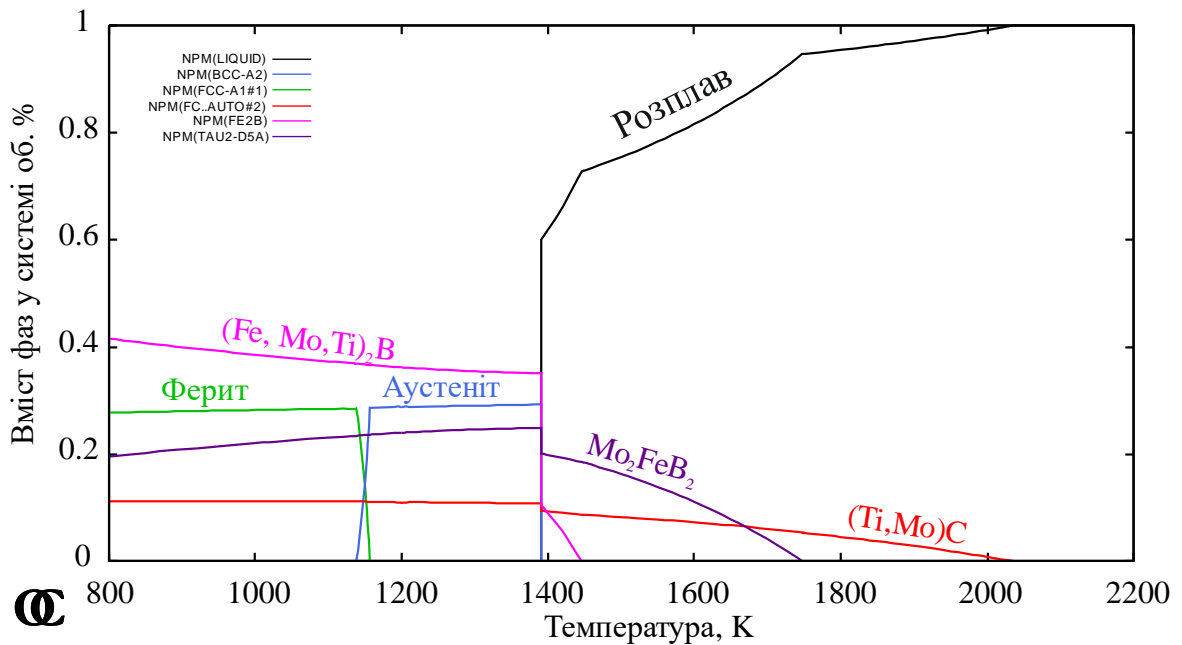


Рисунок 3.15 – Температурна залежність кількості фаз для сплаву № 88

Експериментальний аналіз фазового складу (рисунок 3.16) сплаву показує наявність у структурі основних чотирьох фаз, а саме: Фериту (просторова група $Im-3m$ (229)) та параметром $a = 2.8726909 \text{ \AA}$ ($\pm 0.34587565E-03$); Mo_2FeB_2 із тетрагональною ґраткою (просторова група $P4/mbm$) та параметрами $a = 5.7586884 \text{ \AA}$ ($\pm 0.10828971E-02$) і $b = 3.1486483 \text{ \AA}$ ($\pm 0.61196351E-03$); та Fe_2B із тетрагональною ґраткою (просторова група $I4/mcm$) та параметрами $a = 4.6742373 \text{ \AA}$ ($\pm 0.15181639E-02$) і $c = 4.4346356 \text{ \AA}$ ($\pm 0.23274503E-02$) та TiC (просторова група $Fm-3m$) із параметром ґратки $a = 4.3915925 \text{ \AA}$ ($\pm 0.32352351E-02$).

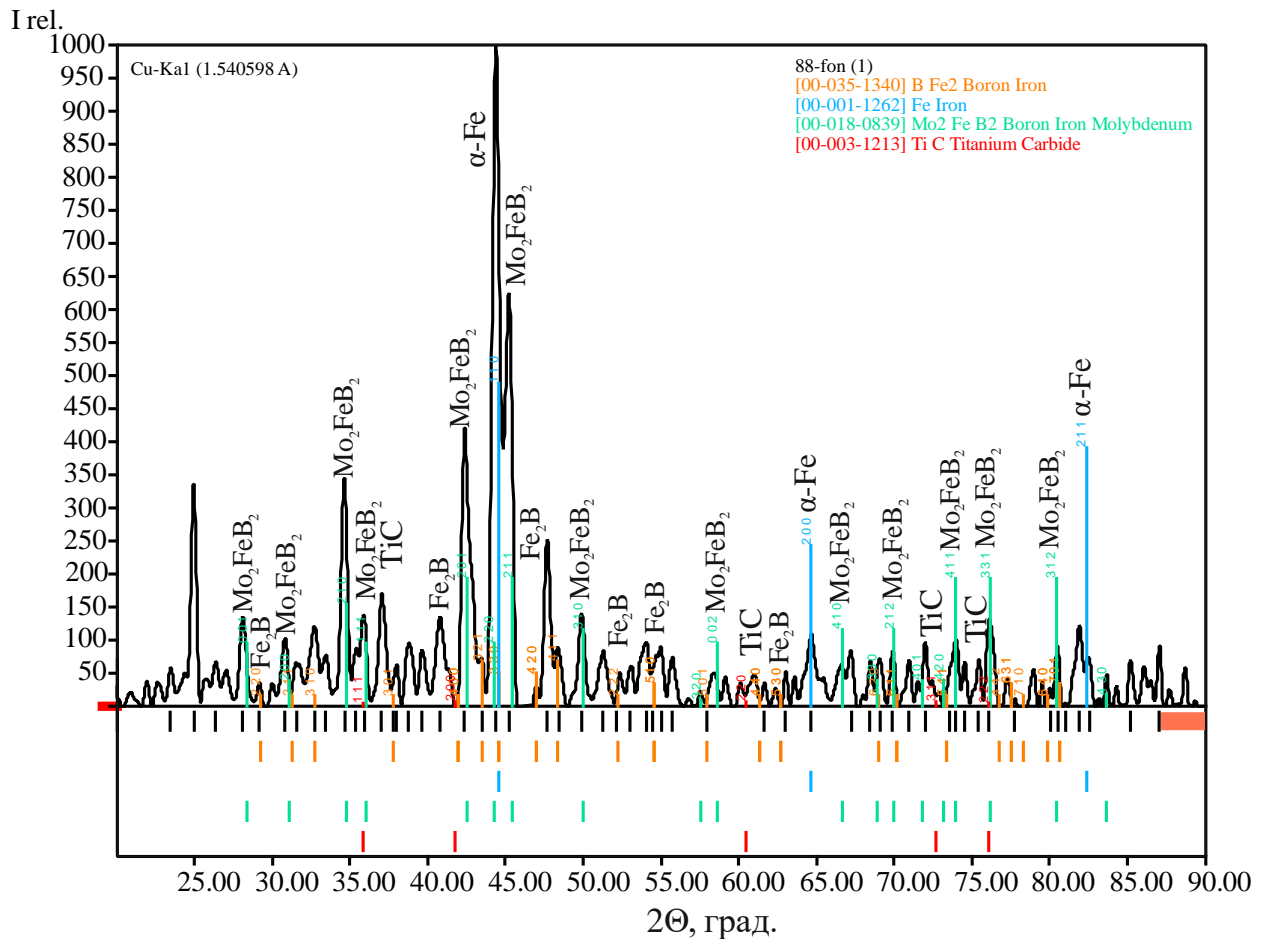


Рисунок 3.16 – Експериментальна рентгенограма дослідного сплаву № 88

Мікроструктура сплаву складу № 88 (рисунок 3.17) загалом є аналогічною до сплаву № 87 і також складається із ограних зерен Mo_2FeB_2 , евтектики $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$ та TiC , який утворився у процесі первинної кристалізації та розташовується у центральних областях зерен менш тугоплавкої фази Mo_2FeB_2 . Основною характерною відмінністю структури сплаву № 87 порівняно із сплавом № 88 полягає у незначному збільшенні розмірів зерен Mo_2FeB_2 та незначному збільшенні кількості даної фази.

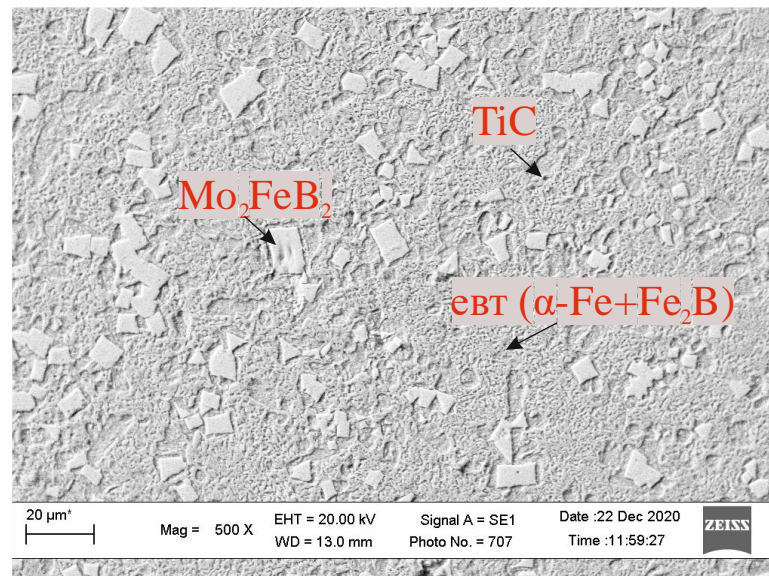


Рисунок 3.17 – Мікроструктура дослідного сплаву № 88

Розрахунок фазового складу для сплаву, який відповідає концентрації електродного матеріалу № 90 (рисунок 3.18) показує, що характер формування його фазового складу принципово відрізняється від такого для сплавів № 85 – 88, оскільки першою фазою, яка кристалізується при охолодженні є Mo_2FeV_2 , а не TiC . Температура початку кристалізації Mo_2FeV_2 становить ~ 1800 К після чого при температурі 1750 К починає утворюватись TiC , кількість якого, на момент зникнення розплаву при $T = 1300$ К, становить лише ~ 5 об. %. В той час як кількість Mo_2FeV_2 за даної температури досягає ~ 30 об. %. Окрім вище наведених фаз із розплаву за температури 1400 К починається відбуватись кристалізація фази Fe_2V , кількість якої інтенсивно зростає та становить ~ 25 об. % при 1300 К. Паралельно із збільшенням кількості Fe_2V у вузькому температурному інтервалі $1350 - 1300$ К проходить кристалізація аустеніту із розплаву, яка завершується евтектичним перетворенням за участю цементиту, Fe_2V та Mo_2FeV_2 . Після завершення евтектоїдного перетворення фазовий склад сплаву представлений п'ятьма фазами: Mo_2FeV_2 (~ 30 % об.), Fe_2V (~ 27 % об.), Фериту (~ 23 % об.), цементиту (~ 15 % об.) та незначної кількості TiC (~ 5 % об.).

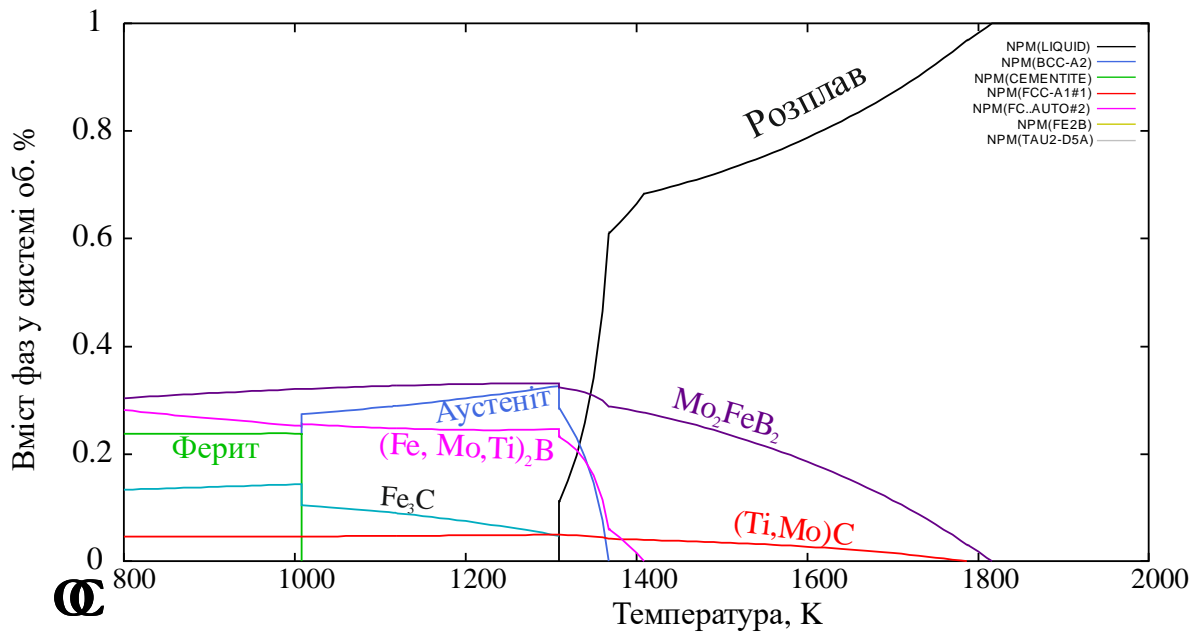


Рисунок 3.18 – Температурна залежність кількості фаз для сплаву № 90

Результати теоретичних розрахунків добре узгоджуються із результатами аналізу експериментальної дифрактограми (рисунок 3.19), відповідно до яких було виявлено такі основні фази: Ферит (просторова група $Im\bar{3}m$) із параметром $a = 2.8626125$ ($\pm 0.24254757E-02$); Mo_2FeB_2 із тетрагональною ґраткою (просторова група $P4/mbm$) та параметрами $a = 5.7532187$ ($\pm 0.89563671E-02$) і $c = 3.2279782$ ($\pm 0.71353894E-02$); та Fe_2B із тетрагональною ґраткою (просторова група $I4/mcm$) та параметрами $a = 5.1152477$ ($\pm 0.18022675E-01$) і $c = 4.3654900$ ($\pm 0.10322745E-01$). Окрім наведених фаз, на дифрактограмі було також виявлено незначні сліди цементиту.

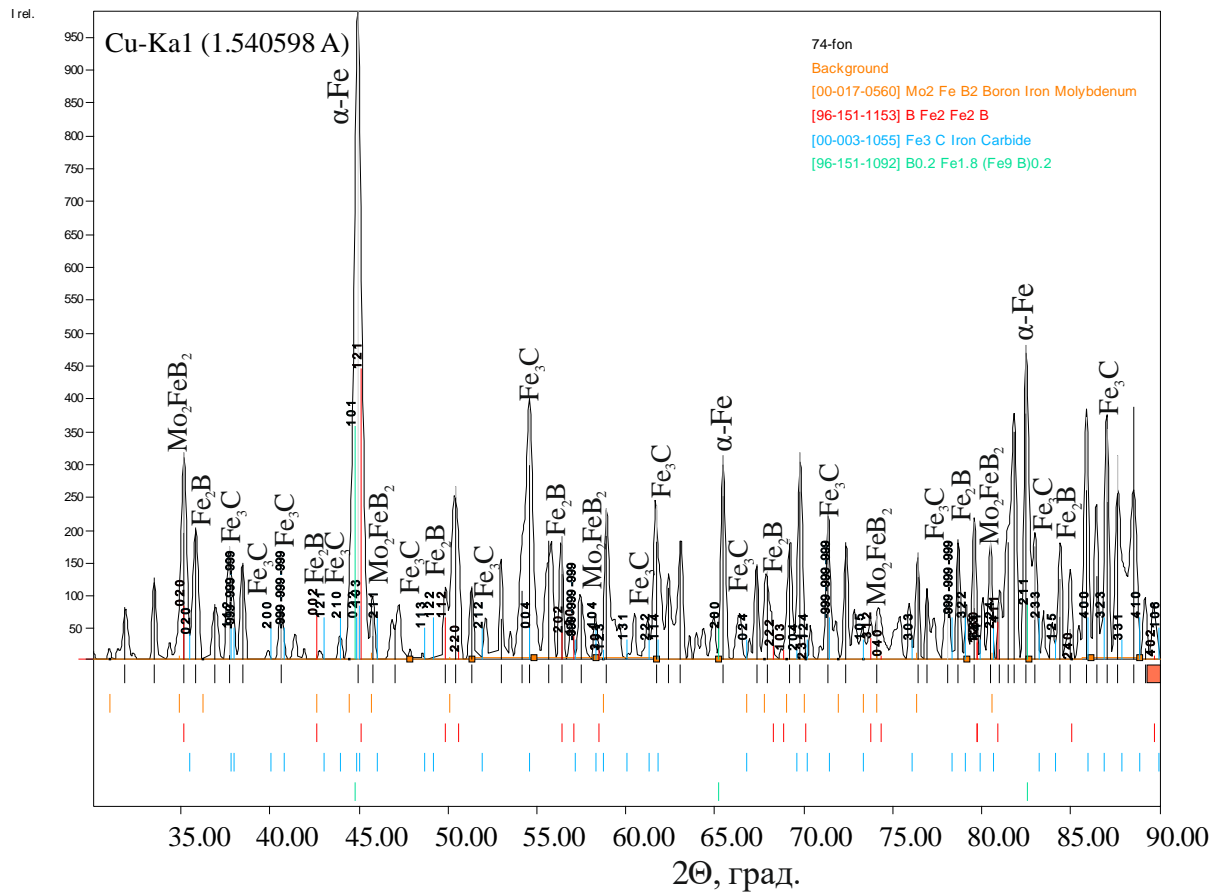


Рисунок 3.19 – Експериментальна рентгенограма дослідного сплаву № 90

Мікроструктура сплаву складу № 90 (рисунок 3.20) містить відносно крупні (від 10 до 30 мкм) огранені зерна фази Mo_2FeB_2 , які достатньо рівномірно розподілені у структурі сплаву. Евтектика на основі $\alpha\text{-Fe}$ та Fe_2B (на момент утворення $\gamma\text{-Fe}$ та Fe_2B) виконує роль основи сплаву, а ферито-цементитна суміш розташована переважно навколо зерен Mo_2FeB_2 .

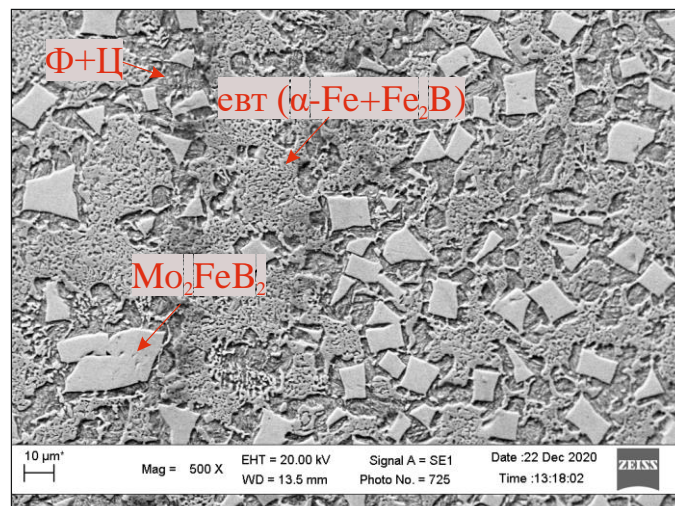


Рисунок 3.20 – Мікроструктура дослідного сплаву № 90

3.5 Висновки до розділу 3

1. Показано, що за рівноважних умов у системі Fe-Ti(Mo)-B-C може формуватись 41-а “конкуруюча” фаза, що входять до 20-ти двокомпонентних та трикомпонентних систем та були представлені у вигляді моделей для розрахунку фазової рівноваги методом CALPHAD.

2. На основі квантовохімічних розрахунків встановлено, що у системі B-Mo-C за рівноважних умов енергетично вигідно існування лише однієї хімічної сполуки BMo_2C , яку було представлено відповідно до трипідграткової моделі Хіллера та включено до розрахунків фазової рівноваги.

3. Встановлено, що у системі Fe-Ti(Mo)-B-C для діапазону концентрацій, які відповідають компонентному складу електродних матеріалів стабільними фазами у твердому стані є: TiC, Mo_2FeB_2 , Fe_2B , $\beta\text{-MoB}$, $\alpha\text{-}$ та $\gamma\text{-Fe}$, цементит та Ti_3B_4 .

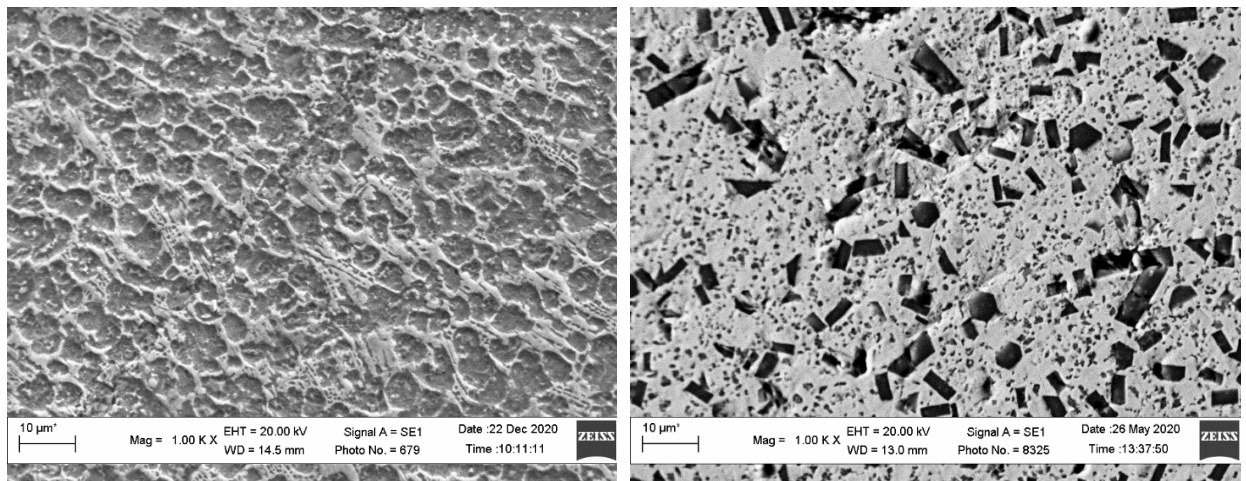
4. Шляхом поєднання теоретичних розрахунків в рамках методики CALPHAD та експериментального дослідження структури та фазового складу встановлено, що оптимальний характер формування фазового складу припадає на склад матеріалів ат. %: Fe – 56.7; B – 21.7; C – 5.4 та Mo від 8 до 13 (решта Ti).

РОЗДІЛ 4

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ ДОСЛІДНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1 Вплив марки порошку титану на формування структури дослідних зразків

Вплив порошку титану на формування структури покриття дослідних зразків досліджувався шляхом порівняльного аналізу мікроструктур дослідних покриттів з однаковим хімічним складом, але різною маркою порошку титану в складі вихідної шихти.



а)

б)

Рисунок 4.1 – Мікроструктури зразків № 81 а) та № 811 б)

На рисунку 4.1 представлені структури зразків № 81 та № 811, в яких співвідношення вхідних компонентів у шихті однакове, проте використовувались порошки титану різних марок (ПТХ-5-1 у випадку № 81 (рисунок 4.1, а) та ПТМ-1 у випадку № 811 (рисунок 4.1, б)). Коефіцієнт заповнення електрода, параметри та режими наплавлення у двох випадках однакові.

Як видно із фотографій мікроструктур, різний порошок титану по різному впливає на механізми структуроутворення при наплавленні покриття. У випадку використання порошку марки ПТМ спостерігається структура з чітко вираженими фазами, що відрізняються формою, розмірами та кольором, а відповідно і хімічним складом та властивостями. В структурі присутні

включення чорного кольору, які характеризуються на знімку січеннями прямокутної, шестикутної та трапецеподібної форми розміром 5-10 мкм, у площині шліфа. Фаза темного кольору, згідно з картою розподілу хімічних елементів (рисунок 4.2), насичена титаном та бором, залізо у фазі практично відсутнє. Дану фазу, із урахуванням хімічного складу та морфологічних особливостей (виділяється у вигляді шестигранних призм) можна ідентифікувати як диборид титану TiB_2 , у якому розчинність Fe менше 1 %. Дрібні (< 5 мкм) огранені включення сірого кольору відповідають близькому до стехіометричного монокарбиду титану TiC з ГЦК-граткою типу NaCl, що формується першочергово, завдяки *in-situ* механізму. Матриця, в якій розміщені TiB_2 та TiC представляє собою феррит.

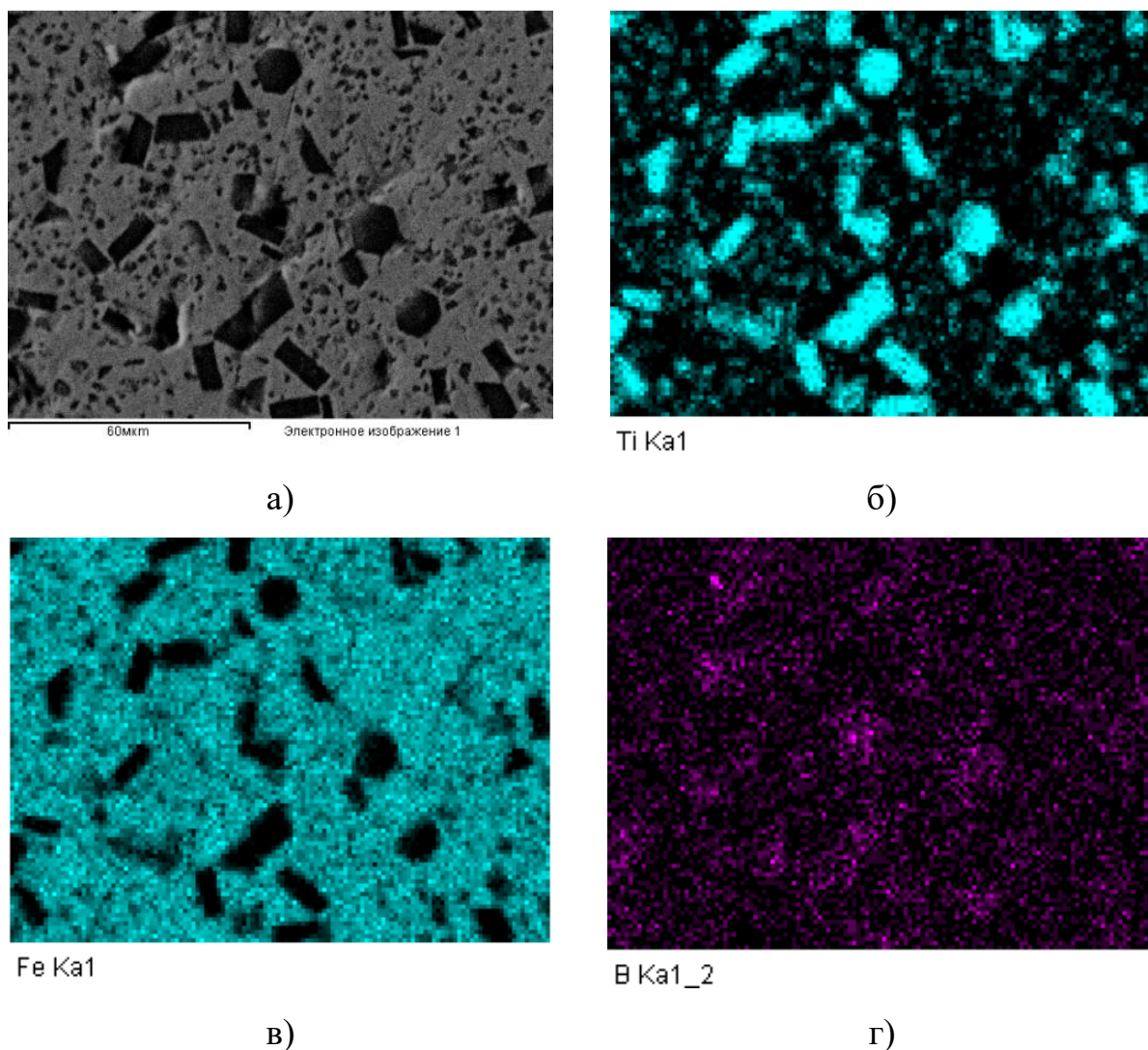


Рисунок 4.2 – Розподіл хімічних елементів у структурі покриття № 811:
а) - площа аналізу; б) - розподіл Ti; в) - розподіл Fe г) - розподіл B

У випадку використання порошку титану марки ПТХ, як видно із знімку структури та розподілу хімічних елементів (рисунок 4.3), при наплавленні покриття не відбувається формування диборидів титану TiB_2 , і бор розчиняється у розплаві та утворює при кристалізації евтектику із високим вмістом бориду заліза. Про це свідчить висока відносна концентрація В в області евтектичних колоній. В структурі, за даними РФА та характером розподілу Ті підтверджено наявність карбиду титану TiC , який, відповідно до термодинамічних розрахунків, формувався першочергово, завдяки *in-situ* механізму під час наплавлення, проте, на відміну від зразка № 811, включення TiC є більш дисперсними та більш рівномірно розподіленими як у фериті так і в евтектиці.

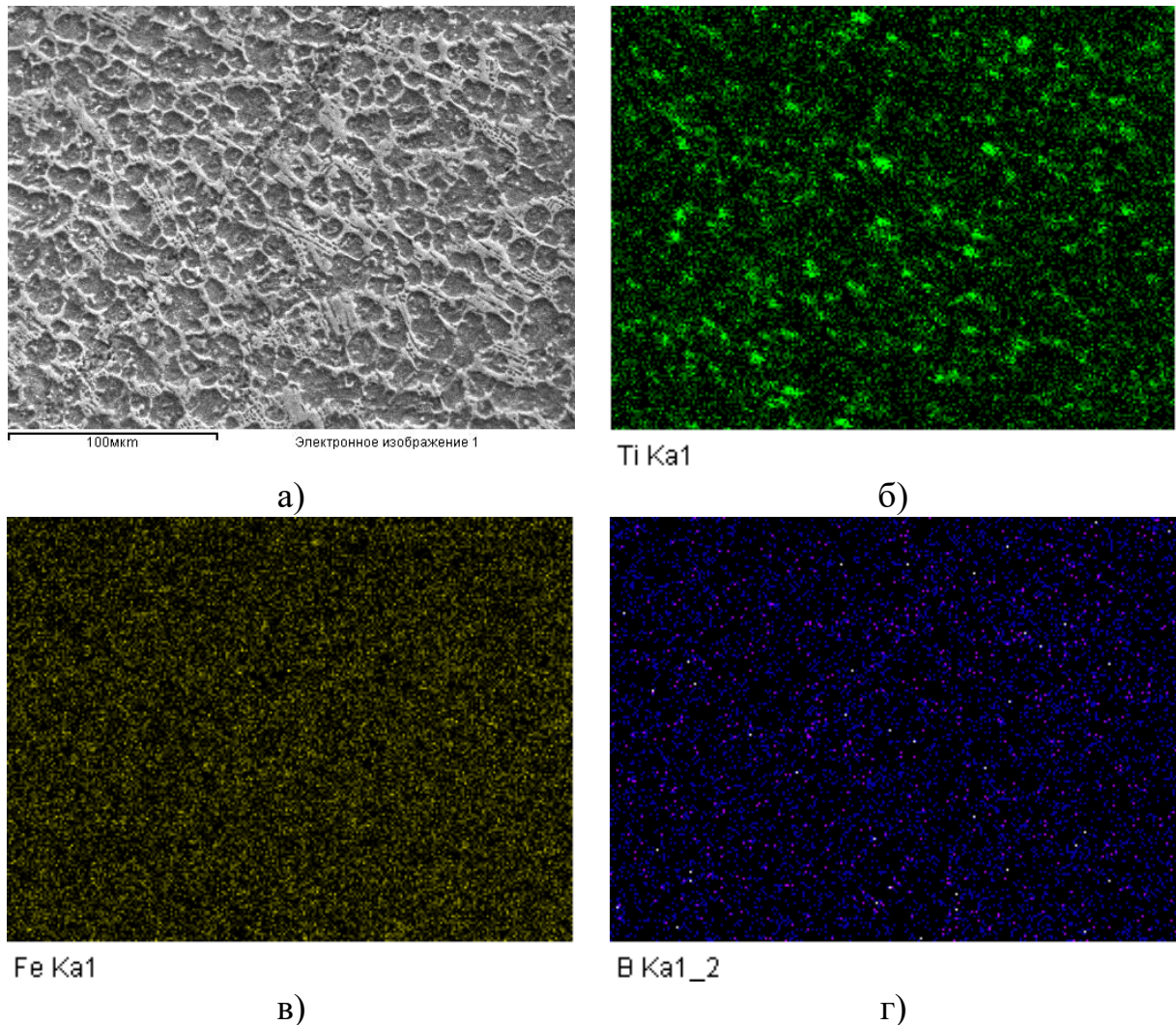
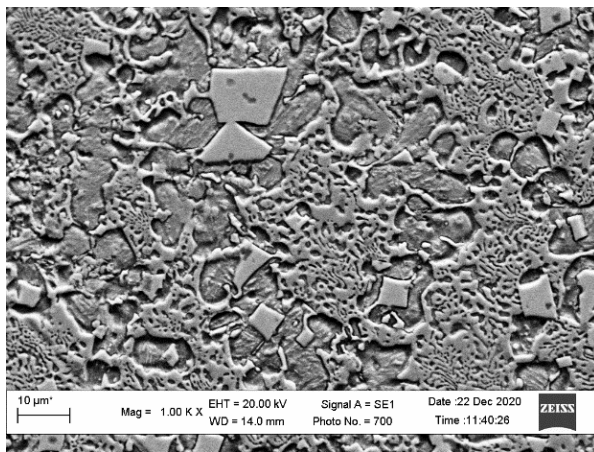


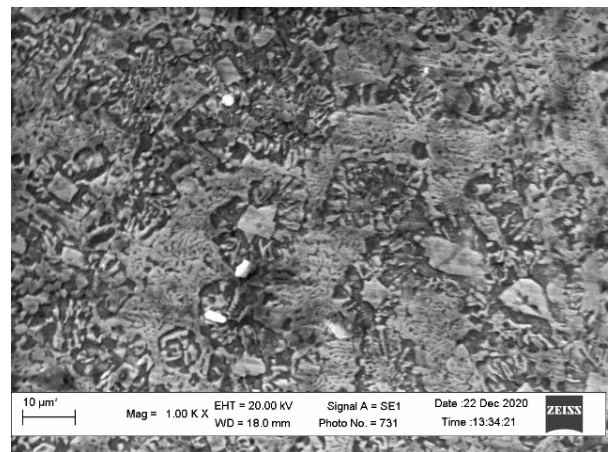
Рисунок 4.3 – Розподіл хімічних елементів у структурі покриття № 81

а) - площа аналізу; б) - розподіл Ті; в) - розподіл Fe г) - розподіл В

Дослідження впливу марки порошку титану проводилось також у системі при мольному співвідношенні Ti:Mo, як 1:1. На відміну від виявленого впливу марки титану на формування структури у системі Fe-Ti-B-C, при дослідженні його впливу на формування структури в системі Fe-Ti-Mo-B-C спостерігаються відмінні результати. Як видно із рисунку 4.4 у обох випадках структури можна охарактеризувати як подібні: в них присутні кристали правильної форми, що відповідають фазі Mo_2FeV_2 , в центрах яких видно точкові включення сірого кольору, що відповідають *in-situ* сформованому карбиду титану TiC. Також, в обох випадках, в структурі відсутні кристали дибориду титану, які формувались у структурі покриття № 811 (рисунок 4.1, б) у вигляді масивних шестигранних призм. Таким чином, при наявності в порошковому наповнювачі електрода молібдену, не відбувається утворення дибориду титану TiB_2 , а бор, згідно з термодинамічними розрахунками проведеними в розділі 3, формує фазу Mo_2FeV_2 та борид заліза Fe_2B в складі багатокомпонентної евтектики. Розподіл бору в структурі покриттів (рисунок 4.4, в) та г)) підтверджує змодельовані розрахункові дані.



а)



б)

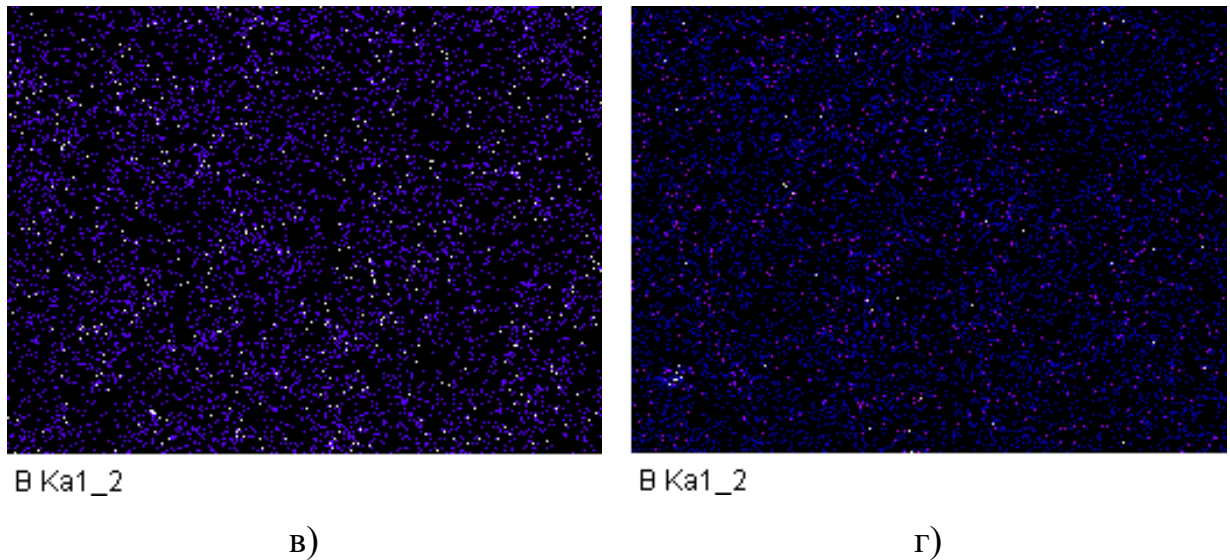


Рисунок 4.4 – Мікроструктури зразків а) № 86 (ПТХ) б) № 92 (ПТМ) та розподіл бору в їх структурі (в, г))

Таким чином можна зробити висновок про те, що титан марки ПТМ більш хімічно активний при формуванні покриття електродуговим наплавленням з сумішшю $Me + B_4C$, де $Me - Ti$, так як відбувається формування твердого дибориду титану. Проте, у випадку наплавлення сумішшю $Me + B_4C$, де $Me -$ суміш $Ti + Mo$, немає необхідності застосовувати більш вартісний порошок титану марки ПТМ, за рахунок отримання структури, не тільки подібної, але і з більшою кількістю включень Mo_2FeV_2 більш правильної форми, при застосуванні титану марки ПТХ. Таким чином, при інших рівних умовах використання у складі шихти порошку титану марки ПТМ сприяє формуванню TiB_2 , як основної зміцнюючої фази у структурі покриття, тоді як використання порошку марки ПТХ створює сприятливі умови для утворення та росту Mo_2FeV_2 , основної фази, що забезпечує зносостійкість. З позиції забезпечення зносостійкості за умов абразивного зношування забезпечення формування у структурі Mo_2FeV_2 є більш раціональним, зокрема і з огляду на те, що в утворенні даної фази бере участь Fe із оболонки порошкових електродів, що дозволяє отримати більший об'єм зміцнюючої фази при однаковому ступені легованості порошкових електродів. Крім того, останні дослідження щодо використання сполуки Mo_2FeV_2 у складі

керметів [170] та покриттів [171] вказують на її перспективність для використання з метою забезпечення високої твердості та зносостійкості.

4.2 Дослідження структури покриттів із електродних матеріалів системи Fe-Ti-Mo-W-C

Структури зразків № 81-83 (рисунок 4.5) можна охарактеризувати подібними за рахунок факту відсутності чітко виражених твердих включень огранених зерен боридних фаз. У випадку покриття отриманого із дослідного електроду № 82 (Ti – 15,05 ат. %, Mo – 1,67 ат. %) вмісту молібдену в складі покриття занадто мало для формування окремої фази, проте відповідно до карти розподілу хімічних елементів (рисунок 4.6, а) спостерігається його підвищена концентрація поблизу сформованих карбідів титану.

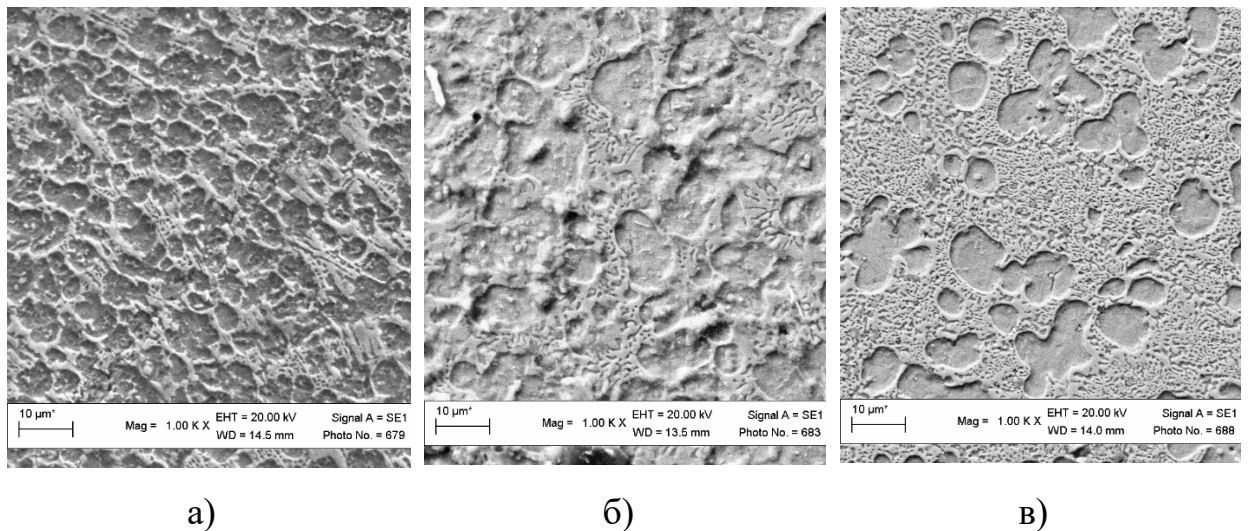


Рисунок 4.5 – Структури дослідних зразків № 81 (а), № 82 (б) та № 83 (в)

У структурі дослідного зразка № 83 (Ti – 12,56 ат. %, Mo – 3,14 ат. %) границя розділу фериту та евтектики більш чітка ніж у випадку дослідного зразка № 82. Окрім того, вміст евтектики за об'ємом у випадку зразка № 83 більший ніж при меншому вмісті Mo у структурі № 82. Згідно з розподілом молібдену в структурі, у випадку № 83 спостерігається збільшення його вмісту та більш помітна локальна концентрація в областях, в яких присутній титан. Проте такого розподілу все ще недостатньо для того, щоб судити про

утворення окремої фази з Мо в околі підвищеної концентрації титану. Отже, для зразків № 80-83 вплив підвищення вмісту Мо зводиться, головним чином, до зміни структурних особливостей евтектики на основі Fe + Fe₂V за рахунок появи складних боридних фаз.

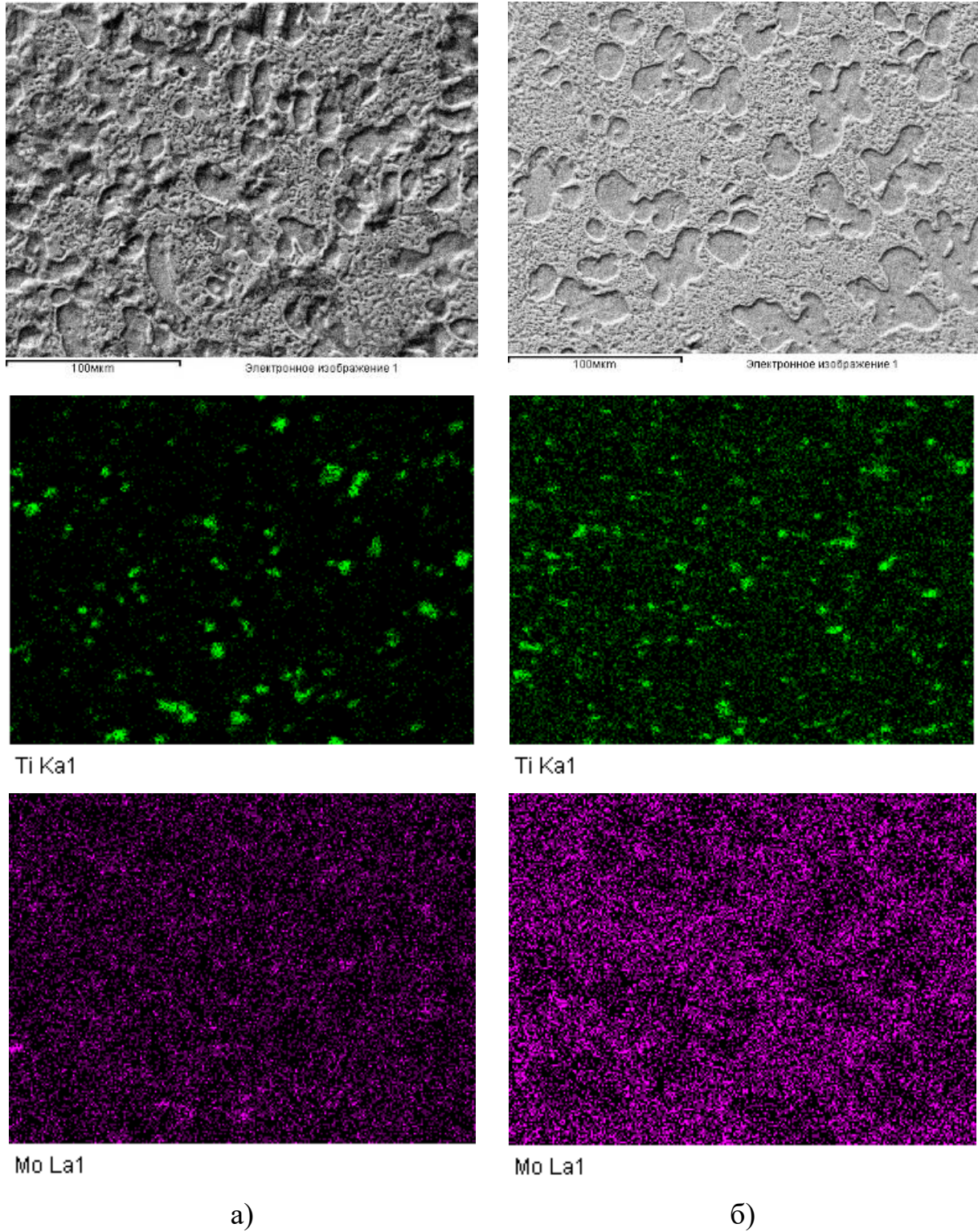


Рисунок 4.6 – Розподіл хімічних елементів у структурі зразків № 82 (а) та № 83 (б)

Характер формування структури відмінний для зразка № 84 (Ti – 11,20 ат. %, Mo – 4,80 ат. %), в структурі якого (рисунок 4.7) чітко можна виділити наявність нової фази, яка не спостерігалась при меншій концентрації Mo. Вказана фаза кристалізується у вигляді зерен правильної форми розмірами ~ 5 – 7 мкм, які у площині шліфа характеризуються прямокутними та шестикутними нерівновісними січеннями.

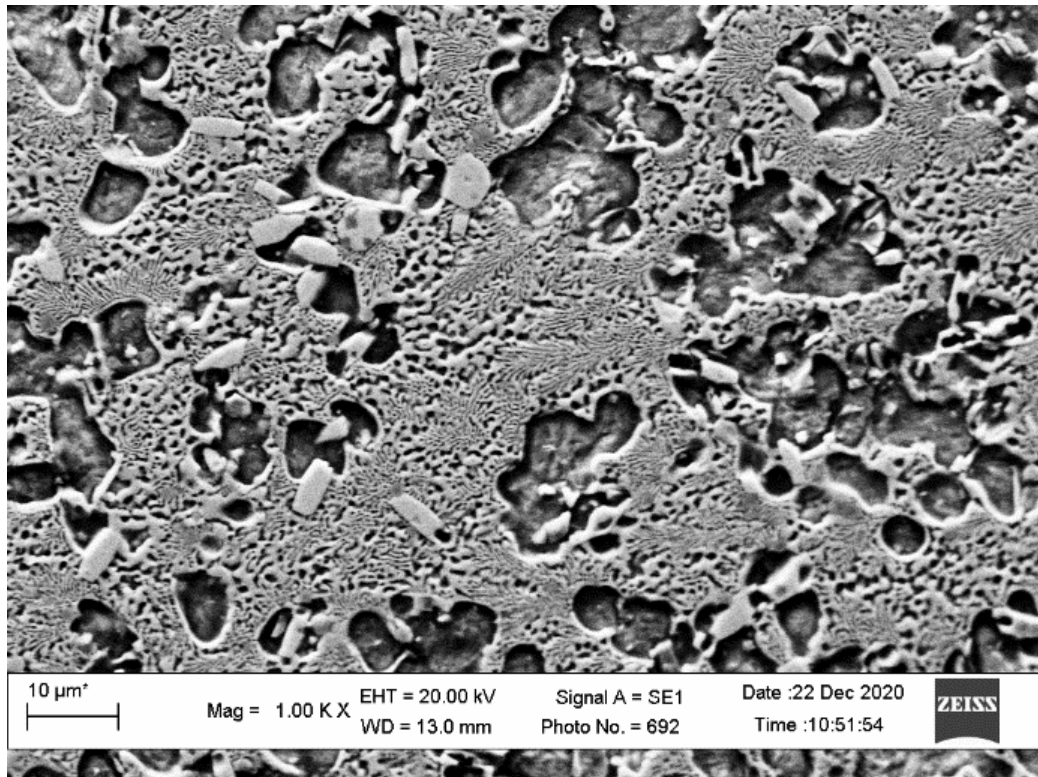


Рисунок 4.7 – Структура дослідного зразка 84

За результатами аналізу карти розподілу хімічних елементів зразка № 84 (рисунок 4.8), можна стверджувати що молібден концентрується у місцях існування карбідів титану, навколо дрібних зерен TiC. Проте, деякі зерна TiC існують окремо від областей із високою концентрацією Mo, розташовуючись у складі евтектичних колоній. Також, за результатами розподілу Fe, Mo та B видно, що кристали правильної форми, окрім Mo насичені бором B, а концентрація Fe в цих місцях понижена. Це, із урахуванням результатів РФА дозволяє ідентифікувати дані області як фазу на основі складного бориду молібдену-титану.

Таким чином, у структурі покриття присутні карбіди титану TiC , складний борид $(Mo, Ti)B$, деяка кількість фериту, та евтектика, сформована при температурі 1400 К, що складається з фериту, бориду заліза Fe_2B та TiC .

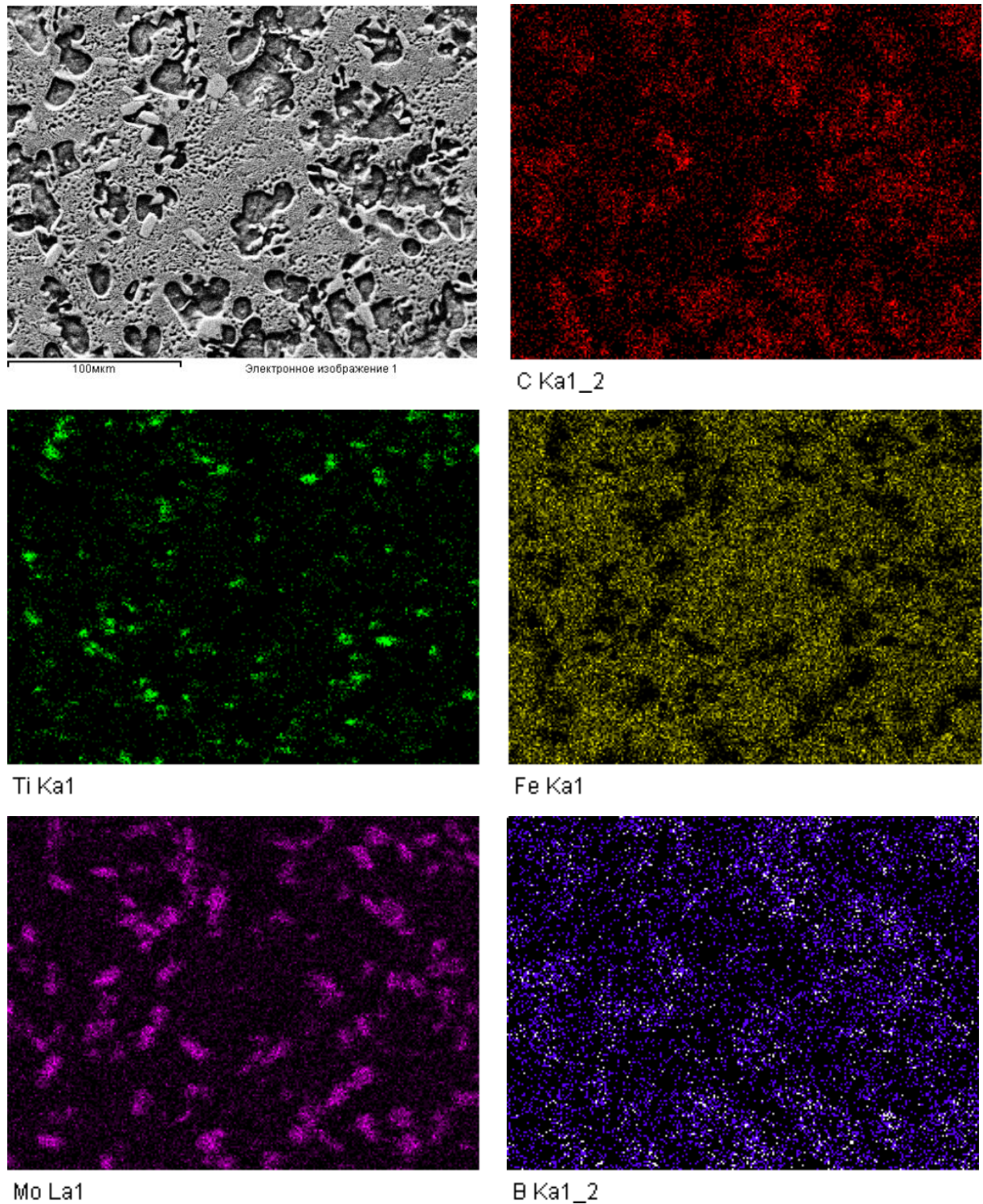


Рисунок 4.8 – Розподіл хімічних елементів у структурі покриття № 84

Механізм формування структури зразка № 85 (Ti – 10,05 ат. %, Mo – 6,70 ат. %) подібний до механізму утворення структури № 84 з формуванням

карбідів TiC при високій температурі, складного бориду (Mo, Ti)B, аустеніту та евтектики. Спостерігається незначне збільшення кількості кристалів правильної форми, а також більш рівномірний розподіл Fe та більш концентрований розподіл Mo у структурі матеріалу. Можна припустити, що такий розподіл хімічних елементів (рисунок 4.9) у структурі може призвести, при тих самих фазових складових, до підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей такого матеріалу.

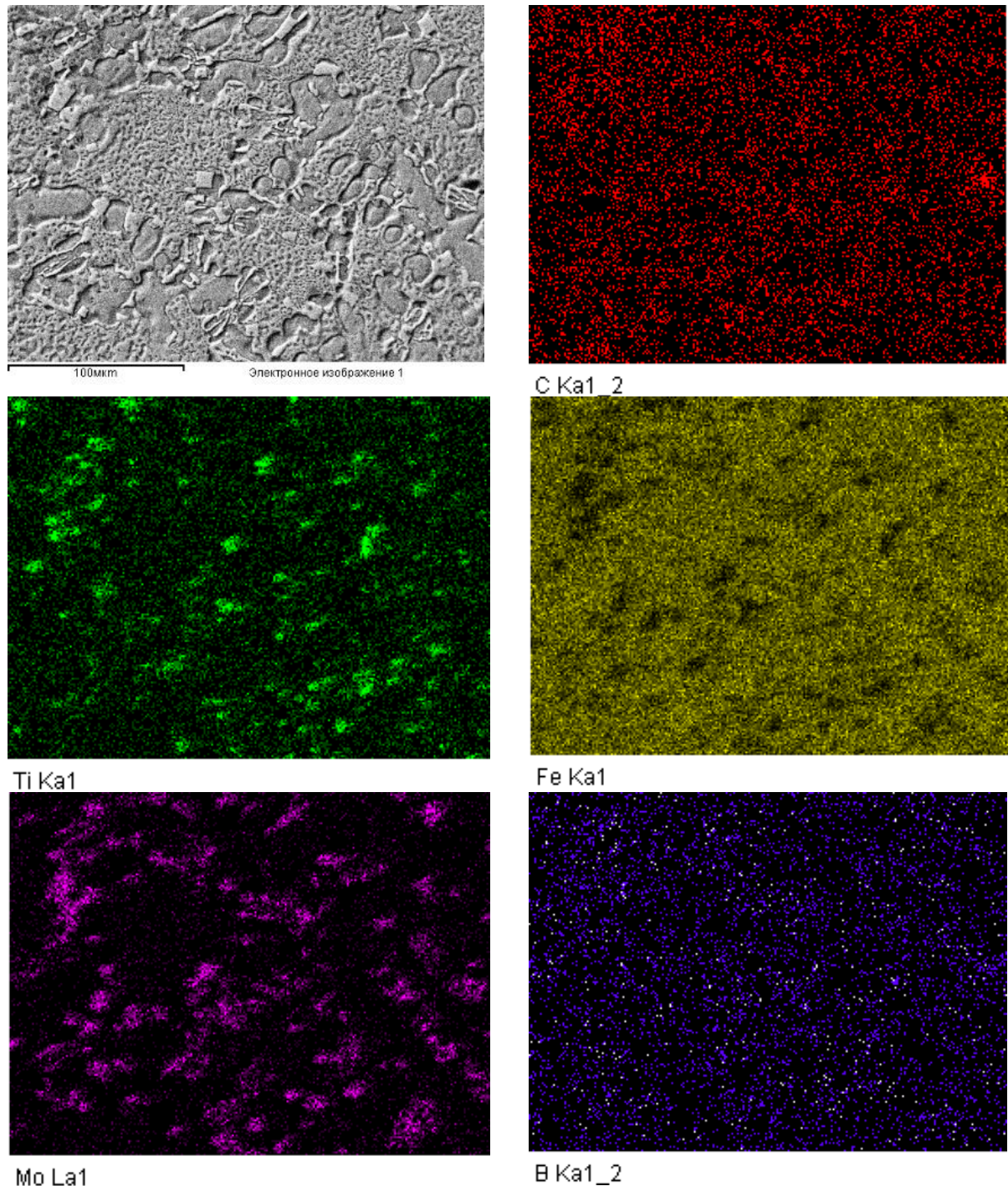


Рисунок 4.9 – Розподіл хімічних елементів у структурі покриття № 85

Кардинальні відмінності у структурі спостерігаються для матеріалу № 86 (Ti – 8,26 ат. %, Mo – 8,26 ат. %) (рисунок 4.10), що є наслідком характеру утворення структури, відмінної від випадків № 84 та № 85. У структурі покриття, окрім кристалів правильної форми (~ 5 мкм), які були присутні у структурах № 84-85 та відповідали фазі (Mo, Ti)В, наявні також крупніші (>10 мкм) кристали правильної форми, що відповідають фазі Mo_2FeV_2 , сформовані навколо карбіду титану TiC. За рахунок чого спостерігається неоднорідність розмірів твердих включень в структурі. Важливо відзначити і те, що більшість кристалів, на відміну від картини розподілу в структурах зразків № 84-85, розташовуються в центрі феритної зв'язки, що, можливо, призведе до підвищення зносостійкості такої структури. Хімічний розподіл елементів (рисунок 4.11) у структурі вказує на те, що молібден у більшій кількості сконцентрований в зернах, що відповідають фазі Mo_2FeV_2 .

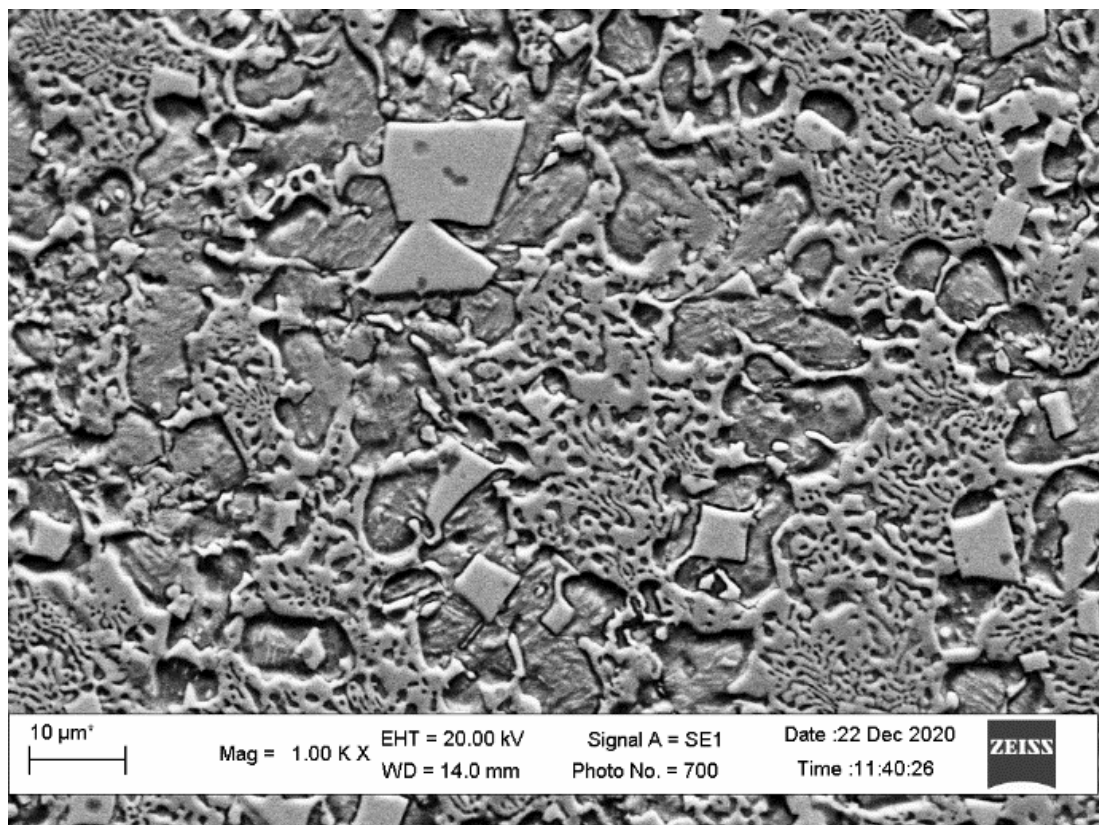


Рисунок 4.10 – Структура дослідного зразка № 86

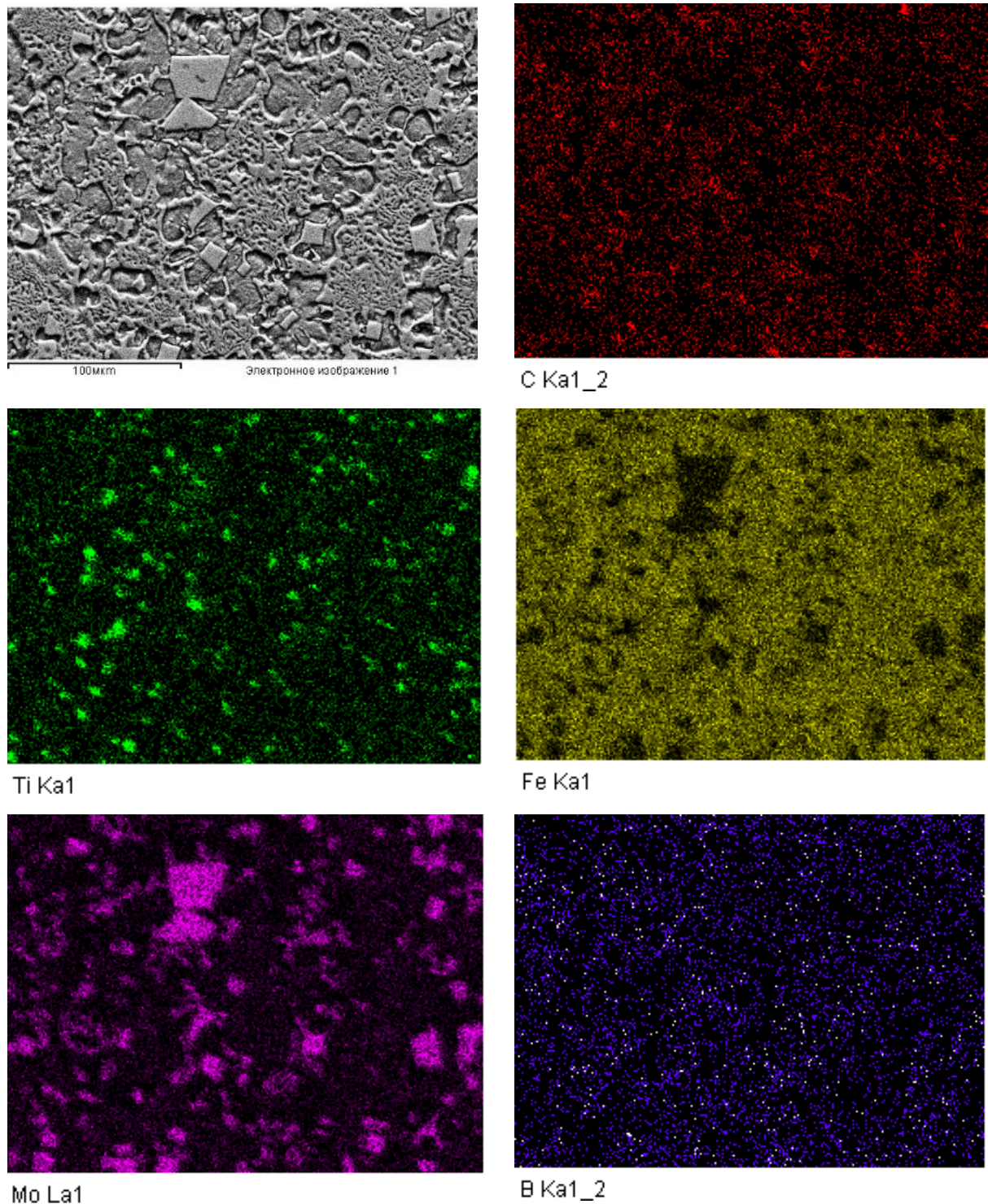


Рисунок 4.11 – Розподіл хімічних елементів у структурі покриття № 86

Структура дослідного матеріалу № 87 (Ti – 6,50 ат. %, Mo – 9,76 ат. %) (рисунок 4.12) характеризується збільшенням кількості крупних зерен приблизно однакових розмірів (~ 8 мкм). Судячи із форми січень зерен, відповідно до принципів стереометричної металографії [121], їх кристалізація проходить у вигляді прямокутних призм, що також знаходиться у

відповідності до тетрагональної кристалічної системи характерної для Mo_2FeV_2 . Розподіл хімічних елементів (рисунок 4.13) в покритті вказує на те, що майже весь молібден в покритті сконцентрований в кристалах фази Mo_2FeV_2 , також в кристалах спостерігається підвищений вміст бору. Наявність окремих виражених зон, які відповідають карбідам титану TiC є значно меншою у порівнянні з попередніми зразками. Це підтверджує термодинамічне моделювання фазового складу та свідчить про об'ємний вміст в структурі фази $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{C}$, менше 10 % об.

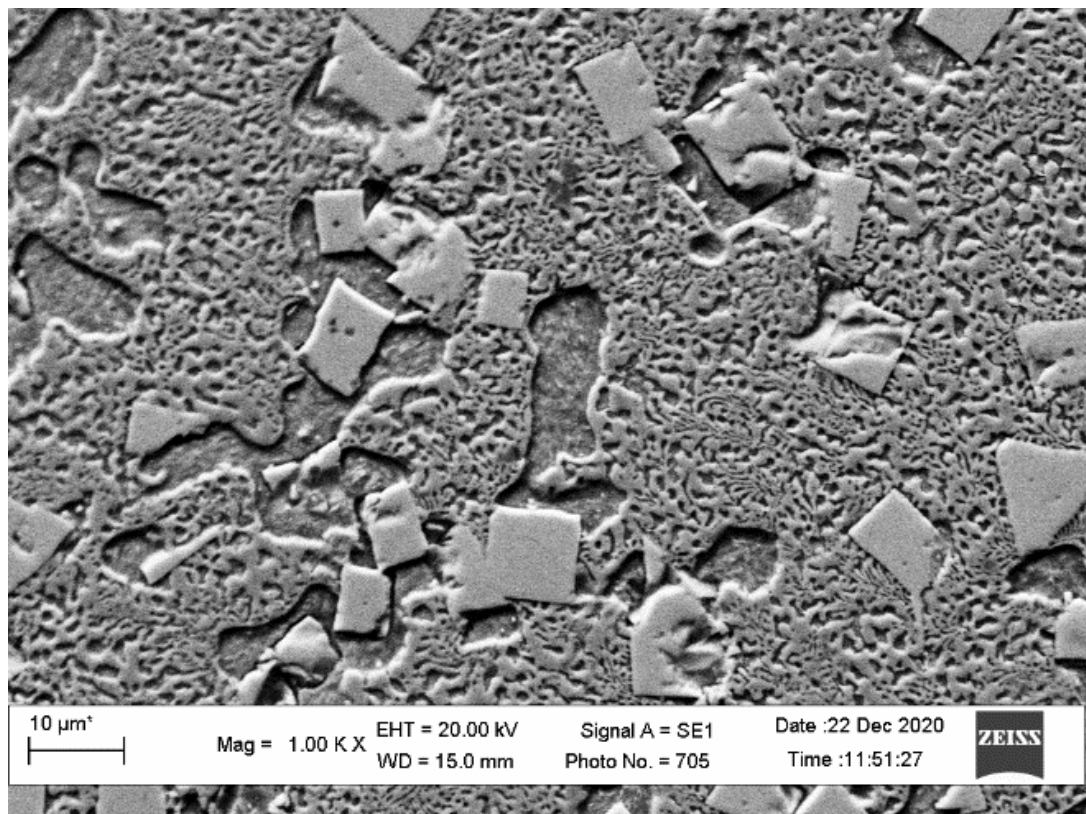


Рисунок 4.х.12 – Структура дослідного зразка № 87

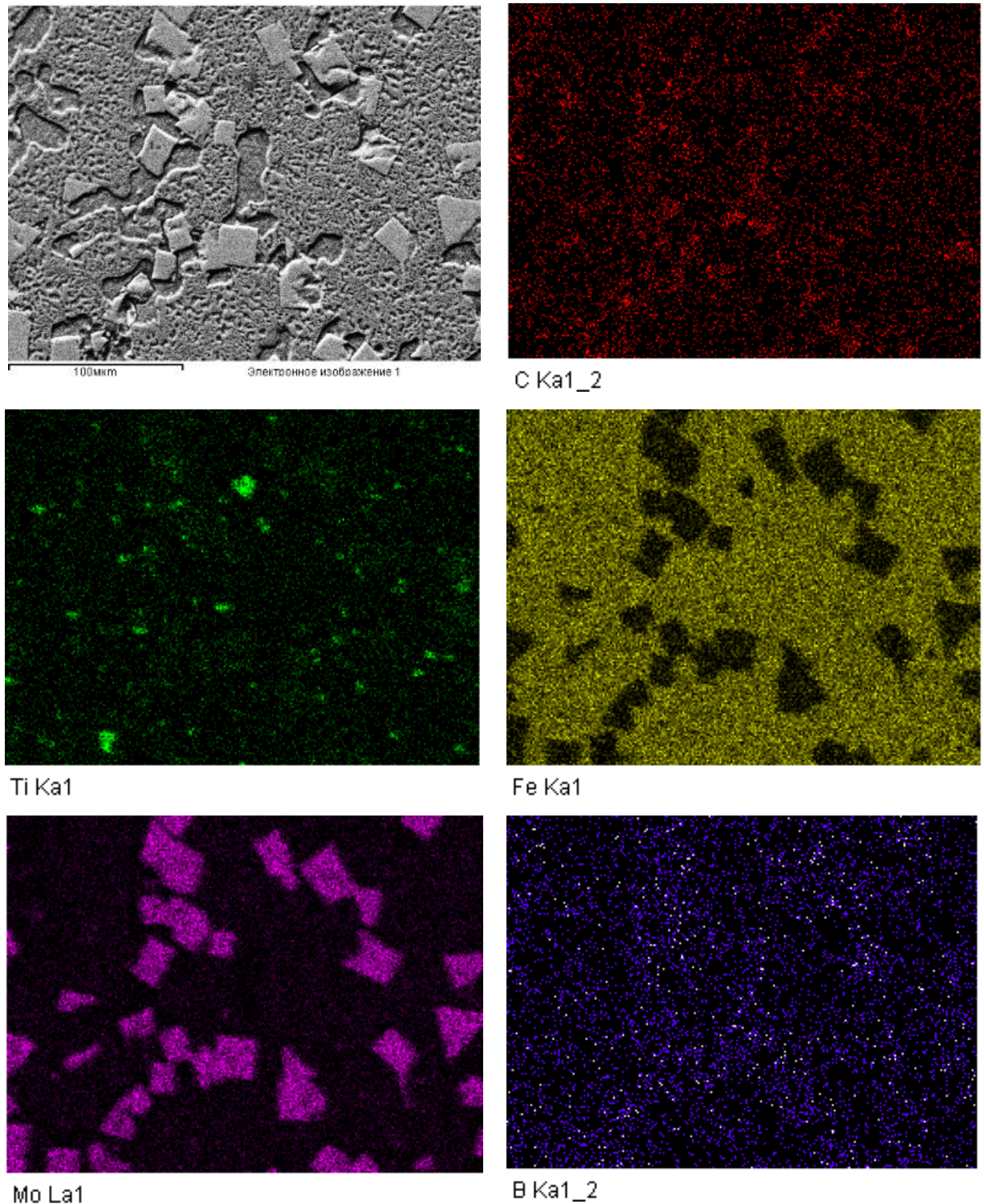


Рисунок 4.13 – Розподіл хімічних елементів у структурі покриття № 87

Для включення, що знаходиться у центральній області зерен Mo_2FeB_2 в структурі матеріалу № 87 проведено точковий мікрорентгеноспектральний аналіз (рисунок 4.14). Його результати (таблиця 4.1) свідчать про наявність у

цих зонах карбїду титану та, відповідно, є підтвердженням його модифікуючої дії по відношенню до фази Mo_2FeV_2 .

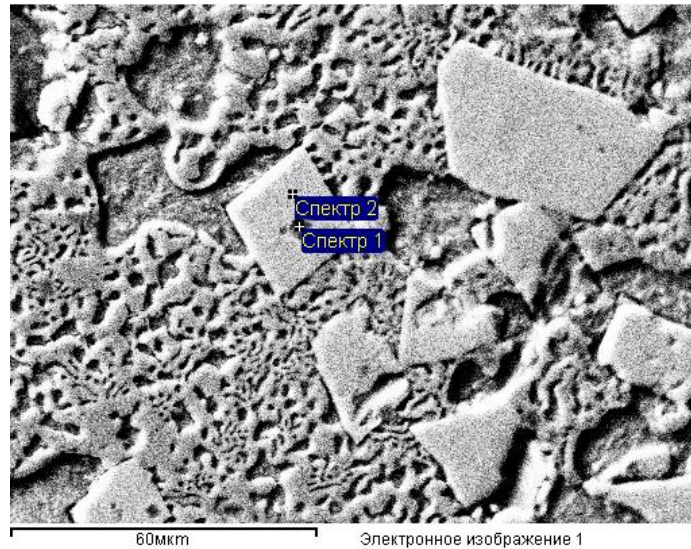


Рисунок 4.14 – Мікроструктура дослідного зразка № 87 та дані МРСА (таблиця 4.1)

Таблиця 4.1 – Результати спектрального аналізу матеріалу № 87

Спектр	Хімічний елемент, % ат.				
	Ti	C	Fe	V	Mo
1	44,10	48,11	7,79	-	-
2	1,44	4,43	20,58	36,18	37,37

Структура дослідного матеріалу № 88 (Ti – 4,94 ат. %, Mo – 11,52 ат. %) відрізняється від структури № 87 практично повною відсутністю фази (Mo, Ti)V, зменшенням об'ємного вмісту феритної зв'язки, а зменшення кількості карбїдів титану призводить до деякої неоднорідності розмірів включень Mo_2FeV_2 (рисунок 4.15). При цьому, спостерігається значна зміна морфології евтектики, яка проявляється в укрупненні евтектичних колоній та зменшенні їх кількості. Феритна фаза, окрім дисперсних рівновісних включень TiC, містить включення пластинчастої фази, яка ймовірно відноситься до цементитного типу та характерна для структур гартування. Центральні області зерен Mo_2FeV_2 як і у структурі зразка № 87 містять модифікуючі включення TiC, однак їх кількість є порівняно меншою. Таким чином, підвищення вмісту

Мо та відповідне зменшення кількості Ті призводить до послаблення зв'язування вуглецю у термодинамічно стійкі карбіди та створення сприятливих умов для формування фаз цементитного типу та структур гартування, які при високому вмісті можуть бути причинами підвищеного тріщиноутворення.

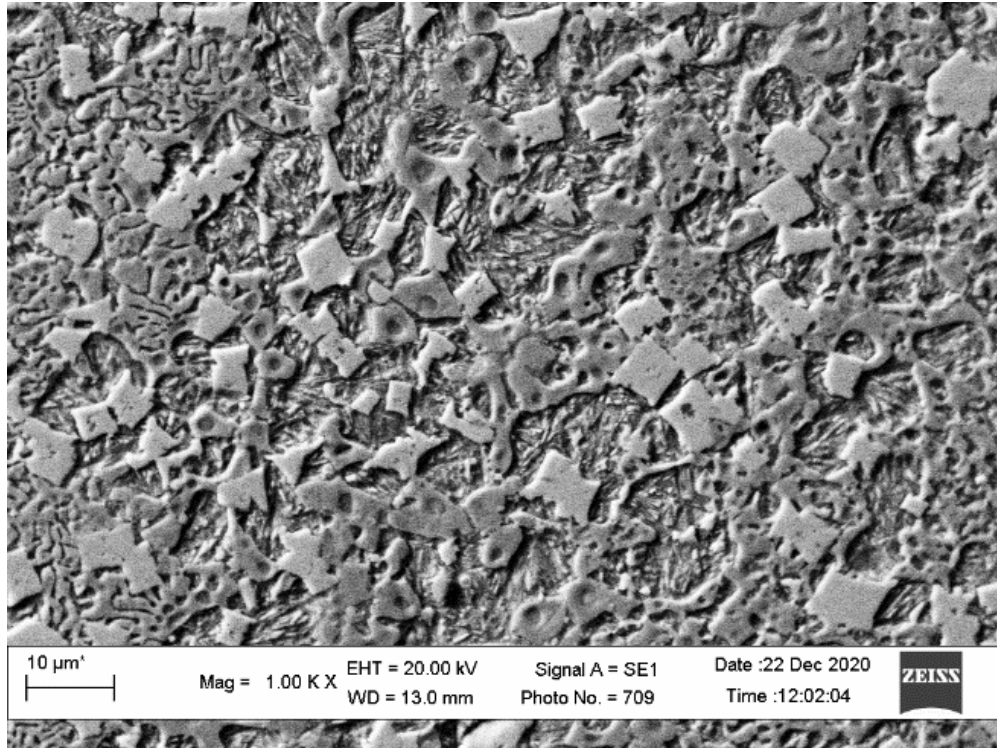


Рисунок 4.15 – Структура дослідного зразка № 88

Структура дослідного матеріалу № 89 (Ті – 3,07 ат. %, Мо – 12,27 ат. %) (рисунок 4.16), відповідно до змодельованого фазового складу та політермічного січення багатокомпонентної системи Fe-Ti-Mo-V-C відрізняється структурою. Понижений вміст титану, а відповідно і карбідів титану, призводить до ще значнішої неоднорідності розмірів включень Mo_2FeV_2 у порівнянні з структурою 88, що призводить до формуванню у структурі як дрібних включень (~5 мкм), які формуються навколо *in-situ* сформованих ТіС, що урівноважують процеси формування та росту включень, так і крупних включень (20-30 мкм), які формуються без модифікуючих ТіС. Також у структурі спостерігається формування цементиту. Вказані фазові

складові, можна розглядати як такі, що призведуть до зниження ударної в'язкості та зносостійкості, в цілому.

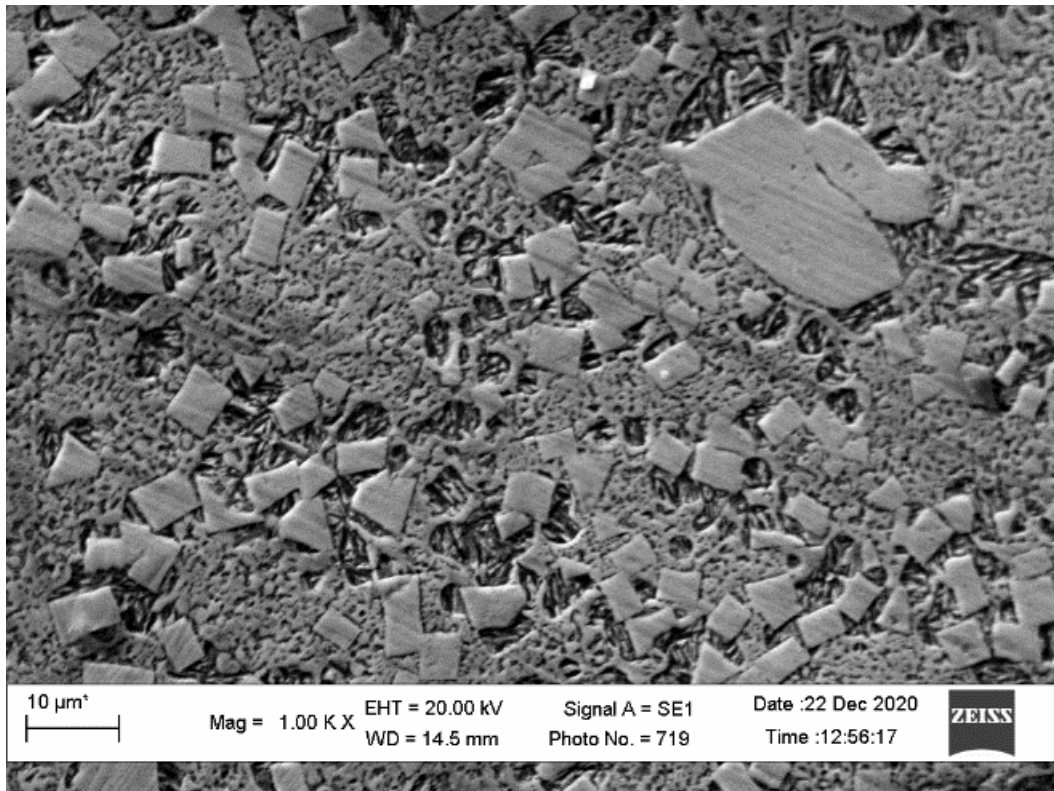


Рисунок 4.16 – Структура дослідного зразка № 89

У випадку структури № 91 (Ti – 0 ат. %, Mo – 13,45 ат. %) (рисунок 4.17), при якій відсутній Ti, вона характеризується рівномірними крупними включеннями зерен правильної форми (~10 мкм). Політермічне січення багатокомпонентної системи Fe-Ti-Mo-V-C та термодинамічні розрахунки фазового складу, для даної концентрації елементів, вказують на те, що в такій структурі формується підвищений вміст карбиду заліза Fe_3C та становить ~ 18 об. %. Така структура матеріалу може свідчити про його підвищену схильність до утворення та поширення тріщин не тільки при випробуваннях на зносостійкість, але і при формуванні покриття з прискореним охолодженням.

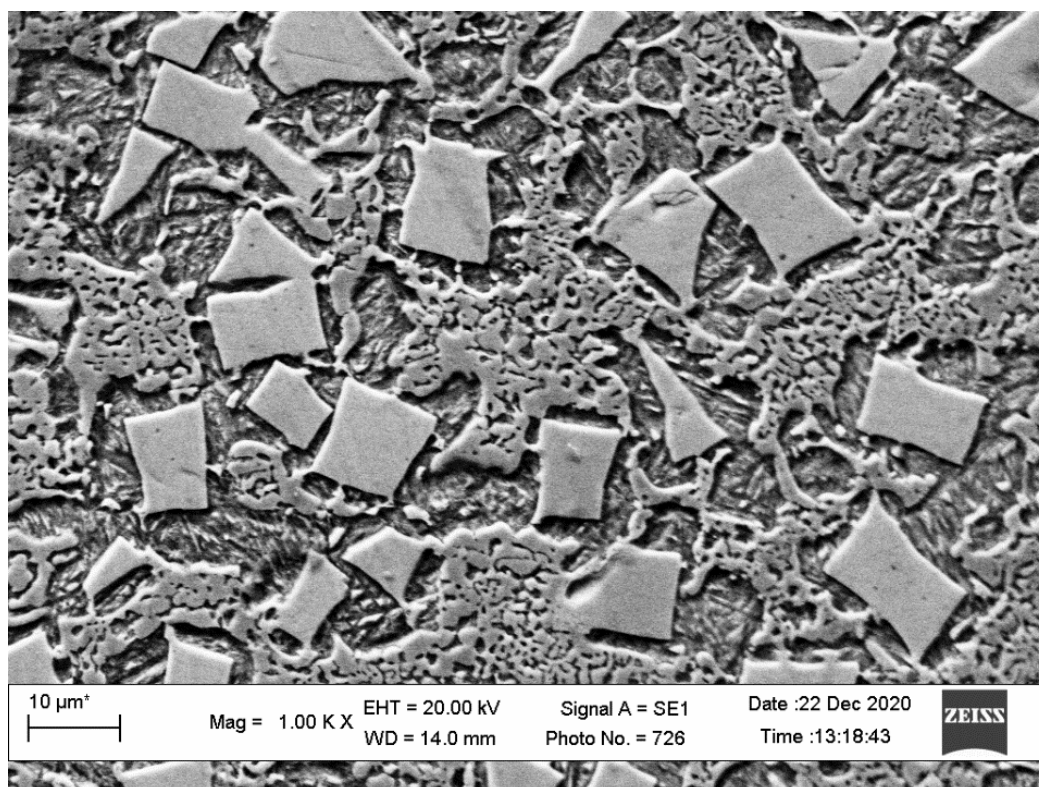


Рисунок 4.17 – Структура дослідного зразка № 91

4.3 Дослідження впливу реакційної суміші Me + B + C на формування структури дослідних покриттів

Виготовлення шихти зразків № 93 та № 94 проводилось згідно формули (2.2), тобто без використання молібдену. У якості титанового порошку в шихті № 93 використовувався порошок титановий марки ПТМ-1, а шихти № 94 – марки ПТХ-5-1. Хімічний склад дослідного електрода № 93 ат. %: Ti – 17,40; B – 23,18; C – 5,81; Fe – 53,61. Хімічний склад дослідного електрода № 94 ат. %: Ti – 17,39; B – 23,22; C – 5,83; Fe – 53,56. Проте, на відміну від подібних за елементним складом зразків № 81 та № 811, в даному випадку замість порошку карбиду бору B_4C в шихті застосовувались порошки бору аморфного чорного Б-99В та графіту К-354, у відповідних пропорціях, для дослідження можливостей формування структури при наявності в ній реакційної суміші Me + B + C.

Структури покриттів зразків № 93 та № 94, а також хімічний розподіл елементів у їх структурах вказаний на рисунку 4.18.

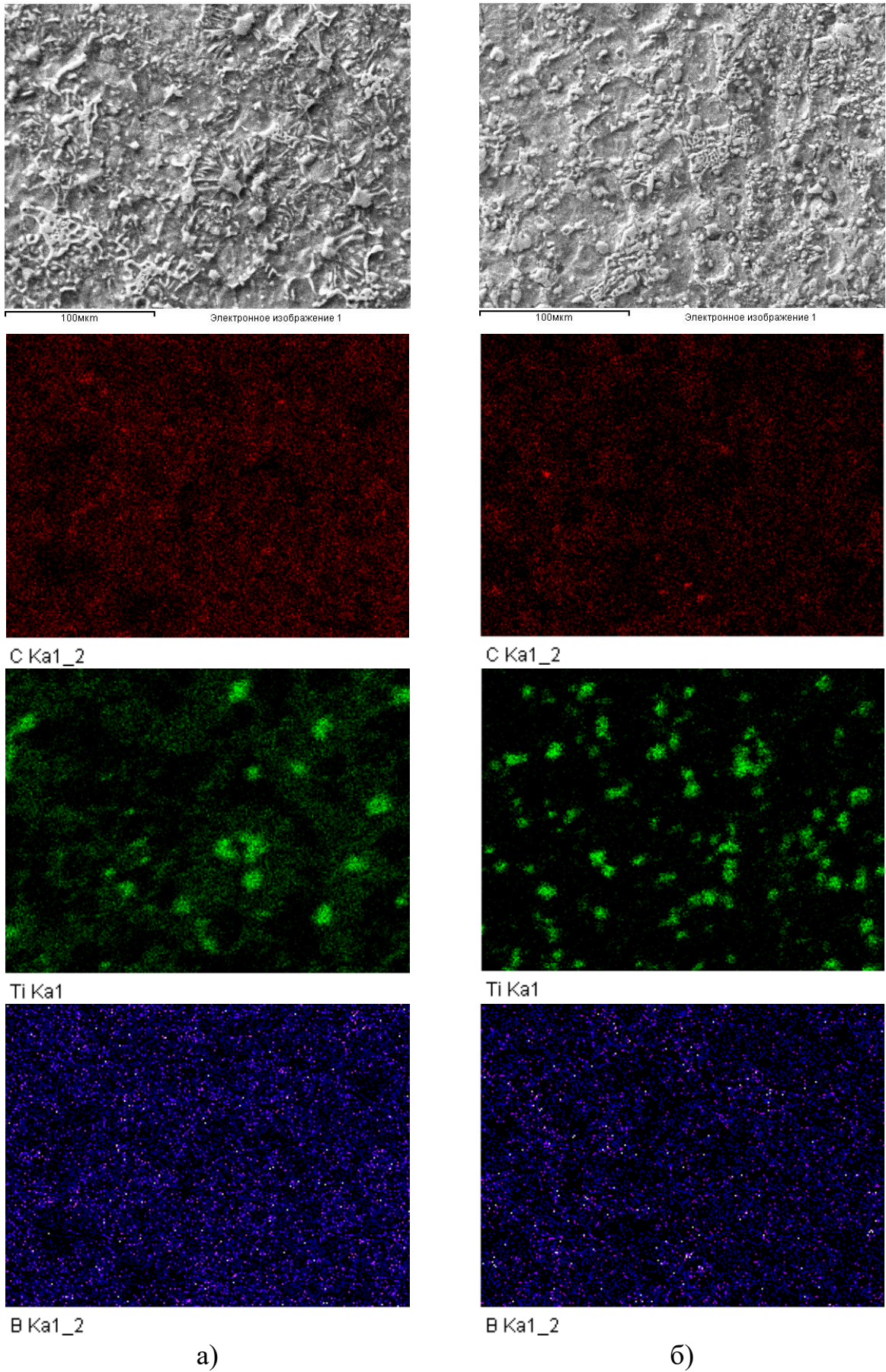


Рисунок 4.18 – Структури та розподіл хімічних елементів в покриттях зразків № 93 (а) та № 94 (б)

В структурах обох зразків спостерігається відсутність диборидів титану TiB_2 , формування яких спостерігалось при використанні титану марки ПТМ та карбїду бору (зразок № 811, рисунок 4.1, б). Таким чином, можна припустити, що наявністю чистого бору в реакційній суміші при наплавленні порошковими електродами не забезпечує утворення боридної фази титану, а бор приймає участь у формуванні бориду заліза Fe_2B у складі евтектики, що підтверджується приблизно однаковим, рівномірним розподілом бору поза ділянками, які представляють собою ферит, в обох випадках; також можна припустити, що деяка частина бору, в тому числі за рахунок підвищеної хімічної активності, вигорає під час перенесення з порошку електрода в процесі наплавлення. Проте, в обох випадках, в структурі фіксується наявність карбїду титану TiC , який відрізняється в залежності від використовуваної марки титану. У матеріалі № 93 (титан ПТМ) включення карбїду титану більші за розміром ніж у № 94 (титан ПТХ), але його присутність, згідно з розподілом елементів, спостерігається і поза межами карбїдних зерен. У випадку № 94 (титан ПТХ) титан, в основному, більше локально сконцентрований, і хоч розмір карбїду титану в такому випадку менший, форма включень не характеризується повторюваністю.

Дослідний зразок № 95 (хімічний склад ат. %: $Ti - 8,25$; $Mo - 8,26$; $B - 22,09$; $C - 5,51$; $Fe - 55,89$) відповідає співвідношенням Ti/Mo (1:1) дослідному зразку № 86, але, як і у випадку зразків № 93 та № 94, отриманий наплавленням електрода із реакційною сумішшю $Me + B + C$. Досліджуючи структуру зразка № 95 (рисунок 4.19) можна зафіксувати наявність фази Mo_2FeB_2 , яка сформована навколо дрібних темних (сірих) включень карбїду бору, тобто в даному випадку застосування чистого бору більш доцільне з огляду на формування твердої фази, ніж у зразках № 93 та № 94. В структурі також присутній ферит та евтектика, що свідчить про подібні механізми та характер формування структури як і у випадку зразка № 86. Проте порівнюючи дану структуру, отриману з реакційної суміші $Me + B + C$ із структурою зразка № 86 (рисунок 4.10), отриманою з реакційної суміші $Me + B_4C$, можна відзначити

відсутність чіткої границі між феритною фазою та евтектикою і неоднорідність розмірів, форми та нерівномірність розподілу твердих включень в матеріалі.

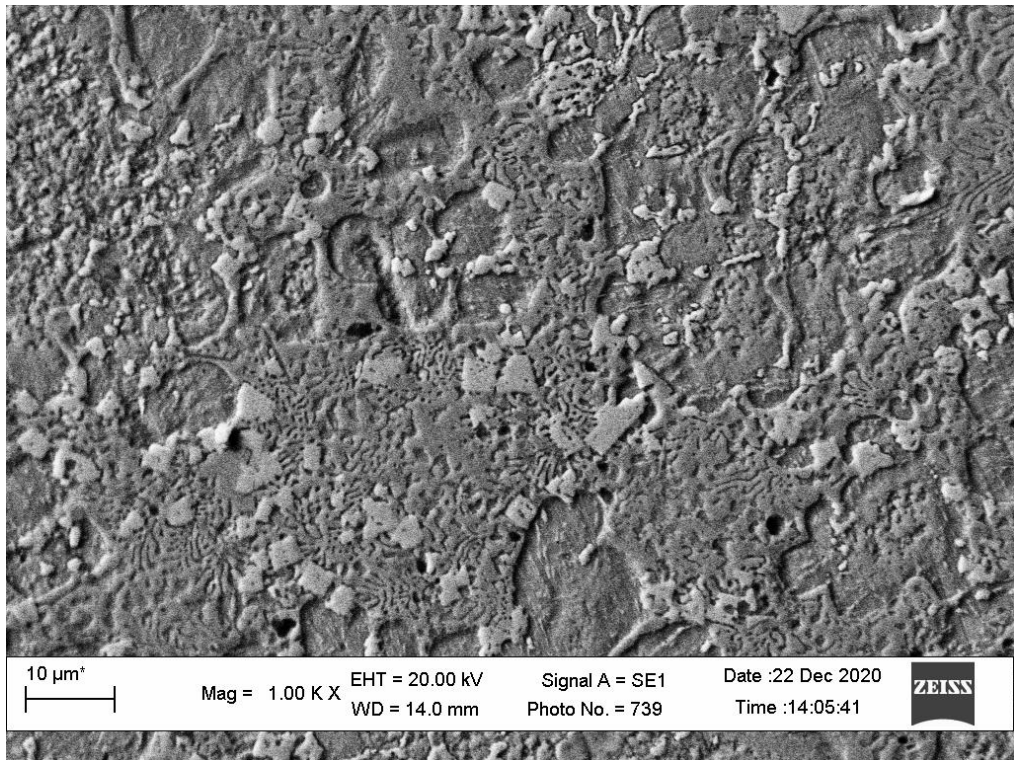
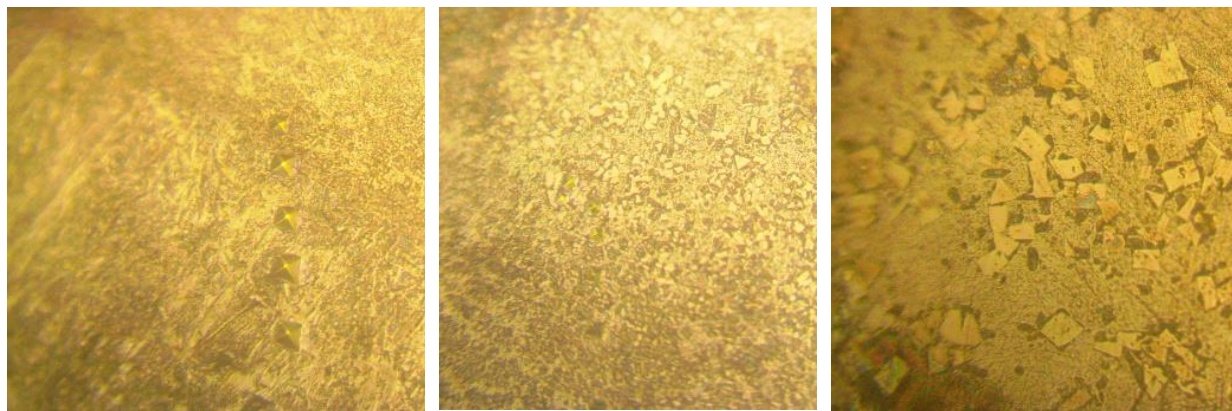


Рисунок 4.19 – Структура дослідного зразка № 95

Таким чином, на основі проаналізованих структур дослідних матеріалів №93-95 можна зробити висновок, що використання дорогоцінного чистого бору в якості складової реакційної суміші $Me + B + C$, під час наплавлення не є доцільним для отримання покриття шляхом наплавлення порошковими електродами та не призводить до формування в структурі диборидів титану, на відміну від дугового розплавлення підготовленої суміші, під час складного охолодження та в середовищі аргону, як це було в роботі [46]. Використання графіту в якості складової реакційної суміші $Me + B + C$, під час наплавлення порошковими електродами сприяє утворенню карбідів титану, як у випадку використання титану марки ПТМ, так і у випадку застосування титану марки ПТХ, при використанні якого в суміші $Me + B_4C$ не відбувалось формування карбідів титану.

4.4 Дослідження зони сплавлення дослідних зразків з основою

Аналіз зони сплавлення (рисунок 4.20) досліджуваних матеріалів та структури матеріалу в залежності від віддалі від зони сплавлення дозволяє судити про наявність в покритті трьох зон, які характеризуються відмінностями у структурі, а, відповідно, і у властивостях.



а) до 100 мкм

б) 100-250 мкм

в) від 250 мкм

Рисунок 4.20 – Дослідження структури наплавленого покриття зразка № 87, в залежності від віддалі від зони сплавлення: а) зона сплавлення; б) 150 мкм від зони сплавлення; в) 300 мкм від зони сплавлення

Зону сплавлення можна описати наступним чином: до 100 мкм від зони сплавлення структура характеризується відсутністю чітко виражених фаз, проте твердість такої структури зростає зразу від зони контакту наплавленого матеріалу та основи, про що можна судити по зменшенню діаметрів відбитків піраміди (рисунок 4.20, а). Починаючи від 100 мкм від зони сплавлення, в структурі спостерігається наявність твердих включень дрібного розміру (рисунок 4.20, б). Протяжність такої перехідної зони становить близько 100-150 мкм для усіх випадків досліджуваних зразків. При віддаленні від зони сплавлення, в перехідній зоні спостерігається лінійне збільшення розмірів включень та їх концентрації. Третю зону (рисунок 4.20, в), яка починається з віддалі 250 мкм від зони сплавлення, можна описати як основний матеріал покриття, оскільки структурних змін при подальшому віддаленні від зони сплавлення не спостерігається, а сама зона характеризується рівномірно

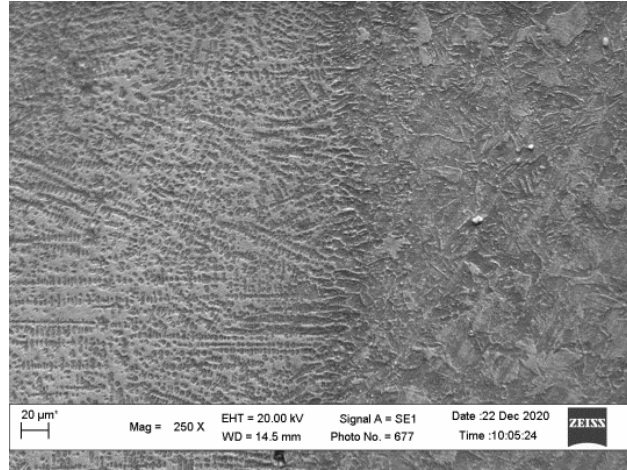
розподіленими включеннями, розмір яких більший у порівнянні з включеннями перехідної зони.

Зони сплавлення дослідних зразків, які характеризуються міцним металургійним зв'язком в такій зоні, та відсутністю дефектів представлені на рисунках 4.21 та 4.22.

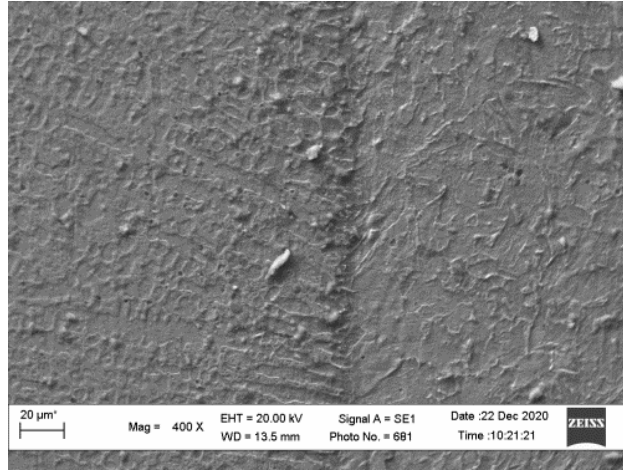
При низькому вмісті Мо (0 ат. % для № 81 та 1,67 ат. % для № 82) зони сплавлення дослідного матеріалу та основного матеріалу характеризуються перехідним шаром основного матеріалу у матеріал покриття. Такий шар становить ~ 30-40 мкм для зразка № 81 та ~ 20 мкм для зразка № 82. З подальшим збільшенням вмісту молібдену (3,14 ат. % для зразка № 83) та зменшенням вмісту титану (12,56 ат. % для зразка № 83) у покриттях, отриманих дослідними електродами № 83-89 зона сплавлення основного матеріалу та покриття формується у вигляді чітко вираженої границі. Поблизу границі розділу, у матеріалі покриття, формуються продовгуваті дендритні кристали, направлені перпендикулярно по відношенню до розділу.

Застосування порошку титану марки ПТМ, як у складі суміші Me + В₄С (зразок № 811), так і в складі суміші Me + В + С (зразок № 93), також призводить до формування, в зоні сплавлення, перехідного шару товщиною ~ 30-40 мкм, що є подібним до випадку застосування титану марки ПТХ (зразок № 81).

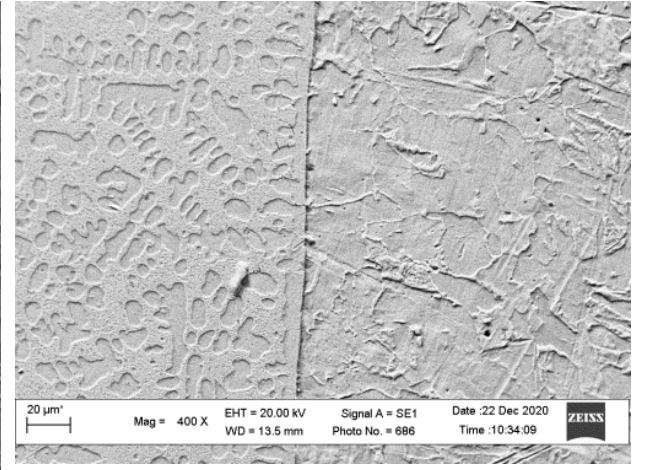
Застосування реакційної суміші Me + В + С, у випадку наявності в складі електрода порошку Мо (8,56 ат. % для № 95), не впливає на формування зони сплавлення, яка формується у вигляді тонкої границі розділу, як і у дослідних матеріалах № 83-89.



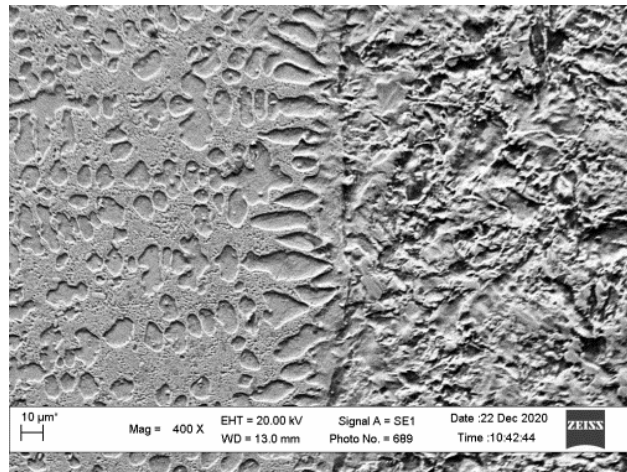
№ 81



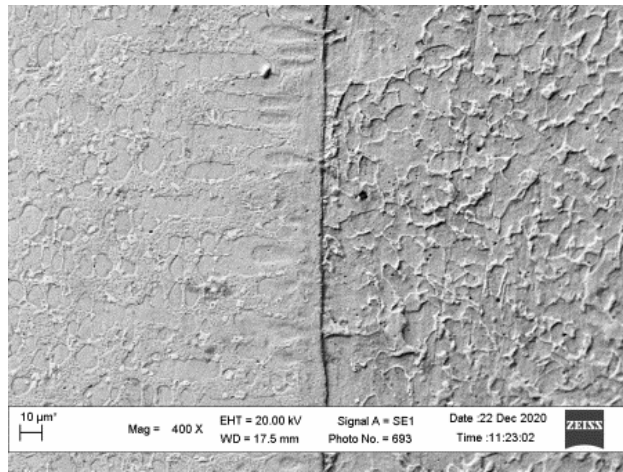
№ 82



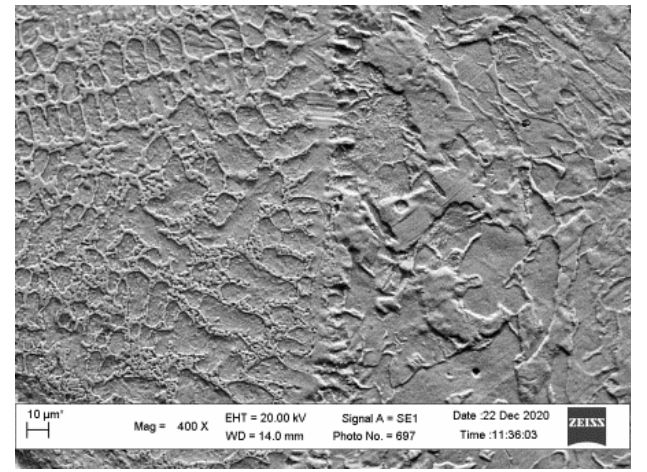
№ 83



№ 84

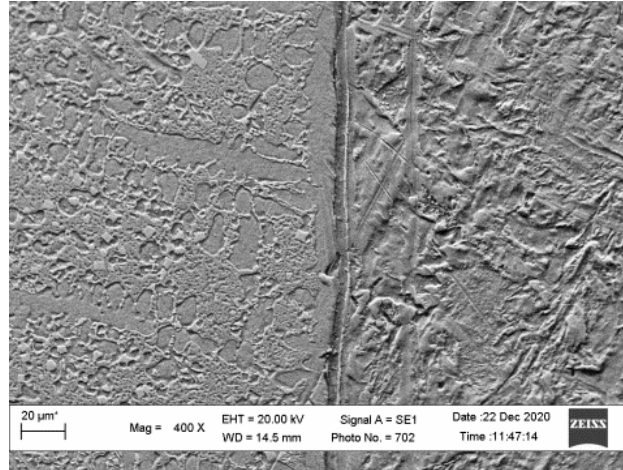


№ 85

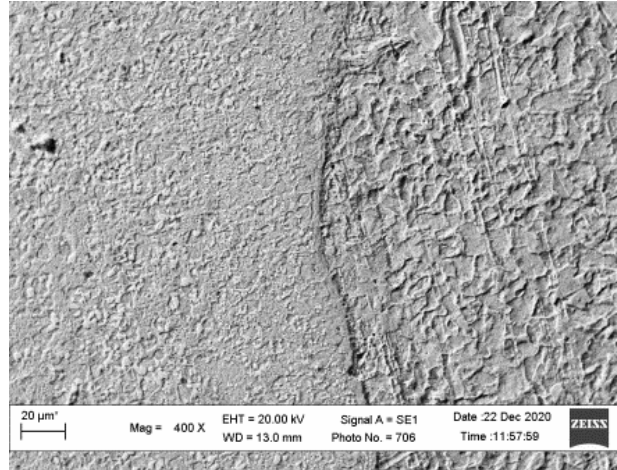


№ 86

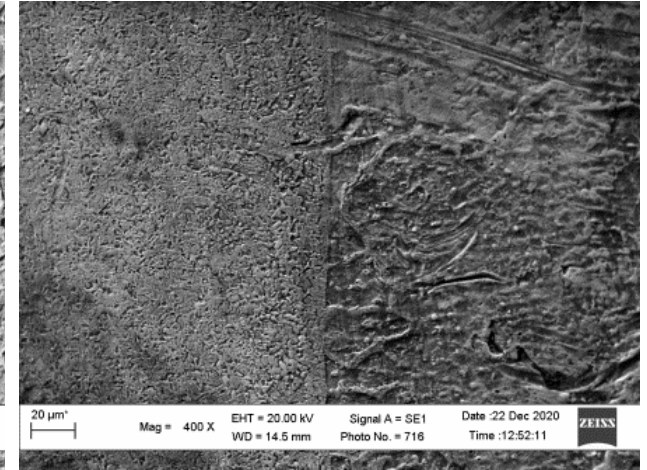
Рисунок 4.21 – Зони сплавлення дослідних зразків № 81-86



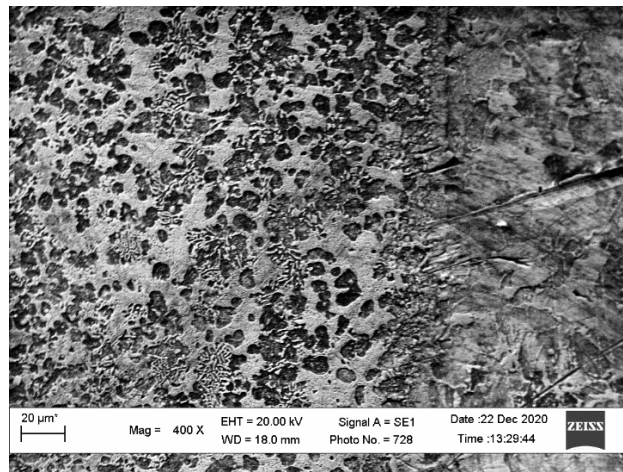
№ 87



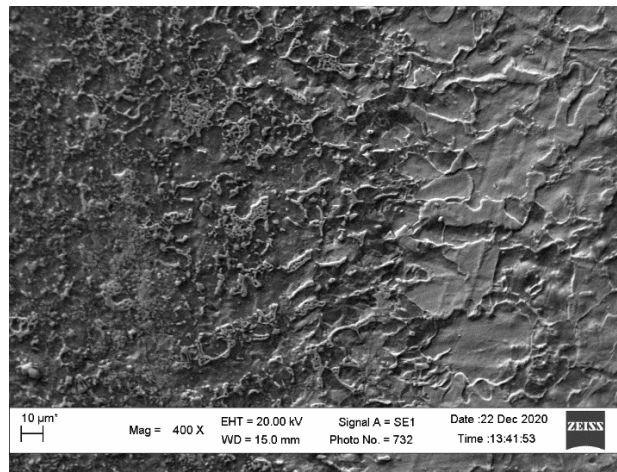
№ 88



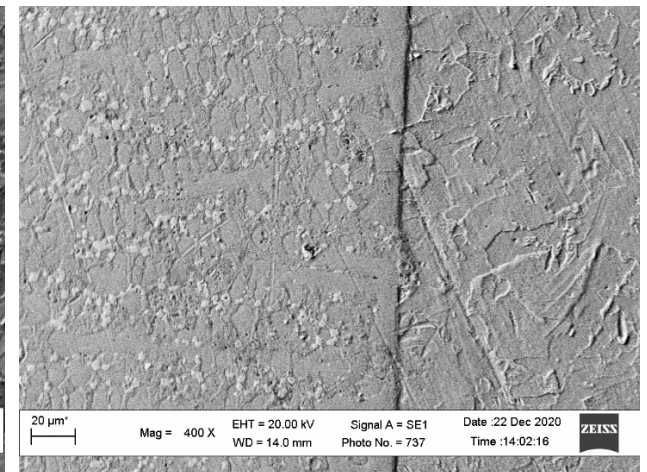
№ 89



№ 92



№ 93



№ 95

Рисунок 4.22 – Зони сплавлення дослідних зразків № 87-89, № 92-93, № 95

Основою є змодельовані дані розділу 3 та дослідження структур отриманих покриттів, які формуються під час наплавлення порошковими електродами, виконано схему (рисунок 4.23) наплавлення порошковими електродами, на якій збережено концепцію формування покриття на основі системи Fe-Ti-Mo-B-C з порошками чистих металів та порошком карбиду бору B_4C .

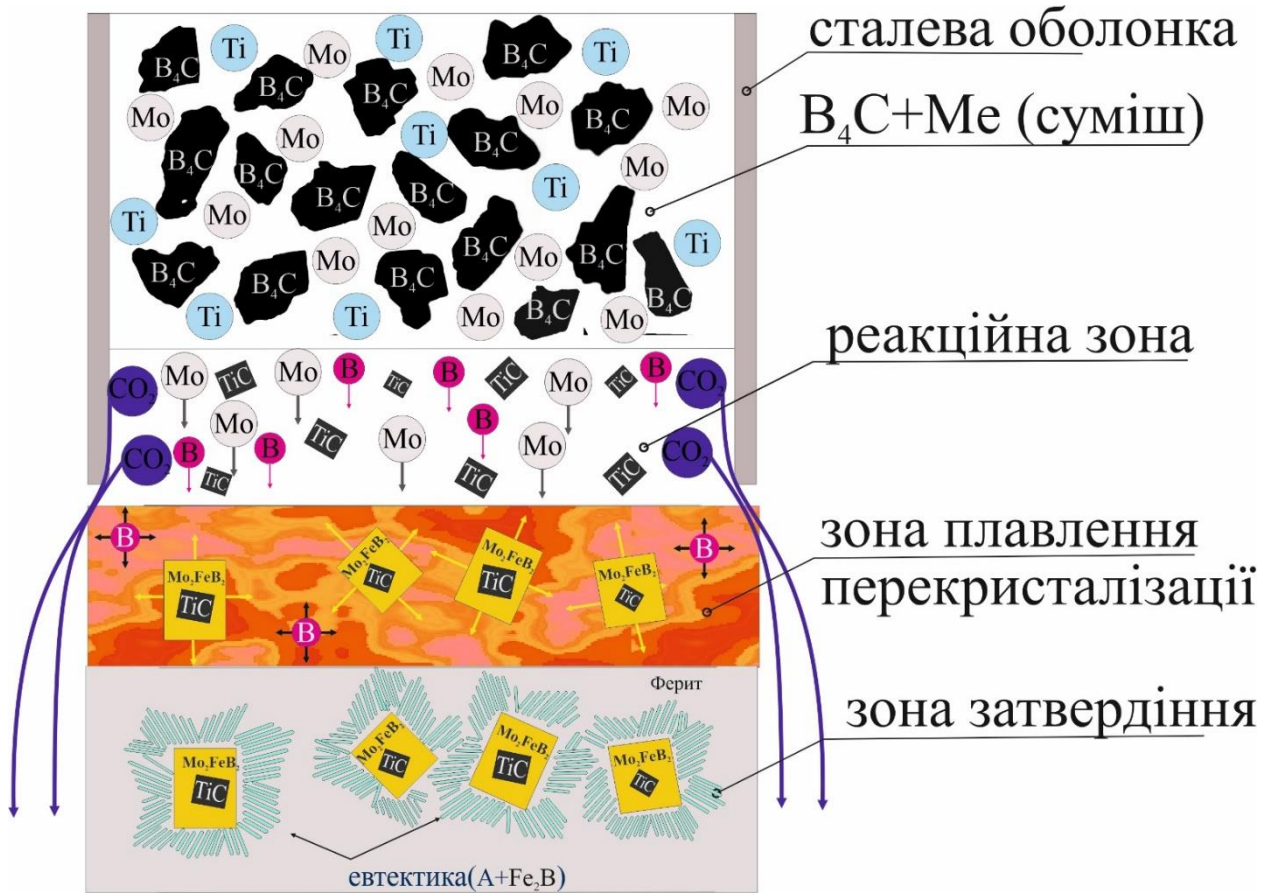


Рисунок 4.23 – Схема формування покриття під час електродугового наплавлення порошковими електродами

Відповідно до такої схеми *in-situ* формування карбідів титану відбувається при високій температурі (2300-2000 К, в залежності від вмісту Ti) під час ініціювання дуги між оболонкою порошкового електрода та матеріалом основи, за рахунок взаємодії частинок Ti та C з суміші B_4C (реакційна зона). В зоні плавлення, бор взаємодіє з частинками Mo та розплавленим Fe з оболонки електрода та матеріалу основи, формуючи фазу Mo_2FeB_2 навколо сформованих в реакційній зоні дрібних TiC при температурі

1700-1800 К. В зоні затвердіння, при температурі дещо нижчій 1400 К відбувається евтектичне перетворення з утворенням евтектики (аустеніт + Fe₂B).

4.5 Моделювання форми, геометрії та будови частинки

Фрактограма зламу матеріалу дозволяє побачити у структурі включення та їх форму, проте можна спостерігати розмір та форму включень тільки під певним кутом. Таким чином, можна спостерігати тільки за частинками, які залишились достатньо закріпленими, щоб не вилучитись, в структурі під час зламу. Оскільки частинки розміщені відносно довільно та знаходяться під різним кутом в структурі, шляхом аналізу дифрактограми та певної кількості частинок можна висувати твердження про їх форму та геометричні параметри. Проте такий метод не дозволяє повністю розглянути одну частинку під довільними кутами та не дає змоги провести точне визначення її морфології з метою виконання моделювання частинки зі збереженням її геометричних параметрів та рельєфу. Окрім того, отримати достовірні дані, таким методом, про її внутрішню будову практично неможливо.

Для моделювання частинки в структурі дослідженого матеріалу була розроблена спеціальна методика, що складається з чотирьох етапів. **Перший етап** полягає в наступному:

1.1) для обраного зразка проводилось попереднє полірування алмазною пастою та травлення поверхні;

1.2) дослідженням структури, проведеним за допомогою камери-окуляра DCM510 приєднаної до твердоміра ПМТ-3, обиралась дослідна ділянка;

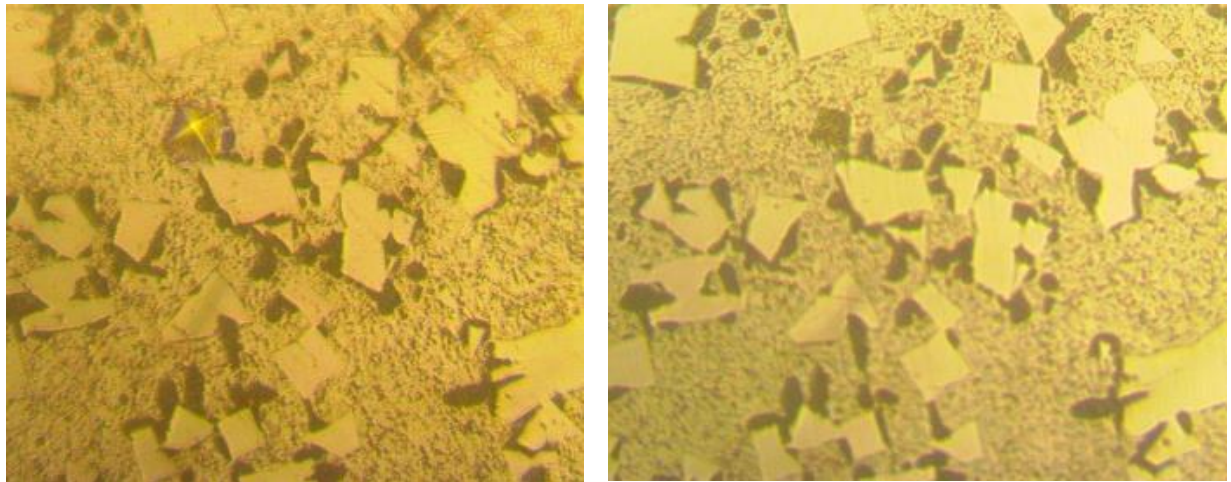
1.3) на столі твердоміра встановлювався затискний механізм, який, при закріпленні взірця, буде центрувати його до окуляра таким чином, щоб в зображення попадала дослідна ділянка;

1.4) проводилось втискування алмазної піраміди під навантаженням 0,2 кг;

1.5) виконувався знімок структури з відбитком від алмазної піраміди (рисунок 4.24, а);

1.6) після втискування проводилось «дослідне» полірування, яке являло собою виконання 300 рухів по алмазній пасті, виконані у формі опису цифри «8», для збереження повторювання знімання однакового шару;

1.7) виконувався повторний знімок структури з відбитком алмазної піраміди (рисунок 4.24, б).



а)

б)

Рисунок 4.24 – Відбиток алмазної піраміди в структурі дослідного зразка (а) та після полірування (б)

1.9) при незмінному збільшенні та розширенні зображення виконувався знімок масштабної лінійки з ціною поділки 10 мкм.

Другий етап полягав у визначенні величини, на яку відбувається полірування згідно пункту 1.7 першого етапу.

2.1) За допомогою використання програмного забезпечення Image Pro Plus проводилось визначення довжини однієї поділки масштабної лінійки, яке становило $10 \text{ мкм} = 30 \text{ пікселів}$;

2.2) виконувалось вимірювання діагоналей відбитків алмазної піраміди на рисунку 4.24. Діагональ відбитка до полірування d_1 становила 194,5 px, діагональ відбитка після полірування d_2 становила 65,5 px;

2.3) таким чином, згідно з схемою представленою на рисунку 4.25, можна визначити глибину відбитку до полірування (рисунок 4.24, а) та після (рисунок 4.24, б). Різниця між цими величинами буде становити величину, на яку відбувається полірування, крок полірування.

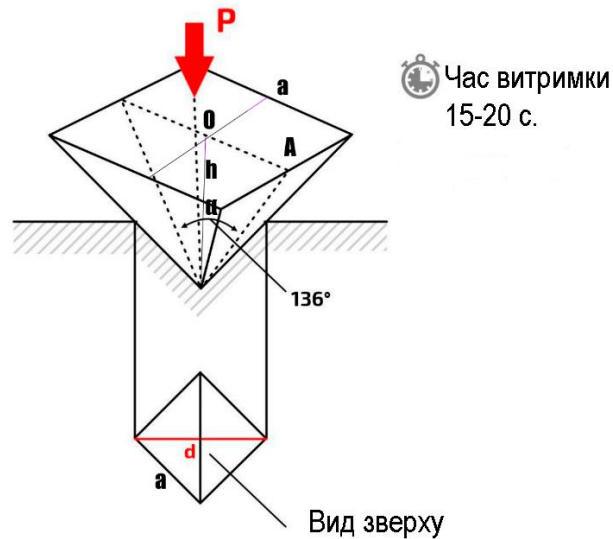


Рисунок 4.25. – Схема втискання алмазної піраміди

2.4) Для відбитку до полірування (рисунок 4.24, а).

$$d_1^2 = 2a_1^2, \quad (4.1)$$

де a_1 – довжина сторона відбитку алмазної піраміди до полірування (рисунок 2.24, а)

$$a_1^2 = \frac{d_1^2}{2}, \quad (4.2)$$

$$a_1^2 = \frac{194.5^2}{2} = 18915.125 \text{ pxl}$$

$$a_1 = \sqrt{18915.125} = 137.53 \text{ pxl}$$

$$\frac{a_1}{2} = \frac{137,53}{2} = 68,766 \text{ pxl}$$

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{136^0}{2} = 68^0$$

$$h_1 = \frac{a_1/2}{\text{tg}68^0}, \text{ (xx3)}$$

де h_1 – глибина відбитку алмазної піраміди до полірування (рисунок 4.24, а).

$$h_1 = \frac{68.766}{2.475} = 27.7 \text{ } \mu\text{m}$$

2.5) Для відбитку після полірування (рисунок 4.24, б).

$$d_2^2 = 2a_2^2, \quad (4.4)$$

де a_2 – сторона відбитку алмазної піраміди після полірування (рисунок 4.24, б)

$$a_2^2 = \frac{d_2^2}{2}, \quad (4.5)$$

$$a_2^2 = \frac{65.5^2}{2} = 2145.125 \text{ } \mu\text{m}^2$$

$$a_2 = \sqrt{2145.125} = 46.315 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\frac{a_2}{2} = \frac{46.315}{2} = 23.1575 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{136^\circ}{2} = 68^\circ$$

$$h_2 = \frac{a_2/2}{\text{tg}68^\circ}, \quad (4.6)$$

де h_2 – глибина відбитку алмазної піраміди після полірування (рисунок 4.24, б).

$$h_2 = \frac{23,1575}{2.475} = 9,356 \text{ } \mu\text{m}$$

2.6) Глибина полірування розраховується:

$$\Delta h = h_1 - h_2, \quad (4.7)$$

$$\Delta h = 27.78 - 9.356 = 18.424 \text{ } \mu\text{m}$$

У переводі в мікрометри глибина полірування становить $\Delta h=5,686$ мкм.

Третій етап полягає у повторюваному поліруванні дослідного взірця згідно з пунктом 1.8, до «появи» у структурі частинки, попутно виконуючи фотографування та продовження повторюваного полірування до моменту, поки в дослідній ділянці не залишиться слідів присутності кристалу, за яким ведеться спостереження.

Етап складався з виконання 23 операцій полірування та фотографування (рисунок 4.26).

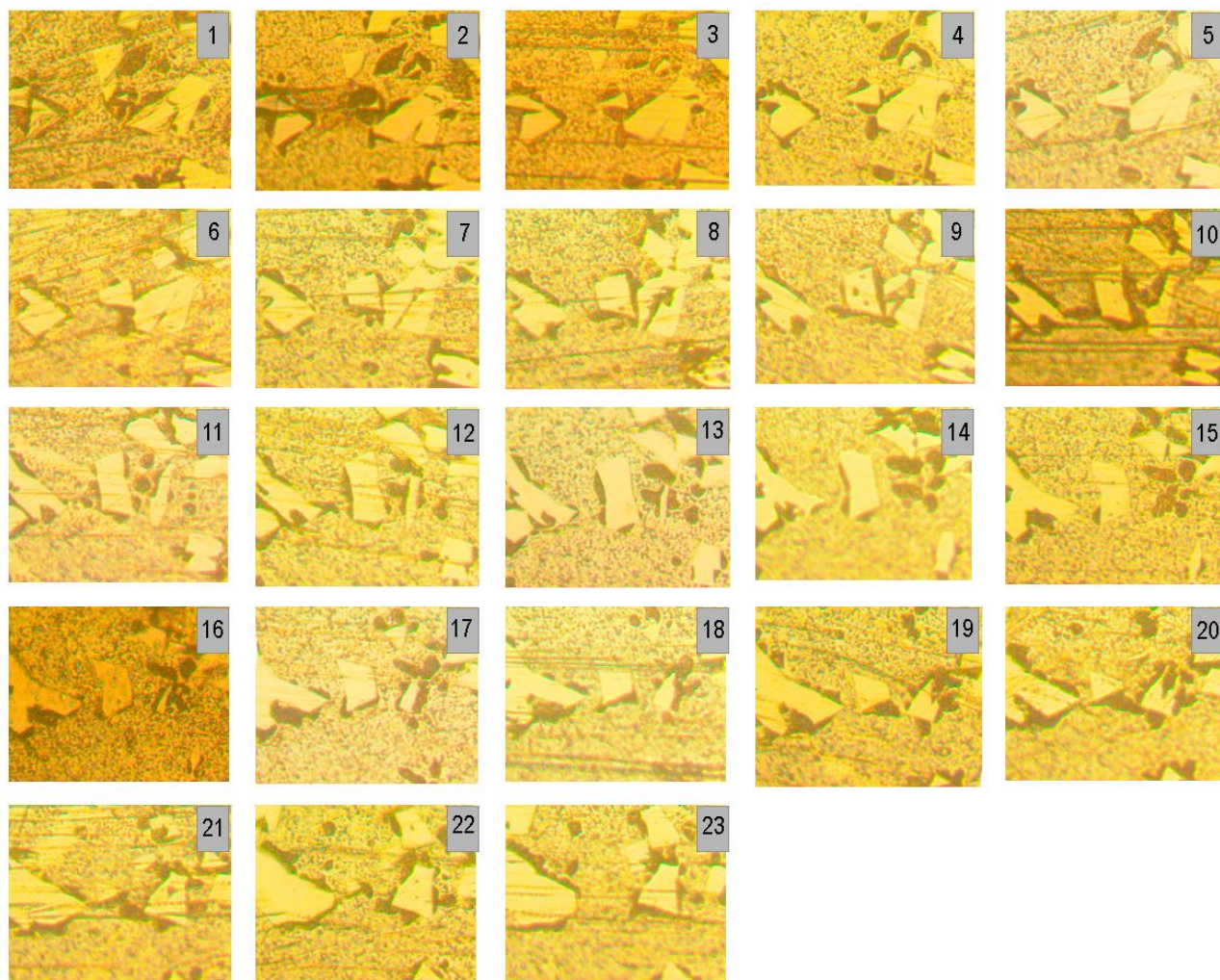


Рисунок 4.26 – Фотографії структури дослідного взірця № 87, виконані з кроком полірування 5.686 мкм

Четвертий етап полягав у моделюванні частинки, процес виконання якого оснований на фотографіях отриманих при виконанні етапу 3 (рисунок 4.26).

Використовуючи програмне забезпечення Blender [122] призначене для 3D моделювання, фотографії (рисунок 4.26) розміщувались в зворотному порядку, з кроком між ними в 18.424 pxl для збереження співвідношення між розмірами зображення та відстанню між ними. Після чого проводилось обведення контурів частинки, використовуючи вбудований інструментарій програми Blender.

Обведені контури між зображеннями з'єднувались для отримання 3D-моделі частинки. Таким чином відбулось моделювання частинки, яка складається з 23 секцій (рисунок 4.27). Геометрія та рельєф збережені, частинку можна довільно обертати по відношенню до трьох осей, окрім того програма Blender дозволяє імпортувати модель у формати, зручні для інтегрування у інші програмні забезпечення. Також, при моделюванні було враховано внутрішню будову частинки, яка представлена на рисунку 4.28. З зображення видно, що всередині частинки присутні три зерна.

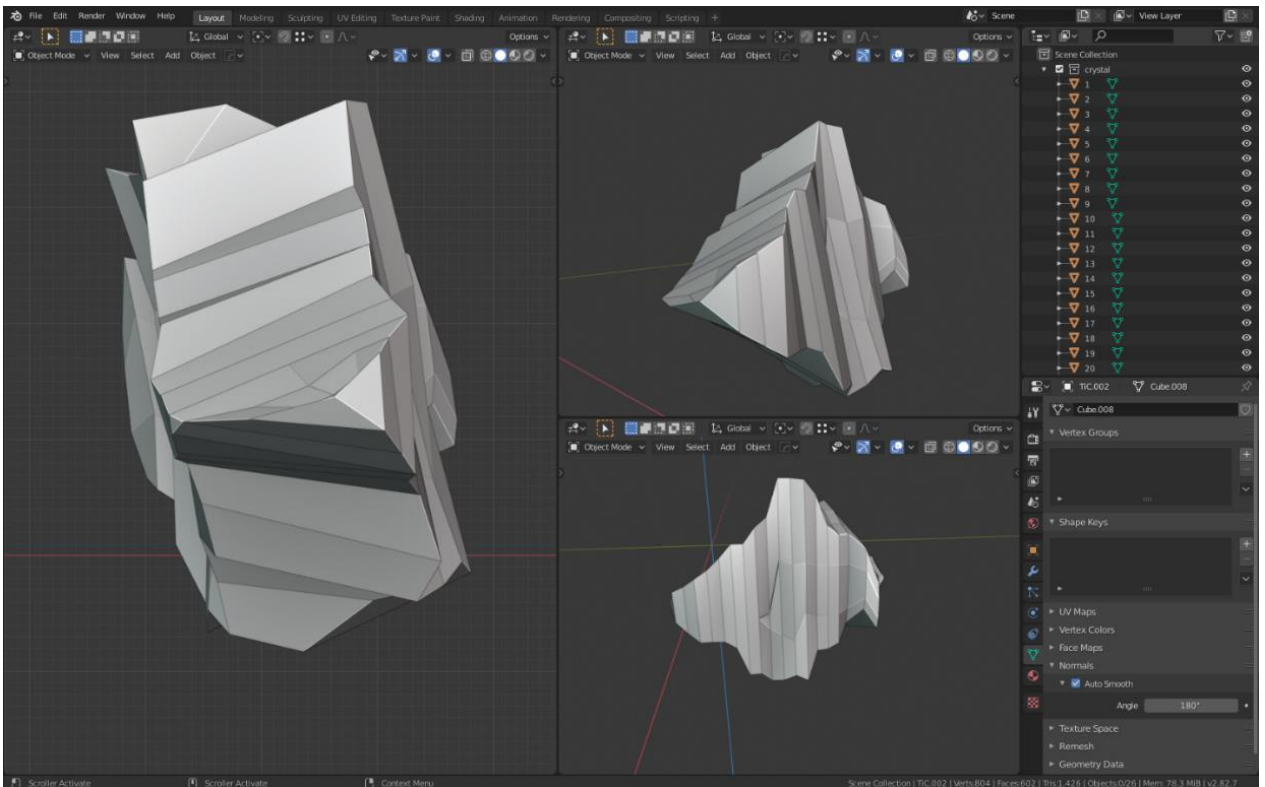


Рисунок 4.27 – 3D-модель 23-секційної частинки, виконаної згідно даних рисунка 4.26

Змодельована внутрішня будова зерна (рисунок 4.28) підтверджує наявність дрібних включень карбиду титану TiC , навколо яких формується основна зміцнююча фаза Mo_2FeV_2 у формі прямокутних призм, що відповідає його тетрагональній кристалічній системі.

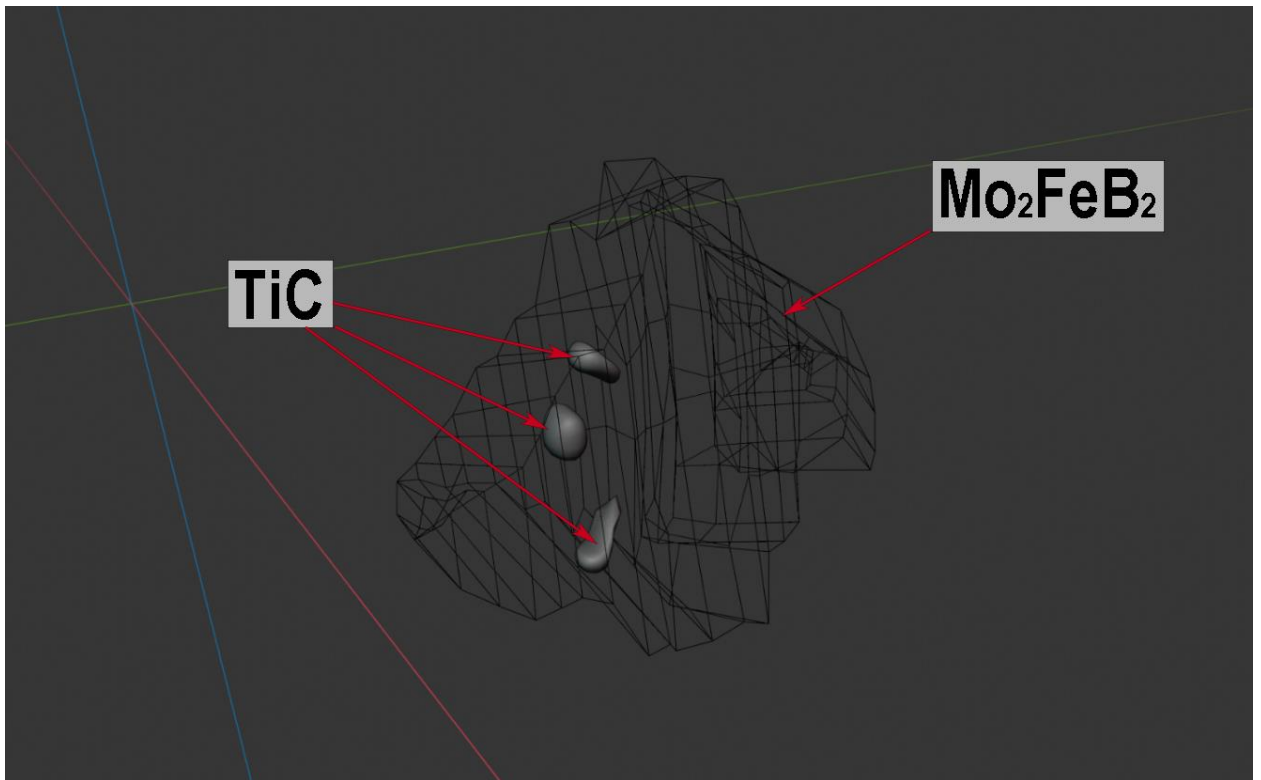


Рисунок 4.28 – Внутрішня будова частинки Mo_2FeB_2 (рисунок 4.27), всередині якої присутні кристали TiC

4.6 Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що марка порошку титану при формуванні покриття шляхом електродугового наплавлення впливає на формування структури у випадку, якщо у вихідній суміші відсутній молібден та не впливає, якщо наплавлення здійснюється електродами, у порошковому наповнювачі яких присутній молібден.

2. Проаналізовано структури дослідних покриттів отриманих наплавленням порошкових електродів з реакційною сумішшю $Me + V_4C$, де Me – суміш чистих порошоків металів Ti та Mo при всіх можливих концентраціях з кроком 10 %.

3. Встановлено, що при застосуванні чистих порошоків металів основна фаза Mo_2FeV_2 формується навколо *in-situ* сформованих частинок карбіду титану TiC , які виступають у ролі модифікаторів, що підтверджено даними дослідження структури, мікрорентгеноспектрального аналізу та змодельованою 3D-частинкою структури.

4. Встановлено, що структура покриття, з оптимальними значеннями розподілу твердих включень, їх розміру та форми, забезпечується при співвідношенні Ti/Mo як 4/6.

5. Встановлено, що застосування реакційної суміші $Me + V + C$ не є доцільним, з позиції формування покриття, фаз та властивостей матеріалу, при наплавленні порошковими електродами.

РОЗДІЛ 5

МЕХАНІЧНІ, ТРИБОТЕХНІЧНІ І ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ ПРОМИСЛОВЕ ЗАСТОСУВАННЯ

5.1 Фізико-механічні властивості

Для зносостійкого наплавлення, основними властивостями, що визначають його експлуатаційну придатність, являються твердість та тріщиностійкість. Твердість можна розглядати як одну із самих важливих механічних характеристик матеріалів, оскільки вона є визначальним чинником протидії зовнішнім факторам при роботі деталей та елементів обладнання. Твердість залежить від характеру розподілу, форми і кількості включень твердих структурних складових, їх мікротвердості, твердості матриці, та твердості матеріалу в цілому, яка, у свою чергу, залежить від міцності міжфазового зв'язку структурних складових.

Стійкість до утворення та поширення тріщини також залежить від вказаних вище чинників, проте, опираючись на матеріалах розділу 1 можна стверджувати, що параметри мікроструктури матеріалу, такі як рівновісність структурних складових та рівномірність їх розподілу, в цілому, більше впливає на тріщиностійкість ніж індивідуальні властивості фаз.

Важливим фактором, що визначає тріщиностійкість наплавлених шарів на основі заліза, є відсутність нерівноважних структур гартування, яка може бути досягнута шляхом зв'язування вуглецю у термодинамічно-стабільні карбідні включення. Окрім того, мікротвердість таких включень, разом із їх формою, розмірами та об'ємним вмістом в матеріалі, визначають зносостійкість матеріалу при різних умовах зношування.

Графік значень твердості дослідних зразків вказано на рисунку 5.1. Як видно з графіка, дослідні зразки, в яких металевою складовою в шихті є тільки Ti (зразок № 81) та тільки Mo (зразок № 91) характеризуються значеннями твердості 47 HRC та 58 HRC відповідно. Низька твердість зразка № 81 пояснюється відсутністю в структурі чітко виражених фаз карбиду титану TiC та відсутність дибориду титану TiB₂, за рахунок використання титану марки

ПТХ. Твердість зразка № 92, в якому металевою складовою в шихті є Ті марки ПТМ, становить 53 одиниць HRC за рахунок наявності в структурі сформованих диборидів титану TiB_2 . При додаванні до титану Мо спостерігається лінійне підвищення твердості (зразок № 84 з твердістю 51 HRC). При вмісті 40 % Мо, твердість зразка № 85 різко підвищується до значення 59 HRC та при вмісті 50 % Мо (зразок №86) – 61 HRC, що корелює з появою в структурі твердих включень фази Mo_2FeB_2 (матеріали розділу 4). Значення твердості зразків № 87-89 знаходяться на співмірному рівні, що є результатом наявності в структурі рівномірно-розподілених твердих включень фази Mo_2FeB_2 , які утворюються навколо *in-situ* сформованих зерен TiC. Найбільша твердість, серед протестованих взірців, зафіксована у № 87 зі значенням 66 одиниць HRC. Пониження твердості дослідного зразка № 91 можна пояснити неоднорідністю структури та нерівномірністю розмірів твердих включень Mo_2FeB_2 , які формуються без модифікаторів у вигляді TiC, оскільки титан в шихті даного електроду відсутній.

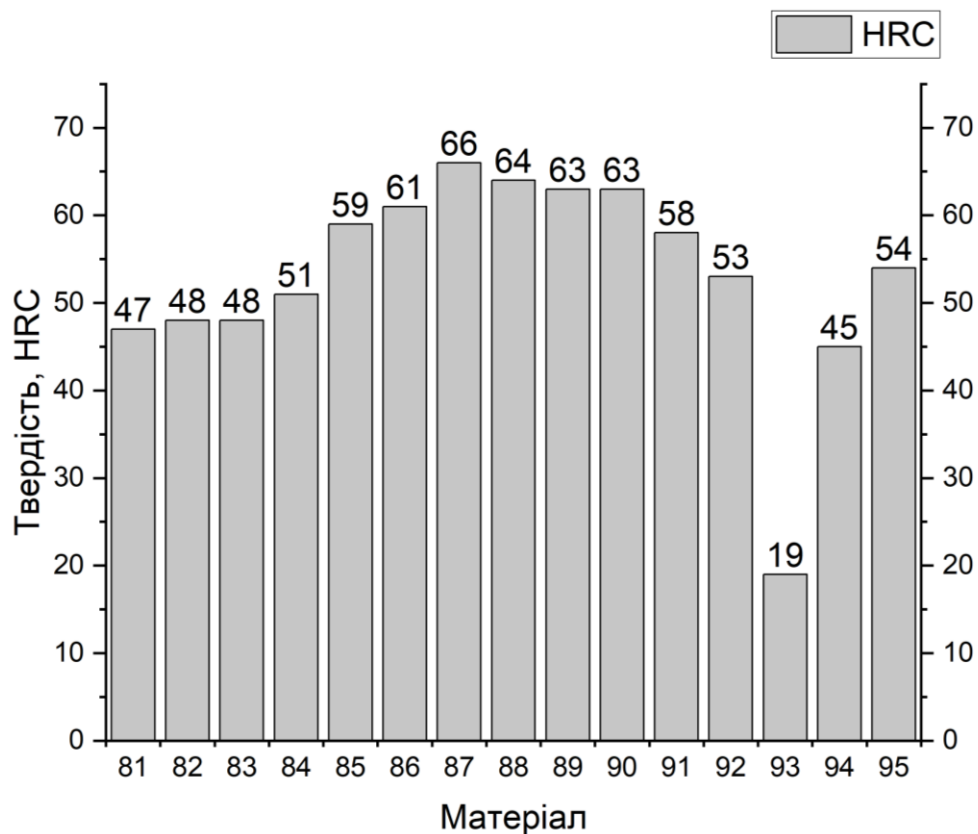


Рисунок 5.1 – Графік визначення твердості розроблених дослідних матеріалів

Вимірювання твердості зразків також проводилось у січеннях, перпендикулярних до площини наплавлення, для визначення зміни твердості залежно від віддалі від зони сплавлення. Твердість визначалась на віддальх 10, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 та 600 мкм від лінії з'єднання матеріалу з основою. Дані ділянки, згідно досліджень проведених в розділі 4, можна умовно розділити на 3 зони, а саме: 10-100 мкм – зона сплавлення; 100-200 мкм – перехідна зона; починаючи з 200 мкм – основна зона наплавленого шару. Результати вимірювання твердості при різній віддалі наведено на рисунку 5.2.

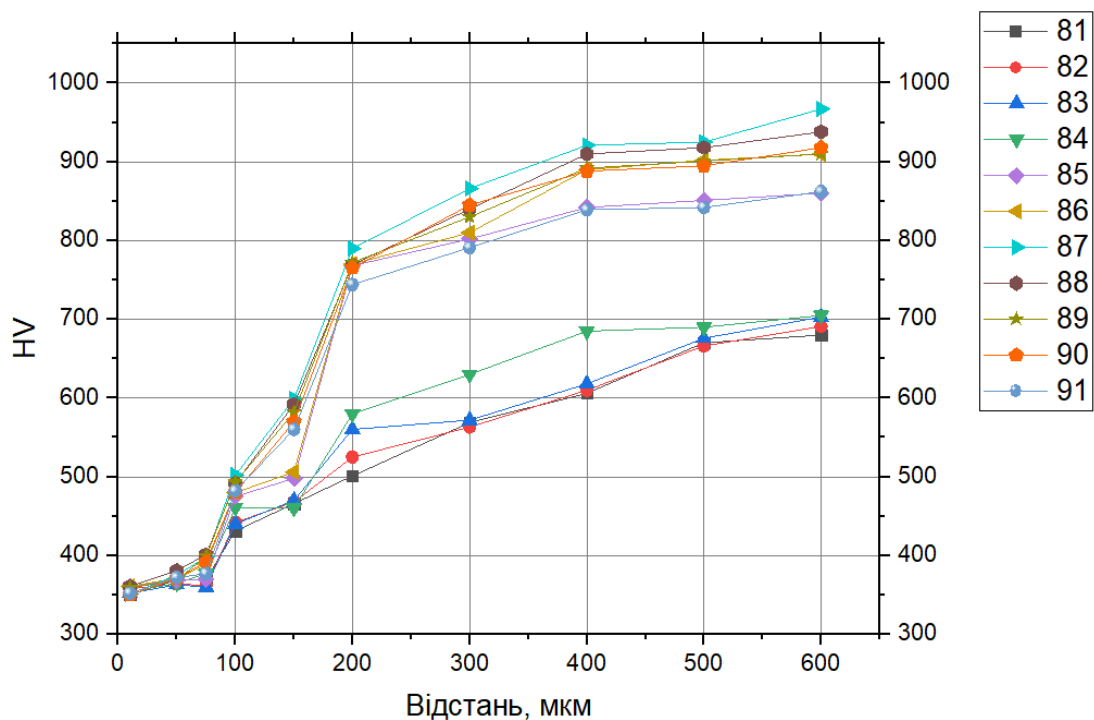


Рисунок 5.2 – Графік твердості дослідних зразків в залежності від відстані

Дані зміни твердості (рисунок 5.2) корелюють із даними вимірювання твердості поверхневого шару, виміряної за методом Роквелла (рисунок 5.1) Матеріал покриття із дослідного електрода № 87 характеризується найвищими значеннями твердості не тільки в зоні основного наплавленого шару, але і в перехідній зоні. Близькими за значеннями твердості є покриття із електродів № 86, № 88 та № 90, що спричинено подібністю структури матеріалів. Нижчою

твердістю характеризуються зразки № 85 та № 91, з приблизно однаковими показниками, але їх твердість в перехідній зоні близька до значень вище розглянутих зразків.

Для матеріалу № 87 проводилось визначення мікротвердості фазових компонентів структури. Знімок структури та значення визначення мікротвердості вказані на рисунку 5.3. Як видно із рисунку, зерна Mo_2FeV_2 характеризуються високим значенням твердості, яке становить 3500-4000 HV. Такі включення розміщені в евтектиці твердістю 1000-1200 HV та в'язкій матриці твердістю 300-400 HV. Така структура та твердість складових структури робить матеріал перспективним для розгляду з позиції зносостійкості та протидії утворенню та поширенню тріщин.

	Мікротвердість, HV	
	Зерна	3500-4000
	Евтектики	1000-1200
	Зв'язки	~300-400

Рисунок 5.3 – Сліди відбитків алмазної піраміди у матриці та в твердому включенні зразка № 87

Визначення тріщиностійкості та склерометричної твердості проводилось для вибраних зразків, серед яких: зразки, в шихтовому наповнювачі яких в якості металу виступав тільки Ti (№81 (Ti – 17,37 at. %, Mo – 0 at. %), тільки Mo (№91 Ti – 0 at. %, Mo – 13,45 at. %), та зразки з найвищими значеннями твердості – №86 (Ti – 8,26 at. %, Mo – 8,26 at. %), №87 (Ti – 6,50 at. %, Mo – 9,76 at. %), № 88 (Ti – 4,94 at. %, Mo – 11,52 at. %) та №89 (Ti – 3,07 at. %, Mo – 12,27 at. %). Порівнюючи значення стійкості до утворення та поширення тріщин (рисунок 5.4), значення тріщиностійкості зразків № 81 та № 91 обернено пропорційні до їх значень твердості. Таким чином при

меншій твердості стійкість до утворення тріщин вища. Така тенденція зберігається і при порівнянні зразків № 86 та № 87. Проте, порівнюючи значення тріщиностійкості зразків № 87 та № 88-89 можна зробити висновок, що матеріал № 87 з вищою твердістю (66 HRC) є більш стійким до тріщин, ніж матеріали з нижчою твердістю № 88 (64 HRC) та № 89 (63 HRC), що може бути результатом збільшення об'ємної кількості евтектичної складової в структурі матеріалу та відповідного зменшення феритної фази, що знижує стійкість до тріщиноутворення. Значення склерометричного визначення твердості (рисунок 5.4), в цілому, корелює зі значеннями твердості, отриманими розглянутими раніше методами, але варто відмітити, що значення твердості зразків № 87 та № 88 практично однакові, що може бути результатом дещо підвищеної крихкості № 88 у порівнянні з № 87.

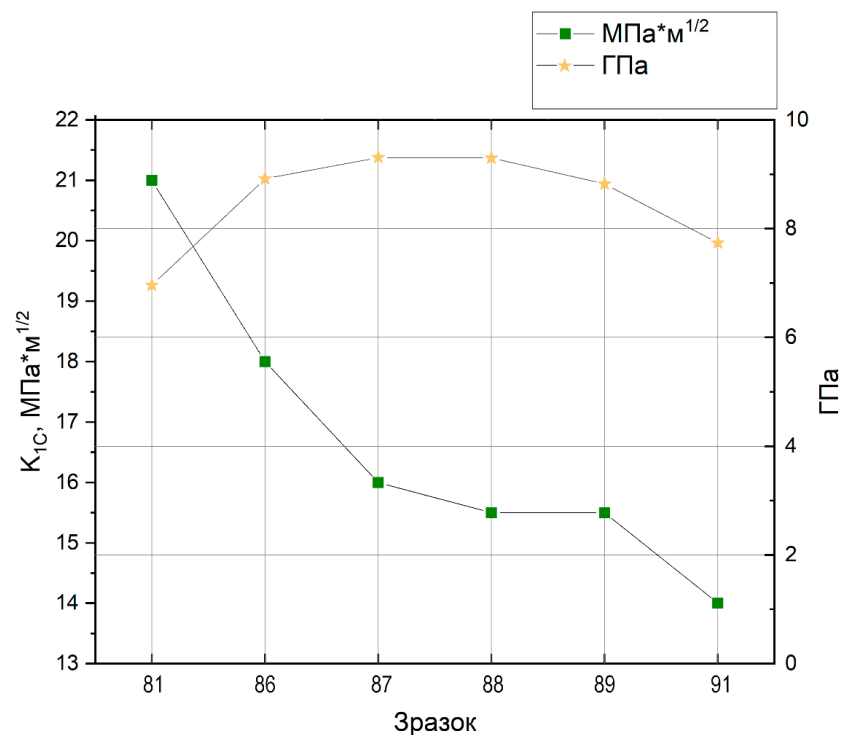


Рисунок 5.4 – Графік значень склерометричної твердості (★) та тріщиностійкості (■)

За отриманими даними при проведенні досліджень фізико-механічних властивостей отриманих покриттів, як найбільш перспективними та такими, що характеризується найбільш корисними комплексами властивостей можна

виділити дослідні електроди групи №86-89. Високі значення механічних властивостей даних електродів забезпечені структурою (матеріали розділу 4), яка, за рахунок розміщення модифікованих TiC твердих включень Mo_2FeB_2 , у в'язкій матриці, характеризується високими значеннями твердості та стійкості до крихкого руйнування.

5.2 Результати триботехнічних випробувань на зносостійкість

Зносостійкість матеріалів при різних умовах тертя являється визначним фактором експлуатаційної цінності наплавлених покриттів. В залежності від галузі, в якій працює спеціальне обладнання (деревообробна, землеобробна та ін.), робочі поверхні, так чи інакше, контактують з абразивними частинками. В основному, абразивну дію на робочі поверхні можливо розділити на наступні види: зношування через контакт із закріпленим абразивом; зношування через газоабразивну дію; зношування через контакт із незакріпленим абразивом; ударно-абразивне зношування. Проте, частіше за все, зношування робочих поверхонь відбувається не за одним конкретним механізмом, а за певною, відсотковою, їх сукупністю. Тому загальну зносостійкість варто розглядати беручи до уваги показники зносостійкості при різних видах зношування. Для порівняння відносної зносостійкості дослідних матеріалів було також обрано серійні електроди промислового вітчизняного та закордонного виробництва, серед яких T-590 (Україна), Lastek 2400 (Бельгія), Hardalloy 155 виробництва McKay® HOBART FILLER METALS (США), електроди Weartrode 60 T та Super 20 виробництва ESAB (Швеція), реліт RDWC 076 (США) та реліт T3 (Україна).

5.2.1 Зносостійкість в умовах тертя по незакріпленому абразиву

Результати визначення зносостійкості, в умовах тертя по незакріпленому абразиву, представлені на рисунку 5.5. Його аналіз показує, що за даних умов випробування, абразивна зносостійкість в цілому достатньо тісно корелює із твердістю покриттів. Разом з цим, зносостійкість покриттів, отриманих із використанням серійних високохромистих

електродних матеріалів є нижчою порівняно із розробленими покриттями (№ 86-88), які містять одночасно високий вміст TiC та Mo_2FeV_2 . Це, ймовірно, зумовлено тим, що мікротвердість останніх (~ 30 ГПа для TiC та $35 - 40$ ГПа для Mo_2FeV_2) значно перевищує мікротвердість карбідів та боридів хрому ($\sim 17 - 20$ ГПа), а їх розташування у структурі є більш сприятливим, оскільки відповідає матрично-армованій структурі характерній для композитів та вольфрамових твердих сплавів.

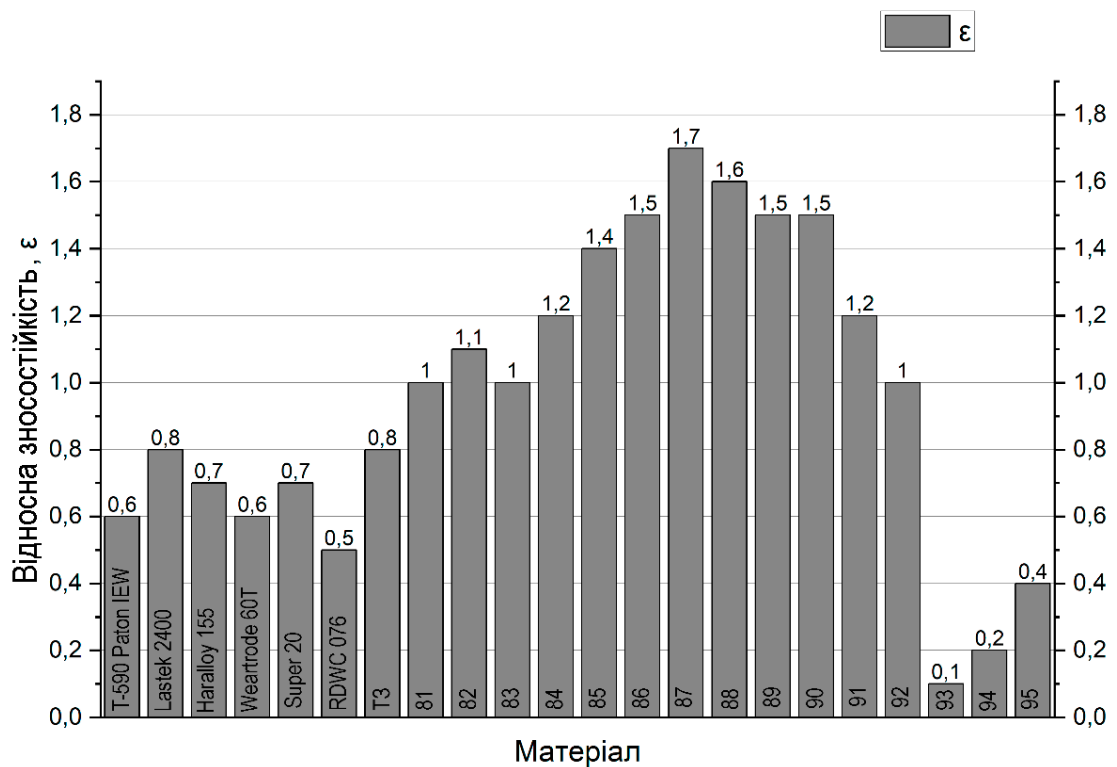
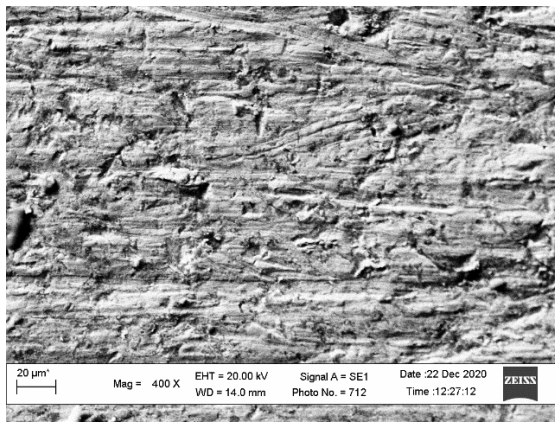
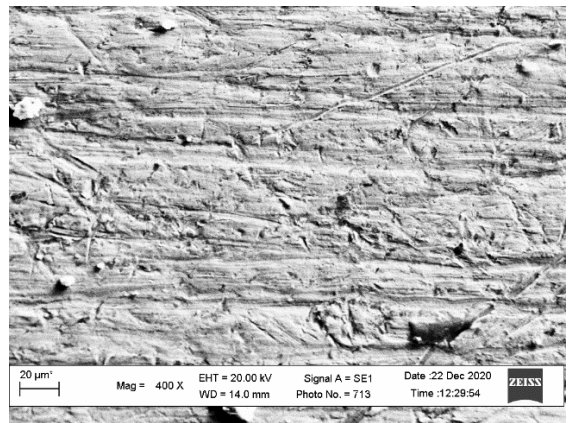


Рисунок 5.5 – Порівняльна діаграма зносостійкості покриттів дослідних та серійних електродів в умовах тертя по незакріпленому абразиву

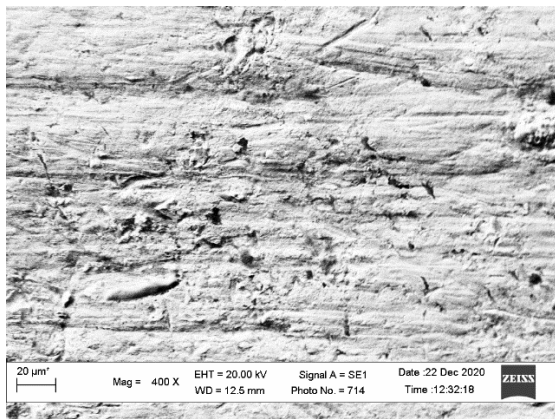
При збільшенні вмісту молібдену твердість дослідних зразків підвищується до максимального значення зносостійкості зразка № 87 при співвідношенні Ti:Mo 4:6, після чого спостерігається зниження стійкості в умовах абразивної дії. Рельєфи зношених поверхонь вказані на рисунку 5.6.



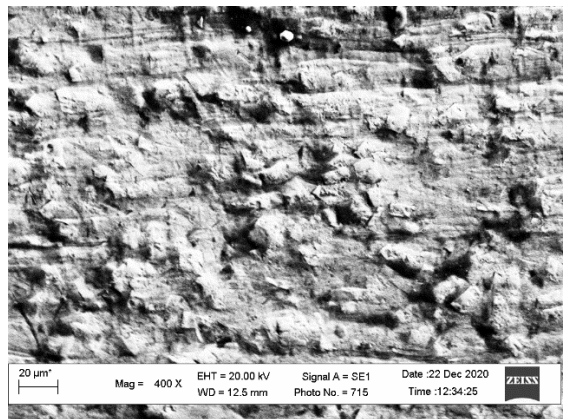
а)



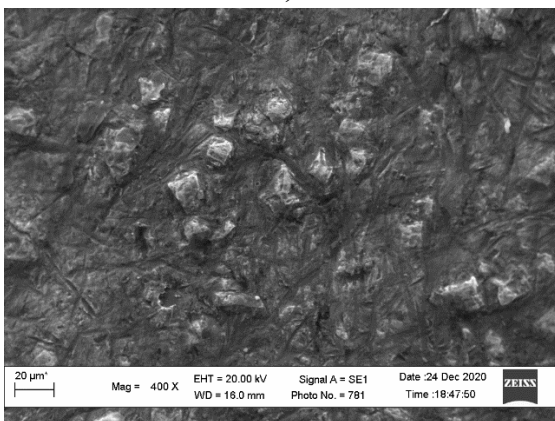
б)



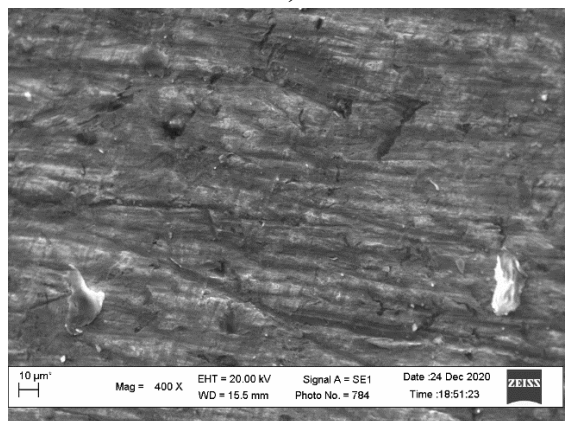
в)



г)



д)



е)

Рисунок 5.6 – Рельєфи поверхні тертя зразків: № 81 (а), № 83 (б), № 86 (в), № 88 (г), № 91 (д) та № 95 (е)

Як видно із рисунка 5.6, а рельєф зношеної поверхні при дії незакріпленого абразиву у зразка № 81 свідчить про те, що зношування відбувається за декількома механізмами. На поверхні чітко видно подряпини, що виникають при проникненні абразивної частинки, з наступним її рухом, в матеріалі. Результатом такої дії є пластична деформація в зоні різання та

відділення матеріалу у вигляді стружки, в залежності від кута, при якому абразивна частинка проникає в матеріал. Також в рельєфі помітні концентровані лунки відносно правильної форми, що може бути результатом виривання/видалення твердого включення матеріалу при дії абразиву, коли тверде включення виступає з матриці і не достатньо міцно зв'язано з нею, або ж матриця недостатньо тверда для утримання включення. Концентровані лунки більшого розміру, видовжені в одному напрямку являються результатом виривання об'єму матеріалу абразивною частинкою. Подібний характер зношування спостерігається в зразках № 82-84, при тому, що механізм виривання помітно менше проявляє себе із збільшенням вмісту Mn в матеріалі. На рельєфі зразка № 83 (рисунок 5.6, б) помітні подряпини різної довжини та глибини, проте кількість лунок (як дрібного розміру так і великого) значно менша у порівнянні з зразком № 81. Перехідний характер зношування спостерігається у зразках № 85-86 (рисунок 5.6, в) при якому довжина і глибина подряпин значно менші у порівнянні з рельєфом зношування попередніх зразків. Значно підвищена твердість зразків № 85-86 проявляється у тому, що матриця чинить більший опір дії абразивної частинки, а тверді включення в матеріалі служать бар'єрами для проникнення абразивних частинок. Про це свідчить підвищена зносостійкість зразків № 85-86 (рисунок 5.5). Найвища зносостійкість спостерігається у зразків № 87-88 (рисунок 5.5), а фотографії їх рельєфу зношування свідчать про те, що при процесі зношування відбуваються механізми відмінні від механізмів, розглядуваних вище. Сліди подряпин (рисунок 5.6, г) одиничні, а їх глибина незначна, що свідчить про те, що зношування відбувається не за рахунок відділення матеріалу у вигляді стружки чи виривання частин матеріалу, а за рахунок тертя абразиву об матеріал і стирання поверхні. Крім того, на знімку чітко видно тверді включення в матриці, що є результатом того, що в даному випадку твердість включень підвищена, а їх зв'язок з матрицею міцніший ніж у попередніх випадках. З подальшим збільшенням вмісту Mn в матеріалі твердість та зносостійкість зменшується. Рельєф зразка № 91 (рисунок 5.6, д)

все ще свідчить про міцний зв'язок твердих включень в матриці та їх підвищену твердість, проте помітні подряпини, розміри та форма яких вказують на те, що абразивна частинка проникає в матеріал і здійснює процес різання «оминаючи» тверді включення в матриці. Зношування зразків № 93-95 достатньо інтенсивне, що є результатом не достатньо повного проходження структуроутворюючих процесів, та у мінімальному вмісті фазових твердих включень в структурі матеріалів. Рельєф зразка № 95 (рисунок 5.6, е) характеризується наявністю глибоких, довгих, широких подряпин та лунок.

5.2.2 Зносостійкість в умовах газоабразивного зношування

Порівняльна діаграма зносостійкості, в умовах газоабразивного зношування при куті атаки 60° та швидкості руху абразивних частинок 76 м/с представлений на рисунку 5.7.

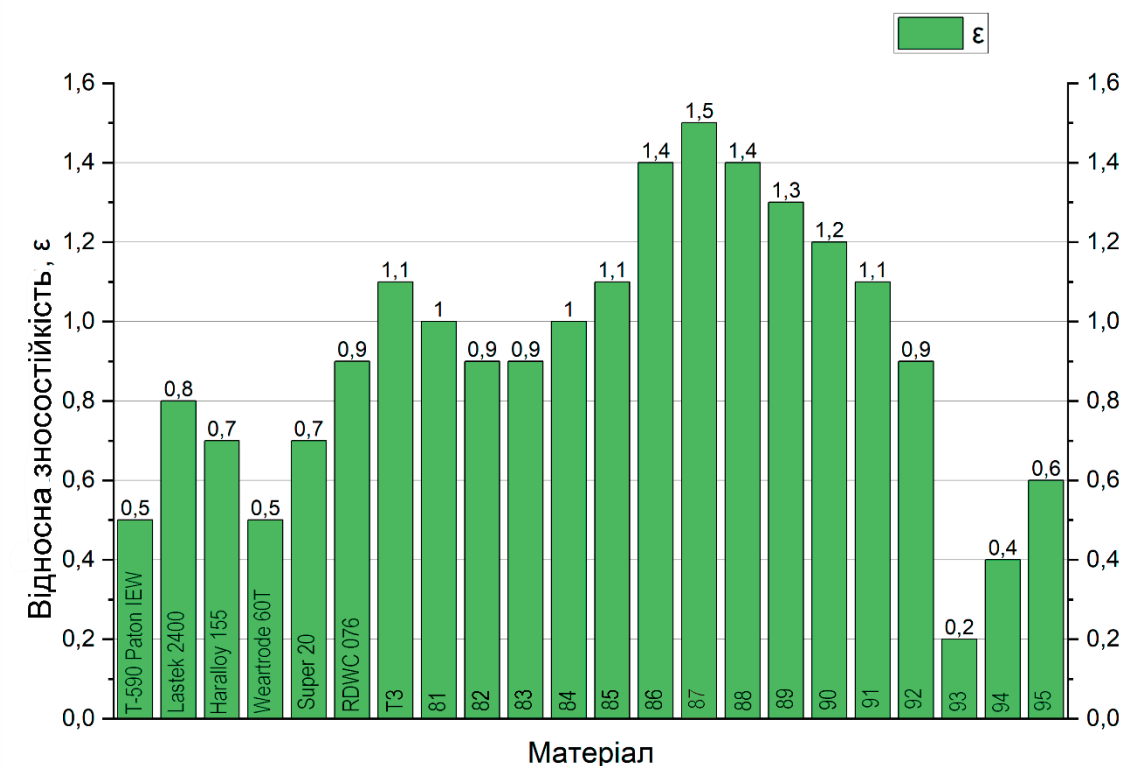


Рисунок 5.7 – Порівняльна діаграма зносостійкості покриттів дослідних та серійних електродів в умовах газоабразивного зношування

Значення стійкості до ерозійного зношування при куті атаки абразивних частинок 60° є найбільш близькими для імітації умов роботи деревообробного обладнання та обладнання для виготовлення/обробки абразивомістких мас,

оскільки в таких умовах роботи пряма дія абразиву (90°) спостерігається значно рідше ніж дія при кутах $45^\circ - 60^\circ$, а випробовування при менших кутах атаки абразивом (30°) більш доцільне для пластичних матеріалів [172]. Отримані дані, в основному, корелюють із значеннями зносостійкості в умовах тертя по незакріпленому абразиву. Таким чином, дане визначення зносостійкості підтверджує не тільки найвищу зносостійкість дослідного матеріалу № 87 із співвідношенням $Ti:Mo$ 4:6, але і високу міцність зв'язків твердих включень фази Mo_2FeB_2 із матрицею матеріалу. Під час ерозійного зношування відбувається зношування феритної матриці та евтектики матеріалу, при чому, тверді включення виступають у ролі бар'єрів, що протидіють потраплянню абразивних частинок, захищаючи матеріал позаду зерен. Тобто, матеріал, в якому розміщені частинки Mo_2FeB_2 поступово зношується мікрорізнанням, але за рахунок захищеної ділянки і міцного зв'язку, тверді включення залишаються з'єднаними з основним матеріалом достатньо довго, не видаляючись з покриття, отже сприяють високому значенню зносостійкості при такому виді зношування.

5.2.3 Зносостійкість в умовах тертя закріпленим абразивом

Порівняльний графік зносостійкості в умовах тертя по закріпленому абразиву представлений на рисунку 5.8.

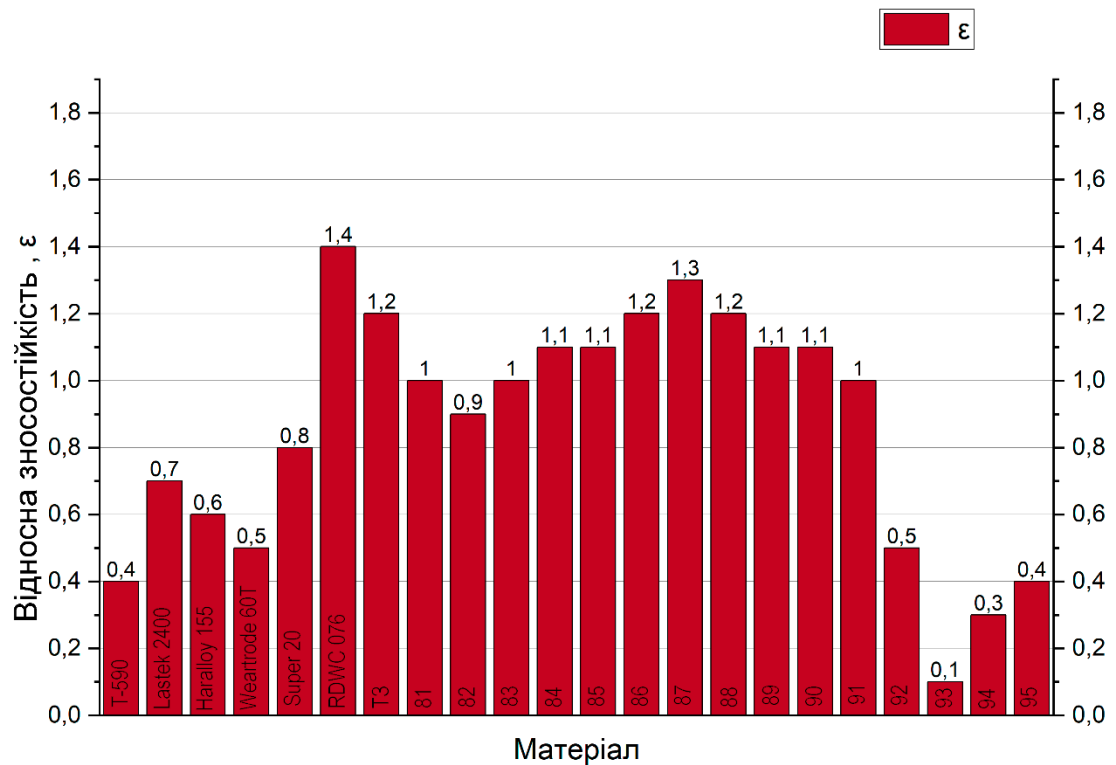


Рисунок 5.8 – Порівняльна діаграма зносостійкості покриттів дослідних та серійних електродів в умовах тертя по закріпленому абразиву

Найвищим значенням зносостійкості в умовах тертя по закріпленому абразиву відзначається реліт RDWC 076, також високе значення зносостійкості спостерігається в реліті T3. Така стійкість є результатом особливостей характеру зношування при дії закріплених частинок абразиву. На відміну від незакріплених частинок, закріплені абразивні частинки завжди контактують з поверхнею досліджуваного матеріалу під сталим кутом і однією площиною. Таким чином має при даному виді зношування визначним показником для зносостійкості є максимальна твердість досліджуваного матеріалу і, оскільки, в структурі реліту знаходиться велика кількість крупних твердих карбідів вольфраму, зносостійкість такого матеріалу, при даному виді зношування є найвищою серед розглянутих матеріалів. Оскільки розмір включень у розроблених матеріалів менший, у порівнянні з включеннями в реліті, абразивні частинки більше контактують з площею зв'язки та евтектики. Однак, висока твердість включень Mo_2FeV_2 забезпечує їх достатню стійкість матеріалу проти дії закріпленого абразиву. Зносостійкість матеріалів № 86 та

№ 88 ідентичні значенню реліту ТЗ, в той час як матеріалу № 87 – вища значення зносостійкості реліту ТЗ і дещо нижча зносостійкості реліту RDWC 076.

5.2.4 Зносостійкість в умовах ударно-абразивного зношування

Порівняльний графік зносостійкості в умовах ударно-абразивного зношування представлений на рисунку 5.9. При визначенні зносостійкості в умовах ударно-абразивної дії зношування матеріалу відбувається, в першу чергу, за рахунок крихкого руйнування матеріалу. Інтенсифікація зношування відбувається за рахунок абразивної дії частинок, які під час ударного навантаження, проникають в матеріал і сприяють як інтенсивному абразивному зношуванню, так і додатковому утворенню та розвитку тріщин. В даному випадку досліджень, зносостійкість визначалась та порівнювалась тільки за рахунок втрати маси матеріалу, при чому не визначались зміна геометрії внаслідок пластичної деформації та утворення тріщин в матеріалі. З графіка видно, що стійкість при даному виді зношування обернено пропорційна твердості матеріалу та стійкості при інших видах зношування. Найвища зносостійкість спостерігається в матеріалі № 93, яка забезпечується за рахунок низької твердості і відсутності в структурі сформованих твердих фаз, при чому під час ударного навантаження відбувається тільки пластична деформація. Зносостійкість дослідних матеріалів, починаючи із зразка № 83, зменшується при збільшенні молібдену, та відповідному збільшенні твердості до зразка № 87 з максимальною стійкістю серед розроблених дослідних матеріалів. Подальше зниження стійкості є наслідком зниження кількості феритної фази в структурі матеріалів та присутність деякої кількості цементиту (зразки № 90-91). Проте в цілому, матеріали, отримані з використанням реакційної суміші чистих порошків металів Ті і Мо та карбиду бору B_4C , характеризуються вищими значеннями зносостійкості у порівнянні з серійними матеріалами, основаними на системі з вмістом Cr і вищими значеннями у порівнянні з релітом.

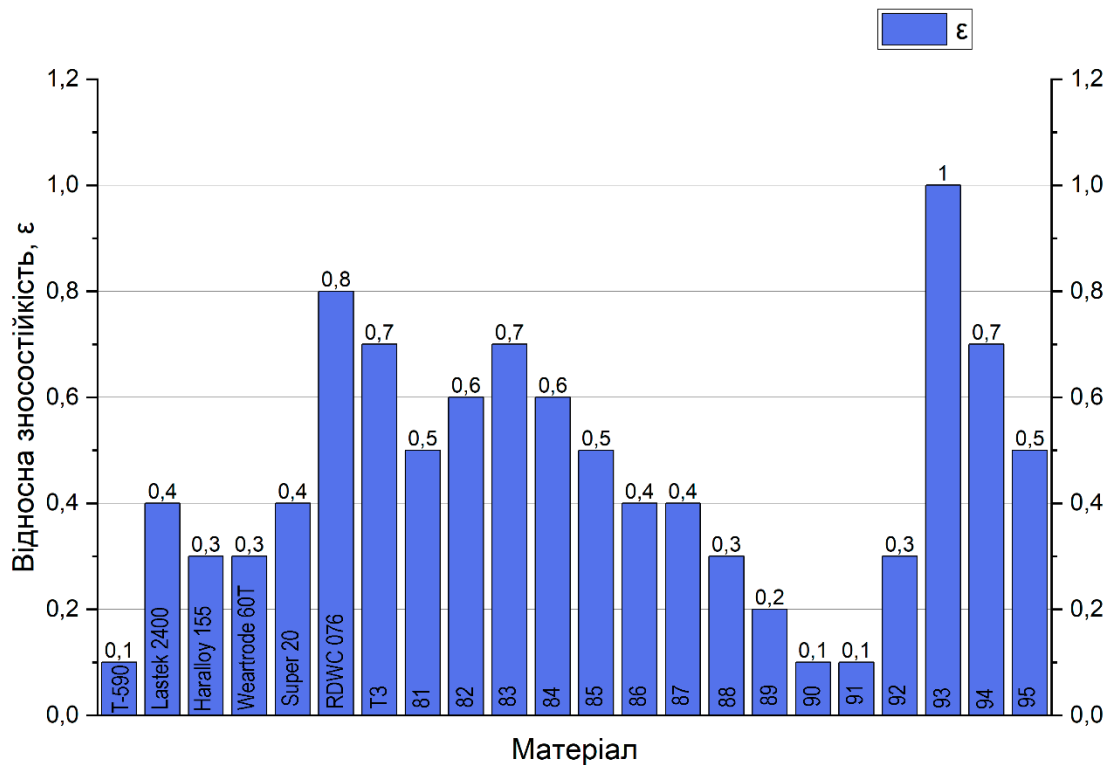


Рисунок 5.9 – Порівняльна діаграма зносостійкості покриттів дослідних та серійних електродів в умовах ударно-абразивного зношування

Таким чином, матеріали № 86-88 характеризуються не тільки найвищою стійкістю в умовах тертя по незакріпленому абразиву і газоабразивного зношування, але і високими значеннями стійкості при терті по закріпленому абразиву, на рівні дороговартісного реліту, та більшою стійкістю в умовах ударно-абразивного зношування ніж досліджені високохромисті серійні електроди.

5.3 Технологічні особливості отримання покриття

Серед технологічних особливостей і особливостей отримання зносостійкого покриття шляхом наплавлення порошковими електродами слід розглядати: стабільність горіння дуги, розтікання металу в процесі наплавлення, зв'язок наплавленого шару з основою, відсутність залипань електрода з основою при контакті, можливість виконання наплавлення в декілька шарів, наявність поверхневих і (або) об'ємних дефектів в покритті та деякі інші.

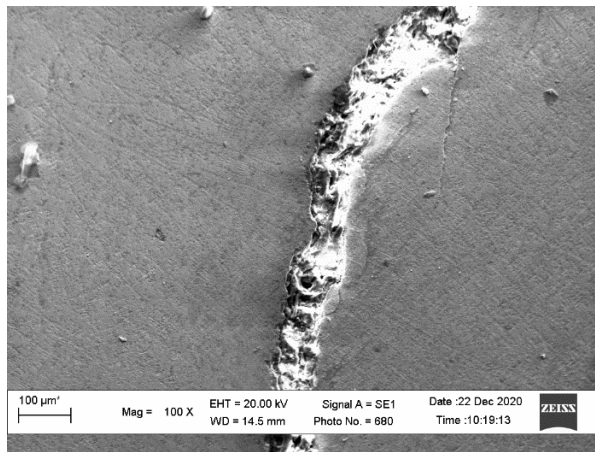
Вказані вище особливості не тільки являються важливими при оцінці якості покриття, але і можуть обмежувати області застосування, а відповідно – визначати універсальність покриття. Наприклад, електроди які можна застосовувати для наплавлення в декілька шарів можна розглядати як такі, які підходять для відновлення геометрії поверхонь; електроди, використання яких не забезпечує надійного міцного з'єднання шарів при наплавлення в декілька шарів не доцільно використовувати для відновлення геометричних параметрів деталей (робочих поверхонь), в яких геометричний параметр (наприклад висота) є більшою ніж висота одного наплавленого шару. Недостатнє розтікання матеріалу в процесі наплавлення може стати на заваді або значно ускладнити відновлення поверхонь зі складною геометрією. Наявність в поверхневому шарі пор, раковин, тріщин може стати перешкодою доцільності використання матеріалу при певних умовах зношування.

Для відносного порівняння технологічних властивостей в процесі наплавлення, як еталон, було обрано покриті електроди з рутиловим покриттям марки E10-UM-60-GRZ, діаметром 3,2 мм, виробництва UTP Maintenase (Німеччина), для яких був обраний комплексний показник – бал наплавлення зі значенням «10». Дослідні взірці, по якості покриття та інших технологічних параметрах порівнювались відносно такого електрода. Порівняльний аналіз технологічних особливостей дослідних зразків вказано в таблиці 5.1.

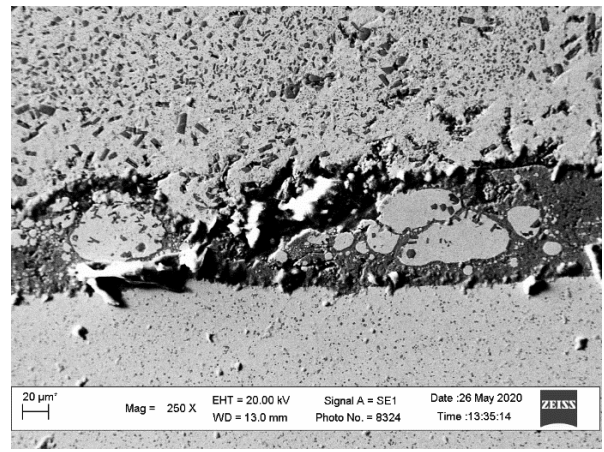
Таблиця 5.1 – Порівняльний аналіз технологічних особливостей отримання покриття методом наплавлення розробленими електродами

Номер дослідного зразка	Бал наплавлення	Коментарі до технологічних показників
81	3	Погана стабільність дуги, мінімальне розтікання матеріалу, наплавлення відбувається "кусками", помітне залипання електрода, наявні незначні пори, наплавлення у два шари характеризується слабким зв'язком між ними (рисунок 5.10, а)

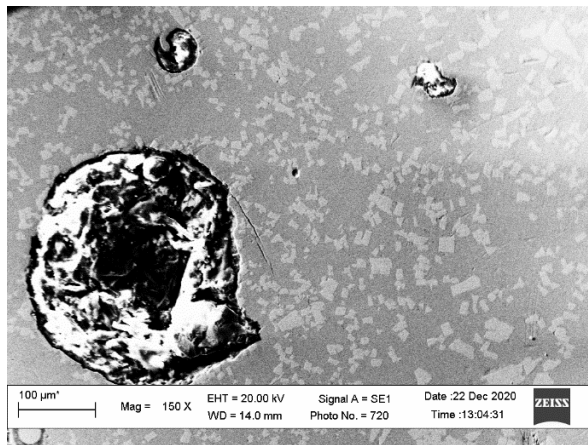
811	4	Дуга горить стабільніше, залипання електрода відсутнє. Поганий зв'язок з основою (рисунок 5.10, б)
82	3	Те саме, що у 81
83	5	Залипання менше, горіння дуги більш стабільне у порівнянні з попередніми зразками, розтікання матеріалу більше у порівнянні з попередніми зразками, але все ще залишається низьким, можливість виконання наплавлення у два та більше шарів
84	5,5	Те саме, що у 83, але зв'язок наплавленого матеріалу з основою кращий ніж у випадку зразка 83
85	6	Технологічні показники дещо вищі у порівнянні з зразками 83-84,
86	6,5	Незначне підвищення технологічних показників у порівнянні зі зразком 85
87	7,5	Хороше розтікання матеріалу, зв'язок матеріалу з основою, відсутність поверхневих та об'ємних дефектів
88	7,5	Те саме, що у випадку зразка 87
89	7	Технологічні показники подібні до зразків 87-88, проте спостерігається наявність пор та раковин (рисунок 5.10, в)
90	6	Технологічні показники дещо нижчі у порівнянні зі зразками 87-89, спостерігається наявність більшої кількості пор
91	6	Те саме, що у випадку зразка 90, проте кількість пор більша та матеріал характеризується наявністю тріщин у наплавленому шарі та у зоні сплавлення (рисунок 5.10, г)
92	6	Технологічні показники можна охарактеризувати як дещо гірші зразка 86
93	3-6	Запалювання дуги ускладнене за рахунок залипання електрода до матеріалу основи. Під час наплавлення значення текучості та перенесення металу досить високі
94	5	Горіння дуги не стабільне, що ускладнює виконання безперервного наплавлення
95	7	Технологічні показники високі



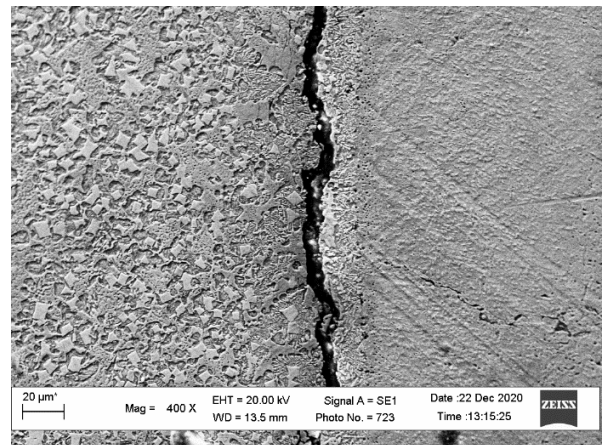
а)



б)



в)



г)

Рисунок 5.10 – Дефекти в матеріалах: зразок № 81 (а), зразок № 811 (б), зразок № 89 (в) та зразок 91 (г)

5.4 Розрахунок та експериментальне визначення термічного циклу при наплавленні порошковими електродами системи легування Fe-Ti-Mo-B-C

Як було показано у розділі 2, процес нанесення зносостійких покриттів можна наближено представити у вигляді схеми наплавлення валика близько від краю масивної плити. Враховуючи рівняння для рухомого джерела на поверхні напівнескінченного тіла припустимо, що процес теплонасичення закінчився і від дії рухомого джерела теплоти розміри нагрітої області та температури точок в ній стабілізувались. Внаслідок цього, навколо джерела теплоти формується температурне поле постійних параметрів, яке

переміщується разом з джерелом. При цьому настає усталений або граничний стан поширення тепла в тілі, при якому віддача тепла в навколишнє середовище зрівнюється за величиною з притоком тепла від дії джерела. В такому стані температурне поле, що рухається разом з системою координат (x, y, z) , буде незмінним і називається квазістаціонарним, рівняння для визначення температури у будь якій точці А із урахуванням дії фіктивного джерела набуде вигляду:

$$T(x, y, z, \infty) = \frac{q}{2 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \exp\left(-\frac{v \cdot x}{2 \cdot a}\right) \cdot \left[\left(\frac{1}{R_1} \cdot \exp\left(-\frac{v \cdot R_1}{2a}\right) \right) + \left(\frac{1}{R_2} \cdot \exp\left(-\frac{v \cdot R_2}{2a}\right) \right) \right], \quad (5.1)$$

де q – ефективна теплова потужність Дж ($q = IU$); λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/м °С; $R_1 = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, $R_2 = \sqrt{x^2 + (2l - y)^2 + z^2}$; v – швидкість наплавлення, м/год; l – відстань від краю тіла; a – коефіцієнт температуропровідності, м²/с.

$$a = \frac{\lambda}{c\rho}, \quad (5.2)$$

де c – питома теплоємність, Дж/г·К; ρ – густина, г/см³. Питома теплоємність може бути виражена через енергію Гіббса багатокомпонентної системи як:

$$c = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}. \quad (5.3)$$

Для електродного матеріалу № 87, склад якого в ат. % становить: Fe – 56.65; В – 21.66; Ti – 7.26; Mo – 9; С – 5.43, відповідно до розрахованих у процесі визначення рівноважного фазового складу (розділ 3) температурних залежностей для вільної енергії багатокомпонентної системи, розрахована температурна залежність питомої теплоємності показана на рисунку 5.11.

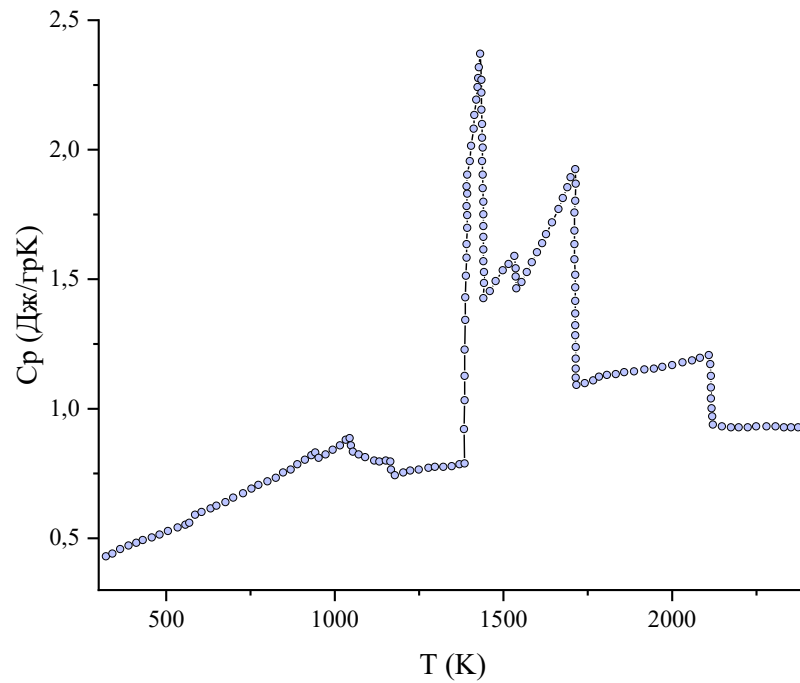


Рисунок 5.11 – Температурна залежність питомої теплоємності для електродного матеріалу № 87

Для розрахунку температурних залежностей теплопровідності та густини було проведено розрахунок із використанням програми JMatPro. Результати наведено на рисунках 5.12 та 5.13.

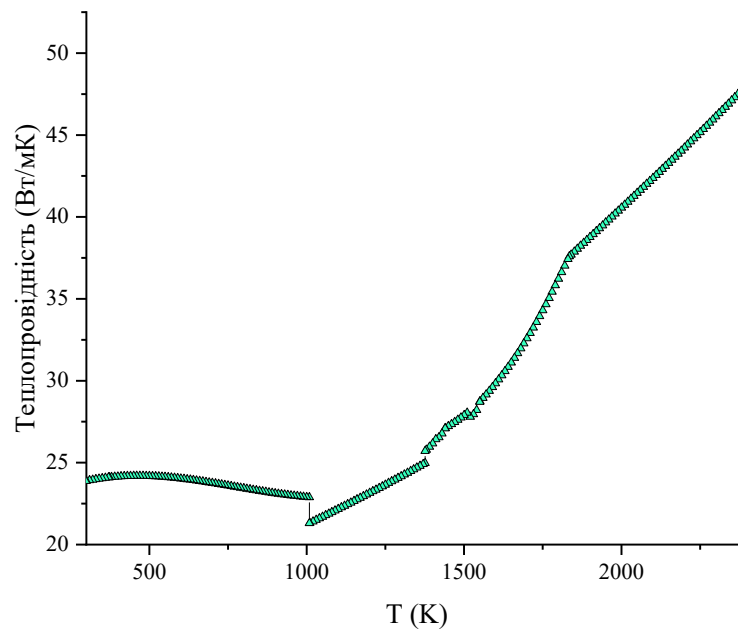


Рисунок 5.12 – Температурна залежність теплопровідності для електродного матеріалу № 87

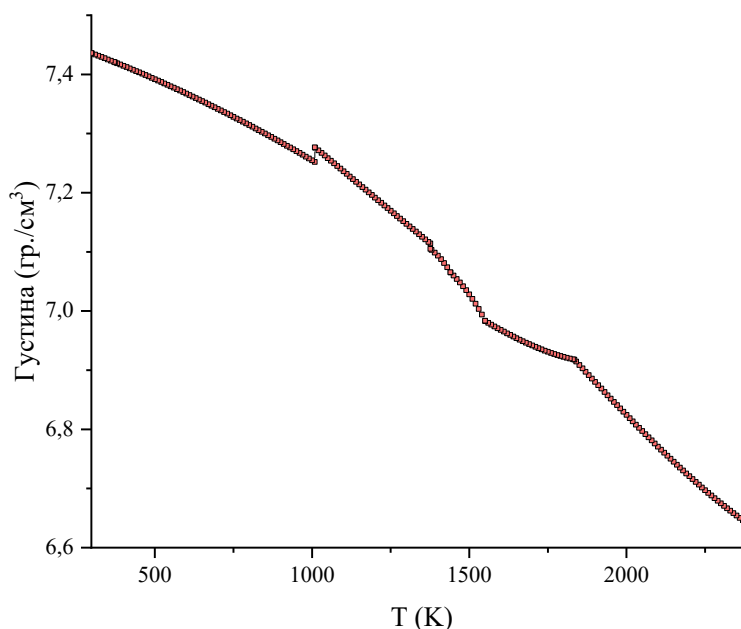


Рисунок 5.13 – Температурна залежність густини для електродного матеріалу №87

Аналіз отриманих температурних залежностей теплофізичних характеристик показує, що при нагріванні до температури ~ 1000 К відбувається практично лінійне зростання теплоємності та зниження густини. При цьому значення теплопровідності описуються кривою із слабковираженим максимумом при ~ 500 К. Безпосередньо при температурі 1000 К проходить стрибкоподібна зміна усіх характеристик, яка викликана евтектоїдним перетворенням: теплоємність та густина зростають, а теплопровідність знижується. Подальше підвищення температури від 1000 К до температури появи рідкої фази (евтектичного перетворення) ~ 1400 К супроводжується зростанням теплопровідності та зниженням густини за залежностями близькими до лінійних, а значення теплопровідності знаходяться на рівні $0,75$ Дж/гр \times К. При температурах вище 1400 К відбуваються інваріантні перетворення які є причиною серії піків на кривій питомої теплоємності, в той час як залежності теплопровідності та густини демонструють плавне збільшення та зниження, відповідно.

Для розрахунку коефіцієнту температуропровідності було вибрано середні значення усіх розрахованих теплофізичних характеристик із діапазону

температур 300 – 2400 К: $\lambda = 30.09$, Вт/м °С; $c = 1.23$, Дж/г·К; $\rho = 7.08$, г/см³. Потужність дуги становила $q = 3200$ Дж, а швидкість наплавлення 0,15 см/с.

Експериментальна перевірка теоретичних розрахунків проводилась шляхом порівняння значень термічного циклу, розрахованого із використанням рівняння 5.1 при заміні змінної x на $-vt$, де τ – час та значень виміряних із використанням термопар засвердлених у сталеву пластину, на яку проводилось наплавлення на відстані 0,5 см від наплавленого шару (рисунок 5.14)

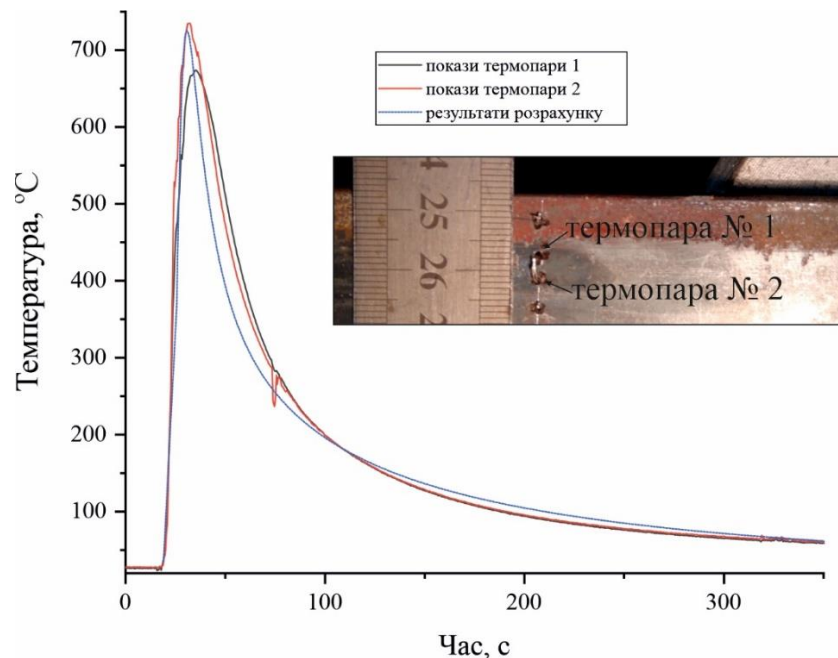


Рисунок 5.14 – Температурна залежність густини для електродного матеріалу № 87

Порівняння розрахованих та експериментальних значень термічного циклу (рис. 5.14) показує, що вони знаходяться у хорошій відповідності. Це дає підстави для розширення розрахункового діапазону до значень, які відповідають геометрії різних робочих тіл. Відповідно до цього було проведено розрахунок та побудову ізотерм у площинах XOZ та XOY (рисунок 5.15).

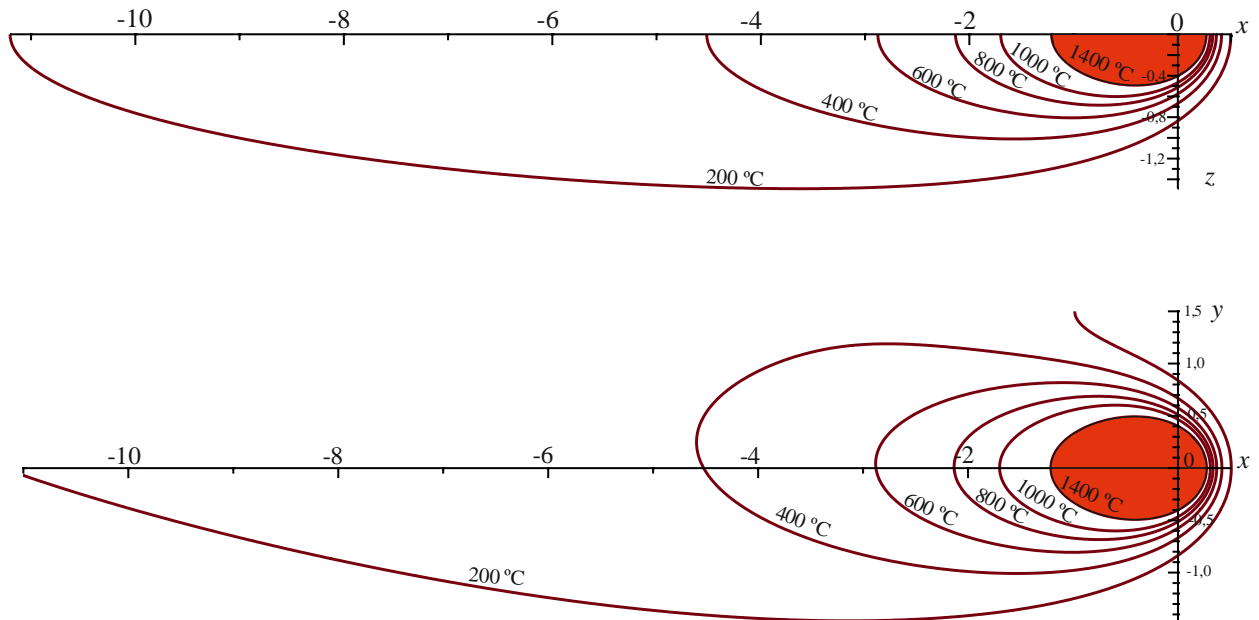


Рисунок 5.15 – Ізотерми для квазістанціонарного температурного поля у площинах XOY та XOZ , розраховані для умов наплавлення електродним матеріалом системи Fe-Ti-Mo-B-C (№ 87)

Аналіз побудованих ізотерм із урахуванням температурних залежностей зміни фазового складу покриттів системи Fe-Ti-Mo-B-C показує, що ширина зони проплавлення становить $\sim 1,0$ см, а глибина $\sim 0,5$ см. Така геометрія зони проплавлення знаходиться у відповідності із отриманими експериментальними даними та дозволяє ефективно проводити зміцнення широкого спектру робочих поверхонь, що працюють за умов інтенсивного абразивного зношування, зокрема шнеків для виготовлення будівельної конструкційної кераміки, інструментів для деревообробки та ін.

5.5 Промислове впровадження розроблених електродних матеріалів

З огляду на дослідження структури проведені в розділі 4, сукупності оптимальних фізико-механічних характеристик та, комплексно, найвищих показників зносостійкості при різних умовах зношування, для впровадження дослідного матеріалу було обрано та виготовлено електроди, що за хімічним складом відповідають дослідним електродам № 87, з хімічним складом, ат. %: 6,50 Ti, 8,76 Mo, 21,66 B, 5,43 C та 56,95 Fe. Окрім цього, електроди № 87

характеризуються найкращими технологічними показниками (серед розроблених електродних матеріалів).

5.5.1 Відновлення та зміцнення робочої поверхні ножів для зняття кори

Ножі для знімання кори є важливим елементом обладнання, що являє собою надзвичайно важливу, одну із перших стадій обробки та виготовлення продукції у деревообробній галузі. Умови, при яких працюють такі ножі можна розглядати з позиції сукупності багатьох видів зношування. При дослідженні таких умов слід враховувати породу деревини, її твердість, показники її вологості, температуру повітря та деревини, швидкість знімання кори та багато іншого. Зусилля притискання ножа до поверхні колоди становить 760-1000 Н для свіжої/вологої деревини і 1250-1750 Н для промерзлої/сухої. Абразивний матеріал попадає не тільки у вигляді закріплених частинок на поверхні кори, а і в клітинах та структурі самої деревини [6]. Частіше за все, такий абразив складається із частинок мінералів – кварцу, корунду, оксидів, сполук алюмінію (глинозем 15-19 ГПа), кремнезем (9-11 ГПа), твердість яких перевищує твердість робочих поверхонь ножів. Разом із підвищеними швидкостями різання (175-350 об/хв в роторних корознімачах) і температурою (200-300 °С) відбувається підвищене абразивне та теплове зношування, що може призвести до передчасного руйнування інструменту. Абразивне зношування проявляється у вигляді інтенсивного пошкодження поверхні при терті ковзання твердих включень, що відбувається за рахунок дряпання та мікрорізання. Подряпини являють собою чітко орієновані по напрямку руху заглибини невеликої глибини. Мікроскопічне вивчення цих подряпин показує пологість їх країв, що пояснюється подальшим абразивним зношуванням більш дрібним абразивом та руйнуванням поверхні за рахунок інших видів зношування [65]. Теплове зношування представляє інтенсивне руйнування поверхні при терті об деревину, внаслідок нагрівання до високих температур. У результаті такого термоцилювання відбуваються певні структурні перетворення, формуються внутрішні напруження, які призводять до втрати механічної міцності

поверхневих шарів, появи сітки тріщин та інтенсивного руйнування поверхні тертя. Окрім цього, умови роботи, в деякій мірі, можна прирівнювати до агресивних, оскільки кислоти, спирти та смоли, які присутні в деревині, спричиняють значну хімічну дію, співмірну з механічною. При роботі ножів відбувається не тільки зняття кори, але і зрізання залишків гілок (сучок), що, при підвищеній швидкості та наявності в зоні контакту абразиву, можна розглядати як ударну дію.

Для апробації дослідних електродів № 87 в реальних умовах роботи проводилось відновлення ножів-корознімачів (рисунок 5.16) верстатів 2ОК63-1, що експлуатуються ЦБМ «Осмолода» (м. Калуш). Зміцнення наплавленням проводилось в міжгалузевому науково-виробничому центрі «Епсілон ЛТД» (м. Івано-Франківськ). Промислові випробування показали підвищення зносостійкості у 2,8 разів порівняно з ножами, відновленими серійними електродами Т-590 (ДОДАТОК Б).



а)



б)

Рисунок 5.16 – Загальний вигляд ножів для знімання кори з деревини після відновлення (а) та після надання необхідної робочої геометрії (б)

5.5.2 Відновлення та зміцнення багатосекційного шнека преса для виготовлення будівельної кераміки

Преси для виготовлення будівельної кераміки призначені для ущільнення та пресування зволжених абразивомістких мас, в складі яких у великій кількості присутні тверді мінеральні частинки. Обладнання таких

пресів зазнає постійного циклічного абразивного зношування при сталому робочому тиску [5, 7].

Шнековий прес СМК-435 призначений для формування пустотілої керамічної цегли згідно ГОСТ 530-80, шляхом пресування та формування його у вигляді бруса для подальшого розрізу. Робочий, формувальний елемент преса - багатосекційний шнек, що складається з п'яти секцій. Постійний робочий тиск преса – 1,2-1,6 МПа, швидкість обертання шнека – 20 об/хв. Внаслідок постійної циклічної абразивної дії найбільш інтенсивно зношування відбувається шляхом дії абразиву на робочі поверхні секцій шнека, що найбільш віддалені від осі обертання, де створюється найбільше навантаження пресування. Зношування проявляється у вигляді стирання робочих поверхонь, в результаті чого виникає зазор між робочою поверхнею і внутрішньою стінкою шахти пресу. Отже, абразивна глиниста маса налипає на стінках, не захоплюється витками секцій шнека і не піддається пресуванню, що різко знижує продуктивність виготовлення будівельної кераміки. Вигляд зношеної поверхні витків верхньої секції шнека преса СМК-435 вказано на рисунку 5.17, а. Відновлення секцій проводилось електродним матеріалом № 87. Вигляд верхньої секції після відновлення вказаний на рисунку 5.17, б, всіх п'яти секцій після відновлення вказано на рисунку 5.18.



а)



б)

Рисунок 5.17 – Загальний вигляд верхньої секції шнеків для виготовлення будівельної кераміки (а) до відновлення та (б) після відновлення дослідним матеріалом



Рисунок 5.18 – Загальний вигляд секцій шнеків для виготовлення будівельної кераміки після відновлення

Промислова апробація секцій шнека преса СМК-435 відновленого та зміцненого розробленим електродним матеріалом проводилась на базі Цегельного заводу Агропромислової фірми «ЗЛАК» (Івано-Франківська обл., Коломийський р-н., с. Струпків). Промислові випробування підтвердили підвищення зносостійкості у 1,9-2,0 рази порівняно з секціями, відновленими та зміцненими серійними електродами Lastek 2400 (ДОДАТОК В).

5.6 Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що дослідний розроблений матеріал № 87, з співвідношенням Ti:Mo 4:6, описується найвищим значенням твердості (66 HRC) серед розроблених матеріалів та оптимальним комплексом фізико-механічних властивостей за рахунок твердих включень фази Mo_2FeB_2 (3500-4000 HV) рівномірно розподілених в матриці.

2. Проведено визначення зносостійкості розроблених електродних матеріалів та деяких серійних електродних матеріалів (призначених для умов роботи в абразивному середовищі) при різній дії абразиву на досліджувані матеріали: незакріплений абразив, закріплений абразив, газоабразивне та ударно-абразивне зношування. Встановлено, що розроблений дослідний матеріал № 87 має найвищу зносостійкість при дії незакріпленого абразиву та газоабразивного зношування, а також комплексно оптимальні значення стійкості при дії закріпленого абразиву і ударно-абразивного зношування.

3. Встановлено, що в наплавленому поверхневому шарі розроблених матеріалів зразків № 86-88 відсутні об'ємні та поверхневі дефекти, а технологічність отримання покриття достатньо висока у порівнянні з еталонними серійними електродами.

4. Шляхом визначення термічного циклу при наплавленні та аналізі експериментально побудованих ізотерм встановлено, що ширина зони проплавлення розробленими електродами основного матеріалу становить ~ 1,0 см, а глибина ~ 0,5 см.

5. Проведено промислову апробацію застосування розробленого матеріалу № 87 для відновлення та зміцнення робочих деталей промислового обладнання для зняття кори з деревини та виготовлення будівельної кераміки. Проведені дослідження підтверджують підвищення стійкості робочих деталей у порівнянні з деталями, відновленими серійними електродами.

ВИСНОВКИ

У роботі вирішено актуальну науково-дослідницьку та науково-практичну задачу, яка полягає у моделюванні та дослідженні особливостей структуроутворення зносостійких покриттів на основі системи Fe-Ti-B-C з додаванням Mo, з використанням чистих порошків металів, та отриманні на основі системи матеріалу з підвищеною стійкістю в умовах абразивної дії.

За результатами проведених у дисертаційній роботі досліджень було сформульовано наступні висновки:

1. Проведено критичний та детальний огляд та аналіз наукової літератури, аналітичних даних та сучасного ринку електродів, що дозволило визначити перспективну систему для можливості створення на її основі зносостійких покриттів шляхом електродугового наплавлення порошковими електродами, обрано хімічний компонент (Mo), як легуючий елемент для додавання до системи Fe-Ti-B-C.

2. Вирішено проблему технологічності чистих дрібнодисперсних порошків металів, що дозволило використовувати дрібнодисперсні порошки з розвиненою поверхнею частинок у якості шихтового наповнювача для рівномірного заповнення оболонки при виготовленні порошкових електродів.

3. Проведено моделювання фазової рівноваги у системі Fe-Ti-Mo-B-C у діапазоні концентрацій перспективній для розроблення покриттів із застосуванням методу CALPHAD, що дозволило прогнозувати утворення фаз, їх концентраційні та температурні межі існування під час наплавлення дослідними електродами.

4. Досліджено особливості та механізми структуроутворення і властивості покриттів на основі системи Fe-Ti-B-C при легуванні Mo.

5. Проведено визначення фізико-механічних, експлуатаційних, технологічних та трибологічних властивостей покриттів системи легування Fe-Ti-Mo-B-C.

6. Запропоновано технологію нанесення електродугових покриттів системи Fe-Ti-Mo-B-C для відновлення та підвищення зносостійкості елементів обладнання, що працює в умовах інтенсивного абразивного зношування при підвищених циклічних та питомих навантаженнях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ivanov O., Prysyzhnyuk P., Lutsak D., Matviienkiv O., Aulin V., Improvement of Abrasion Resistance of Production Equipment Wear Parts by Hardfacing with Flux-Cored Wires Containing Boron Carbide/Metal Powder Reaction Mixtures, *Management Systems in Production Engineering*, 2020, Volume 28, Issue 3, pp. 178-183. DOI 10.2478/mspe-2020-0026
2. Shihab T., Prysyzhnyuk P., Semyanyk I., Andrusyshyn R., Ivanov O., Troshchuk L., Thermodynamic Approach to the Development and Selection of Hardfacing Materials in Energy Industry, *Management Systems in Production Engineering*, 2020, Volume 28, Issue 2, pp. 84-89. DOI 10.2478/mspe-2020-0013
3. Prysyzhnyuk P., Shlapak L., Ivanov O., Korniy S., Lutsak L., Burda M., Hnatenko I., Yurkiv V., In Situ Formation of Molybdenum Borides at Hardfacing by Arc Welding with Flux-Cored Wires Containing a Reaction Mixture of B_4C/Mo , *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, 4/12 (106), pp. 46-51. DOI: 10.15587/1729-4061.2020.206568
4. Shihab T., Prysyzhnyuk P., Andrusyshyn R., Lutsak L., Ivanov O., Tsap I., Forming the Structure and the Properties of Electric Arc Coatings Based on High Manganese Steel Alloyed with Titanium and Niobium Carbides, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, 1/12 (103), pp. 38-44. DOI: 10.15587/1729-4061.2020.194164
5. Prysyzhnyuk P., Ivanov O., Lutsak D., Lutsak L., Wear Resistance Improvement of Equipment for Production of Building Ceramics by Hardfacing with Flux-Coerd Electrodes based on Fe-Ti-B-C System, *MAPE*, 2020, Volume 3, Issue 1, pp. 263-273. doi:10.2478/mape-2020-0023
6. Іванов О., Присяжнюк П., Луцак Д., Бурда М., Луцак Л., Відновлення Робочих Органів Обладнання для Зняття Кори з Деревини, *Проблеми трибології (Problems of Tribology)*, 2018, № 1, с. 99-105.
7. Ivanov O., Prysyzhnyuk P., Lutsak D., Burda M., Lutsak L., Increasing the durability of working elements of equipment for abrasive-containing masses

processing, Problems of Tribology, 2019, 24 (3/93), pp. 14-21. DOI: <https://doi.org/10.31891/2079-1372-2019-93-3-14-21>

8. Іванов О., Присяжнюк П., Особливості Формування Структури та Властивостей Поверхневих Шарів Наплавлених Порошковими Дротоми Системи Fe-Ti-B-C, Вісник ХНАДУ, 2020, вип. 91, с. 111-115. DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2020.91.0.111

9. Іванов О., Дослідження структури та властивостей зносостійких покриттів отриманих методом наплавлення порошковими електродами на основі системи Fe-Ti-B-C, Центральнoукраїнський науковий вісник. Технічні науки, 2020, вип. 3(34), с. 81-87. DOI: [https://doi.org/10.32515/2664-262X.2020.3\(34\).81-87](https://doi.org/10.32515/2664-262X.2020.3(34).81-87)

10. Іванов О., Луцак Д., Присяжнюк П., Луцак Л., Зміцнення корпусної частини породоруйнівного інструменту електродуговим наплавленням зносостійкого покриття / 1-ша Міжнародна науково-практична конференція «Підвищення надійності машин і обладнання»: матеріали конференції, м. Кропивницький, 17-19 квітня 2019 року, с. 17-18.

11. Іванов А., Присяжнюк П., Луцак Д., Луцак Л., Сенютович А., Формирование структуры и свойств износостойкого электродугового покрытия системы Fe-Ti-B-C-Cr / 18-я Международная научно-техническая конференция «Инженерия поверхности и реновация изделий» 04-08 июня 2018 г., г. Свалява: материалы конференции, Киев, 2018, с. 70-72.

12. Іванов А., Присяжнюк П., Луцак Д., Повышение абразивной износостойкости деталей производственного оборудования наплавлением порошковыми электродами на основе боридов/карбидов металлов / 20-я Международная научно-техническая конференция «Инженерия поверхности и реновация изделий» 01-05 июня 2020 г., г. Киев: материалы конференции, Киев, 2020, с. 31-34.

13. Іванов О., Грунт О., Присяжнюк П., Особливості електродугового наплавлення калібруючих поверхонь шарошкових доліт порошковими електродами / XII науково-практична конференція студентів, аспірантів та

молодих учених «Підвищення надійності машин і обладнання» 18-20 квітня 2018 року, м. Кропивницький: збірник тез доповідей, Кропивницький, 2018, с. 54-55.

14. Іванов О., Андрусин Р., Зміцнення бурових доліт наплавленням зносостійкого матеріалу / III Міжнародна науково-практична конференція «Прикладні науково-технічні дослідження» 3-5 квітня 2019 р., Івано-Франківськ: Матеріали III міжнародної науково-практичної конференції, с. 58.

15. Shihab T., Shlapak L., Prisyazhnyuk P., Ivanov O., Burda M., Increasing of durability of mechanical seals of oil and gas centrifugal pumps using tungsten-free metal-ceramic composites / XVI International Scientific and Engineering Conference “HERVICON + PUMPS” Hermetic Sealing, Vibration Reliability and Ecological Safety of Pump and Compressor Machinery, September 8-11, 2020, SumSU, Sumy, Ukraine.

16. Іванов О., Присяжнюк П., Цап І., Зміцнення калібруючих поверхонь бурових доліт електродуговим наплавленням зносостійкого матеріалу / II-га Міжнародна науково-технічна конференція «Машини, обладнання і матеріали для нарощування вітчизняного видобутку нафти і газу» 24-27 квітня 2018 року, м. Івано-Франківськ: матеріали конференції, с. 226-229.

17. Ivanov O., Formation Features of Titanium Borides and Titanium Carbides at Hardfacing by Flux-Cored Arc Welding Containing a Reaction Mixture of B_4C/Ti / I International Scientific and Practical Conference «Topical Aspects of Modern Science and Practice» September 21-24, 2020, Frankfurt am Main, Germany, pp. 354-356. DOI - 10.46299/ISG.2020.II.I

18. QINGBAO WANG AND XIAOYAN LI “Effects of Nb, V, and W on Microstructure and Abrasion Resistance of Fe-Cr-C” WELDING JOURNAL, JULY 2010, pages 133-139 Hardfacing Alloys

19. Dashuang Liu, Renpei Liu, Yanhong Wei, Effects of titanium additive on microstructure and wear performance of iron-based slag-free self-shielded flux-cored wire, Surface and Coatings Technology, Volume 207, 2012, Pages 579-586, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.078>.

20. Gou, J., Liu, Zj. & Jia, H. Effects of Nb on microstructure and wear resistance of Fe–Cr–C–B surfacing alloy. *J. Iron Steel Res. Int.* 25, 243–251 (2018). <https://doi.org/10.1007/s42243-018-0033-3>

21. Zhang, M., Luo, S. X., Liu, S. S., and Wang, X. H. (April 3, 2018). "Effect of Molybdenum on the Wear Properties of (Ti,Mo)C-TiB₂-Mo₂B Particles Reinforced Fe-Based Laser Cladding Composite Coatings." *ASME. J. Tribol.* September 2018; 140(5): 051603. <https://doi.org/10.1115/1.4039411>

22. Wenyan Gao, Zhiyan Zhang, Shusen Zhao, Yibo Wang, Han Chen, Xuechun Lin, Effect of a small addition of Ti on the Fe-based coating by laser cladding, *Surface and Coatings Technology*, Volume 291, 2016, Pages 423-429, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.03.015>.

23. Lin, Tao, et al. "SHS-TiC Particle Reinforced Hardface Coating Prepared by Vacuum Cladding Process." *Advanced Materials Research*, vol. 418–420, Trans Tech Publications, Ltd., Dec. 2011, pp. 932–935. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.418-420.932>

24. Liu, Meng Ru, et al. "Characterization of In Situ Synthesized TiC-TiB₂ Reinforced Fe Matrix Wear-Resistant Coating by TIG Arc/Cored-Wires Weld Overlaying Technology." *Advanced Materials Research*, vol. 1030–1032, Trans Tech Publications, Ltd., Sept. 2014, pp. 34–38. Crossref, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1030-1032.34>

25. Xiaowen Qi, Zhining Jia, Qingxiang Yang, Yulin Yang, Effects of vanadium additive on structure property and tribological performance of high chromium cast iron hardfacing metal, *Surface and Coatings Technology*, Volume 205, Issues 23–24, 2011, Pages 5510-5514, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.027>.

26. Tang, Wen Bo, et al. "The Effect of Microstructure on Properties of Fe-Cr-C-Nb/Ti Hardfacing Alloy." *Advanced Materials Research*, vol. 279, Trans Tech Publications, Ltd., July 2011, pp. 126–131. Crossref, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.279.126>

27. Xin-hong Wang, Fang Han, Shi-yao Qu, Zeng-da Zou, Microstructure of the Fe-based hardfacing layers reinforced by TiC-VC-Mo₂C particles, *Surface and Coatings Technology*, Volume 202, Issue 8, 2008, Pages 1502-1509, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.002>.

28. Jibo Wang, Tiantian Liu, Yefei Zhou, Xiaolei Xing, Sha Liu, Yulin Yang, Qingxiang Yang, Effect of nitrogen alloying on the microstructure and abrasive impact wear resistance of Fe-Cr-C-Ti-Nb hardfacing alloy, *Surface and Coatings Technology*, Volume 309, 2017, Pages 1072-1080, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.029>.

29. Fang Wen, Tao Lin, Xiangqing Liu, Effects of Microstructure Characterization of SHS TiC Reinforced Fe Composite Coating, *Procedia Engineering*, Volume 27, 2012, Pages 1738-1743, ISSN 1877-7058, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.644>.

30. Xie, Shuang Xian, et al. "Study of the Craft and Properties on Cr/WC System Hardfacing Alloy with Flux-Cored Wire." *Advanced Materials Research*, vol. 926–930, Trans Tech Publications, Ltd., May 2014, pp. 366–370. Crossref, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.926-930.366>

31. Yuan, Tao, et al. "Optimal Design for Fe-Cr-C Hardfacing Alloys with Anti-Wearing." *Advanced Materials Research*, vol. 189–193, Trans Tech Publications, Ltd., Feb. 2011, pp. 3545–3548. Crossref, doi:10.4028/www.scientific.net/amr.189-193.3545.

32. Su, Yun Hai, et al. "Morphology and Distribution of M₇C₃ and TiC In Situ Synthesized in Plasma Surfacing." *Advanced Materials Research*, vol. 557–559, Trans Tech Publications, Ltd., July 2012, pp. 1752–1755. Crossref, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.557-559.1752>

33. Zong, Lin, and Zheng Jun Liu. "The Effect of Cr on the Microstructure and Wear Resistance of Fe-Cr-V-C Hardfacing Alloys." *Advanced Materials Research*, vol. 239–242, Trans Tech Publications, Ltd., May 2011, pp. 1203–1206. Crossref,

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.239-242.1203>

34. Zong, Lin, and Zheng Jun Liu. "Microstructure and Wear Properties of Fe-Based Alloy Hardfacing Layers." *Advanced Materials Research*, vol. 291–294, Trans Tech Publications, Ltd., July 2011, pp. 201–204. Crossref,

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.291-294.201>

35. Singla, Y.K., Chhibber, R., Arora, N. et al. On the Microstructure and Wear Behavior of Fe–xCr–4Mn–3C Hardfacing Alloys. *Trans Indian Inst Met* 70, 1555–1561 (2017). <https://doi.org/10.1007/s12666-016-0953-1>

36. Badisch E., Roy M. Hardfacing for Wear, Erosion and Abrasion. In: Roy M. (eds) *Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear*. Springer, Vienna. Volume 9783709101018, 1 August 2014, Pages 149-191 https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0101-8_5

37. S. Chatterjee, T.K. Pal, Wear behaviour of hardfacing deposits on cast iron, *Wear*, Volume 255, Issues 1–6, 2003, Pages 417-425, ISSN 0043-1648, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00101-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00101-7).

38. Gu J, Li R, Chen S, Zhang Y, Chen S, Gu H. Microstructure and Wear Behavior of Laser Cladded Ni45 + High-Carbon Ferrochrome Composite Coatings. *Materials*. 2020; 13(7):1611. <https://doi.org/10.3390/ma13071611>

39. Correa, E., Alcantara, N., Tecco, D. et al. Development of an Iron-Based Hardfacing Material Reinforced with Fe-(TiW)C Composite Powder. *Metall Mater Trans A* 38, 937–945 (2007). <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9141-6>

40. *Materials Science and Engineering: An Introduction* (9th Edition) by David G. Rethwisch, William D. Callister Hardcover, 992 Pages, Published 2013 ISBN: 978-1-118-32457-8

41. D. J. KOTECKI and J. S. OGBORN are with The Lincoln Electric Co., Cleveland, Ohio. Paper presented at the AWS 74th Annual Meeting, April 25-29, 1993, Houston, Tex. pp. 269-278,

42. Похмурская Г.В., Войтович А.А. Ударно-абразивный износ поверхностных слоев, наплавленных порошковой проволокой системы С-Сг-В-Fe *Науковий вісник НЛТУ України*. – 2015. – Вип. 25.3 129-135

43. V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, O.A. Potazhevskaya, T.Ya Velikanova, Thermodynamic modelling of the ternary B–Mo–Ti system with refined B–Mo description, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 655, 2016, Pages 336-352, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.158>.

44. Lutsak D. Analysis of the microstructure of tic-based surfaced layer by combining arc surfacing with self-propagating high-temperature synthesis / D. Lutsak, P. Prysyazhnyuk, M. Karpash // *Metallurgical and mining industry*. - 2016. - № 2. - C. 126-132.

45. Bernhard Wielage, Hanna Pokhmurska, Mykhajlo Student, Volodymyr Gvozdeckii, Taras Stupnyckyj, Vasyl Pokhmurskii, Iron-based coatings arc-sprayed with cored wires for applications at elevated temperatures, *Surface and Coatings Technology*, Volume 220, 2013, Pages 27-35, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.12.013>.

46. V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, A. Theofilatos, N.I. Tsyganenko, S.V. Utkin, I.B. Tikhonova, Experimental study and thermodynamic re-modelling of the constituent binaries and ternary B–Fe–Ti system, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 800, 2019, Pages 419-449, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.341>.

47. Bogdan Trembach, Aleksandr Grin, Nataliia Makarenko, Serhii Zharikov, Illia Trembach, Oleg Markov, Influence of the core filler composition on the recovery of alloying elements during the self-shielded flux-cored arc welding, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 9, Issue 5, 2020, Pages 10520-10528, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.052>.

48. Kuznetsov, M. A., and Evgeniy A. Zernin. “The Current State of Application of Ultra- and Nanostructured Powders in Technologies in Welding Technologies (Review).” *Materials Science Forum*, vol. 927, Trans Tech Publications, Ltd., July 2018, pp. 20–28. Crossref, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.927.20>

49. Evgeny A. Levashov, Vaytcheslav I. Kosayanin, Ludmila M. Krukova, John J. Moore, David L. Olson, Structure and properties of Ti-C-B composite thin

films produced by sputtering of composite TiC-TiB₂ targets, *Surface and Coatings Technology*, Volume 92, Issues 1–2, 1997, Pages 34-41, ISSN 0257-8972, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03083-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03083-6).

50. Р. А. Андриевский *Наноматериалы: концепция и современные проблемы* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2002, т. XLVI, №5 с. 50-56

51. V.E. Buchanan, P.H. Shipway, D.G. McCartney, *Microstructure and abrasive wear behaviour of shielded metal arc welding hardfacings used in the sugarcane industry*, *Wear*, Volume 263, Issues 1–6, 2007, Pages 99-110, ISSN 0043-1648, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.053>.

52. Azimi, Ghasem, and Morteza Shamanian. "Microstructure and Wear Properties of Fe-Cr-C and Fe-Cr-Si-C Clads on Carbon Steel by TIG Surfacing Process." *Advanced Materials Research*, vol. 83–86, Trans Tech Publications, Ltd., Dec. 2009, pp. 1035–1042. Crossref, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.83-86.1035>

53. N. Yüksel, S. Şahin, *Wear behavior–hardness–microstructure relation of Fe–Cr–C and Fe–Cr–C–B based hardfacing alloys*, *Materials & Design*, Volume 58, 2014, Pages 491-498, ISSN 0261-3069, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.032>.

54. Engin Kocaman, Bülent Kılınç, Mustafa Durmaz, Şaduman Şen, Uğur Şen, *The influence of chromium content on wear and corrosion behavior of surface alloyed steel with Fe(16–x)Cr_x(B,C)₄ electrode*, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2020, ISSN 2215-0986, <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2020.08.003>.

55. Kocaman, E , Kılınç, B , Şen, Ş , Şen, U . "Krom içeriğinin Fe(18-x)Cr_xB₂ (X=3,4,5) sert dolgu elektrotunda mikroyapı, aşınma ve korozyon davranışı üzerindeki etkisi" . *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* 36 (2020): 177-190 <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.689230>

56. M. Kirchgaßner, E. Badisch, F. Franek, Behaviour of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact, *Wear*, Volume 265, Issues 5–6, 2008, Pages 772-779, ISSN 0043-1648, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.01.004>.

57. Farzad Sadeghi, Hamidreza Najafi, Alireza Abbasi, The effect of Ta substitution for Nb on the microstructure and wear resistance of an Fe-Cr-C hardfacing alloy, *Surface and Coatings Technology*, Volume 324, 2017, Pages 85-91, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.067>.

58. John J. Coronado, Holman F. Caicedo, Adolfo L. Gómez, The effects of welding processes on abrasive wear resistance for hardfacing deposits, *Tribology International*, Volume 42, Issue 5, 2009, Pages 745-749, ISSN 0301-679X, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.10.012>.

59. V.E. Buchanan, P.H. Shipway, D.G. McCartney, Microstructure and abrasive wear behaviour of shielded metal arc welding hardfacings used in the sugarcane industry, *Wear*, Volume 263, Issues 1–6, 2007, Pages 99-110, ISSN 0043-1648, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.053>.

60. S.Q. Wang, F. Wang, X.H. Cui, K.M. Chen, Effect of secondary carbides on oxidation wear of the Cr–Mo–V cast steels, *Materials Letters*, Volume 62, Issue 2, 2008, Pages 279-281, ISSN 0167-577X, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.05.018>.

61. Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов / Под общ. ред. д-ра техн. наук Ю. В. Найдича ; АН УССР. Ин-т пробл. материаловедения. - Киев: Наук. думка, 1977. - 187 с.

62. Крагельский И. В. Трение и износ в машинах / И. В. Крагельский. – М.: Машиностроение, 1968. – 480 с

63. Sabet, H., Khierandish, S., Mirdamadi, S. et al. The Microstructure and Abrasive Wear Resistance of Fe–Cr–C Hardfacing Alloys with the Composition of Hypoeutectic, Eutectic, and Hypereutectic at CrC=6 . *Tribol Lett* 44, 237 (2011). <https://doi.org/10.1007/s11249-011-9842-2>

64. Klocke, F.: Modeling and simulation of grinding processes, 1st European Conference on Grinding, Aachen, Germany, pp 8.1-8.27, 2003.

65. Луцак Д. Л. Зміцнення робочих органів обладнання для виготовлення паливних брикетів та гранул / Д. Л. Луцак, О. В. Пилипченко, М. Й. Бурда // Проблеми трибології. - 2015. - № 2. - С. 19-25.

66. M. Rafiei, H. Ghayour, H. Mostaan, M. Zavaran Hosseini, The effect of V addition on microstructure and tribological properties of Fe-Ti-C claddings produced by gas tungsten arc welding, Journal of Materials Processing Technology, Volume 266, 2019, Pages 569-578, ISSN 0924-0136, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.11.037>.

67. X.H. Wang, Z.D. Zou, S.Y. Qu, S.L. Song, Microstructure and wear properties of Fe-based hardfacing coating reinforced by TiC particles, Journal of Materials Processing Technology, Volume 168, Issue 1, 2005, Pages 89-94, ISSN 0924-0136, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.11.001>.

68. X.H. Wang, F. Han, X.M. Liu, S.Y. Qu, Z.D. Zou, Effect of molybdenum on the microstructure and wear resistance of Fe-based hardfacing coatings, Materials Science and Engineering: A, Volume 489, Issues 1–2, 2008, Pages 193-200, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.020>.

69. M. Mohammadikhah Improved Wear Resistance of the Fe-C-Ti Hardfacing Alloy by Nano TiCN Particles Fabricated by FCAW-N₂ Journal of Environmental Friendly Materials, Vol. 2, No. 2, 2018, 37-42.

70. Lutsak, Dmytro & Prysyzhnyuk, Pavlo & Karpash, Maksym & Pylypiv, V. M & Kotsyubynsky, V.. (2016). Формирование структуры и свойства композиционных покрытий TiB₂—TiC—сталь, полученных совмещением электродуговой наплавки и СВС. МЕТАЛЛОФИЗИКА И НОВЕЙШИЕ ТЕХНОЛОГИИ. 38. 1265-1278. DOI: 10.15407/mfint.38.07.1265.

71. Xinhong Wang, Fang Han, Xuemei Liu, Shiyao Qu, Zengda Zou, Microstructure and wear properties of the Fe–Ti–V–Mo–C hardfacing alloy, Wear, Volume 265, Issues 5–6, 2008, Pages 583-589, ISSN 0043-1648, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.12.001>.

72. Ou Yang, X., Yin, F., Hu, J., Zhao, M., Liu, Y. (2017). Experimental investigation and thermodynamic calculation of the B-Fe-Mo ternary system. *Calphad*, 59, 189–198. doi: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.10.007>

73. Yu Xi Wang, Sam Zhang, Toward hard yet tough ceramic coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 258, 2014, Pages 1-16, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.007>.

74. Виноградов В. Н. Абразивное изнашивание / В. Н. Виноградов, Г. М. Сорокин, М. Г. Колокольников. – М.: Машиностроение, 1990. – 221 с.;

75. Крагельский И. В. О механизме абразивного износа / И. В. Крагельский, Г. Я. Ямпольский // *Изв. вузов. Физика*. – 1968. – № 11. – С. 81-87;

76. Кащеев В. Н. Об изнашивании при трении в абразивной массе // В кн. *Проблемы трения и изнашивания*. – К.: Техника, 1973. – С. 53—59.;

77. Лоренц В.Ф. Износ деталей, работающих в абразивной среде/ В.Ф. Лоренц. – М.: Изд. АН СССР, 1959. – 89 с;

78. <https://www.voestalpine.com/welding>

79. <https://www.transparencymarketresearch.com>

80. Dobra, Ramona Monica, et al. “Evaluation of Abrasive Wear Resistance of Fe-Cr-C Hardfacing Alloys Deposited on Active Components of the Agricultural Components.” *Advanced Materials Research*, vol. 1029, Trans Tech Publications, Ltd., Sept. 2014, pp. 188–193. Crossref, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1029.188>

81. Aliakbar Ghadi, Mansour Soltanieh, Hassan Saghafian, Zhi Gang Yang, Investigation of chromium and vanadium carbide composite coatings on CK45 steel by Thermal Reactive Diffusion, *Surface and Coatings Technology*, Volume 289, 2016, Pages 1-10, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.048>.

82. Levina, D. & Chernyshev, L. & Mikhailovskaya, N.. (2007). Contemporary powder metallurgy: Achievements and problems. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 46. 202-205. <https://doi.org/10.1007/s11106-007-0033-5>

83. Bulanov, V. & Dmitriev, A.. (2003). Production and Properties of Dispersed Powders of Ferroalloys. Metallurgist - METALLURGIST-ENGL TR. 47. 306-307. <https://doi.org/10.1023/A:1027416516016>.

84. Луцак Д. Л. Застосування самопоширюваного високотемпературного синтезу в технологіях нанесення зносостійких покриттів / Д. Л. Луцак, Я. А. Криль, О. В. Пилипченко // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ, 2015. – № 2(55). – С. 43-50,;

85. Коидзуми М. Химия синтеза сжиганием / пер. с яп. под ред. М. Коидзуми. – М.: Мир, 1998. – 247 с,;

86. Мержанов А. Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / А. Г. Мержанов. – Черноголовка: Территория, 2003. – 368 с.;

87. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян. – М: Торус Пресс, 2007. – 336 с,;

88. Борисова А. Л. Использование процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в технологии газотермического напыления покрытий / А. Л. Борисова, Ю. С. Борисов // Порошковая металлургия. – 2008. № 1(2). – С. 105-125.;

89. Серeda Б.П. Исследование поверхностного упрочнения чугунов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Б. П.; Серeda, С. Н. Ткаченко // Металургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2010. – № 22. – С. 129-134.

90. Коноваленко А. Д. Новые направления развития СВС-технологий. / А. Д. Коноваленко, В. В. Драгобецкий // Системні технології. – 2003. – № 6. – С. 68-73.

91. J-C Grivel, A C Wulff, Y Zhao, N H Andersen, J Bednarcík, M v Zimmermann In situ observation of the formation of FeSe Superconductor Science and Technology, 24 (2011) 015007, pp 1-4. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/24/1/015007>

92. Vladyka, A., Perrin, M.L., Overbeck, J. et al. In-situ formation of one-dimensional coordination polymers in molecular junctions. *Nat Commun* 10, 262 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08025-9>

93. Skałoń M, Hebda M, Schrode B, Resel R, Kazior J, Sommitsch C. In Situ Formation of TiB₂ in Fe-B System with Titanium Addition and Its Influence on Phase Composition, Sintering Process and Mechanical Properties. *Materials (Basel)*. 2019 Dec 13;12(24):4188. <https://doi.org/10.3390/ma12244188>

94. Feng, S., Song, X., Liu, Y. et al. In situ formation of mononuclear complexes by reaction-induced atomic dispersion of supported noble metal nanoparticles. *Nat Commun* 10, 5281 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12965-1>

95. Wang, T., Gwalani, B., Shukla, S., Frank, M., Mishra, R. S. (2019). Development of in situ composites via reactive friction stir processing of Ti–B₄C system. *Composites Part B: Engineering*, 172, 54–60. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.067>

96. Han, T., Xiao, M., Zhang, Y., Shen, Y. (2019). Laser cladding composite coatings by Ni–Cr–Ti–B₄C with different process parameters. *Materials and Manufacturing Processes*, 34 (8), 898–906. doi: <https://doi.org/10.1080/10426914.2019.1605172>

97. Tijo, D., Masanta, M. (2019). Effect of Ti/B₄C ratio on the microstructure and mechanical characteristics of TIG cladded TiC-TiB₂ coating on Ti-6Al-4V alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 266, 184–197. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.11.005>

98. Yi, M., Zhang, X., Liu, G., Wang, B., Shao, H., Qiao, G. (2018). Comparative investigation on microstructures and mechanical properties of (TiB + TiC)/Ti-6Al-4V composites from Ti-B₄C-C and Ti-TiB₂-TiC systems. *Materials Characterization*, 140, 281–289. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.04.010>

99. Zhang, M., Huo, Y., Huang, M., Fang, Y., Zou, B. (2015). In situ synthesis and formation mechanism of ZrC and ZrB₂ by combustion synthesis from the Co-

Zr-B4C system. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3 (3), 271–278. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.05.005>

100. Zhang, M., Huo, Y., Huang, M., Fang, Y., Wang, G. (2015). The effect of B4C particle size on the reaction process and product in the Cu–Zr–B4C system. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3 (1), 38–43. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.10.006>

101. Kaidash, O. N., Turkevich, V. Z., Ivzhenko, V. V., Itsenko, P. P., Tkach, V. N. (2018). The Influence of in situ Formed TiB₂–VB₂ Borides on the Structure and Properties of Hot-Pressed B₄C–(TiH₂–VC) Ceramic System. *Journal of Superhard Materials*, 40 (6), 365–373. doi: <https://doi.org/10.3103/s1063457618060011>

102. Qu, K. L., Wang, X. H., Wang, Z. K. (2016). Characterization of VC–VB particles reinforced Fe-based composite coatings produced by laser cladding. *Surface Review and Letters*, 23 (04), 1650019. doi: <https://doi.org/10.1142/s0218625x16500190>

103. Section 12 - 7 Hardfacing_tcm266-154582
https://www.afrox.co.za/en/images/2020%20PRM%20Full_tcm266-599118.pdf

104. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6, 15 (1996).

105. G. Kresse and J. Furthmüller, *Physical review B* 54, 11169 (1996).

106. Hafner, J., & Kresse, G. (1997). The Vienna AB-initio simulation program VASP: an efficient and versatile tool for studying the structural, dynamic, and electronic properties of materials. In *Properties of Complex Inorganic Solids* (pp. 69-82). Springer, Boston, MA.

107. First principles methods using CASTEP", *Zeitschrift fuer Kristallographie* 220(5-6) pp. 567-570 (2005) S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne

108. Bandyopadhyay, D., Haldar, B., Sharma, R.C. et al. The Ti-Mo-C (Titanium-Molybdenum-Carbon) System. *JPE* 20, 332–336 (1999).
<https://doi.org/10.1361/105497199770335857>

109. Kar, S.K., Dheeradhada, V.S. & Lipkin, D.M. Phase Stability in the Mo-Ti-Zr-C System via Thermodynamic Modeling and Diffusion Multiple Validation. Metall Mater Trans A 44, 3999–4010 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1705-z>

110. Duschaneck, H., Rogl, P. & Lukas, H.L. A critical assessment and thermodynamic calculation of the boron-carbon-titanium (B-C-Ti) ternary system. JPE 16, 46–60 (1995). <https://doi.org/10.1007/BF02646248>

111. N N Smirnyagina et al 2017 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 168 012058 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/168/1/012058>

112. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов // Х. Вашуль. – М. Металлургия, 1988. – 320 с.

113. www.instrument.co.ua

114. SmartSEM - Zeiss. URL: http://www.zeiss.com/microscopy/en_de/products/microscope-software/smartsem.html

115. INCA Energy – Oxford Instruments Nano Analysis. URL: <http://www.oxinst.ru/html/EnergySEM.htm>

116. Гинзбург Б.М. Влияние фуллерено содержащих добавок к фторопластам на их несущую способность при трении/Б.М. Гинзбург, Д.Г. Точильников// Журнал технической физики.–2001 –Т.71 № 2. –С. 120-124.

117. Криль А. О. Зносостійкість карбідо-кремнієвої кераміки в газоабразивному потоці/ А.О. Криль, П.М. Присяжнюк, Я.А. Криль // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2010. – № 1 (34). – С. 91–95.

118. <http://www.npl.co.uk/science-technology/advanced-materials/databases>

119. Scientific group thermodata Europe <http://www.sgte.org>

120. Material science international <http://www.msiport.com>

121. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография (Стереология металлических материалов). М.: Металлургия. 1976 г. 271 с.

122. <https://www.blender.org/>

123. Hillert, M. "Some viewpoints on the use of a computer for calculating phase diagrams." *Physica B+ C* 103.1 (1981): 31-40. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(81\)91000-7](https://doi.org/10.1016/0378-4363(81)91000-7)

124. Hillert, Mats. "The compound energy formalism." *Journal of Alloys and Compounds* 320.2 (2001): 161-176.

125. Bo Sundman, Xiao-Gang Lu and Hiroshi Ohtani, The implementation of an algorithm to calculate thermodynamic equilibria for multi-component systems with non-ideal phases in a free software, in *Computational Materials Science*, 101 (2015) 127-137.

126. Alan Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements, *Calphad* Vol 15(1991) pp. 317-425

127. Redlich O. and Kister A.T., Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Ind. Eng. Chem*, 40, 345-349 (1948)

128. Hillert, Mats, and Magnus Jarl. "A model for alloying in ferromagnetic metals." *Calphad* 2.3 (1978): 227-238.

129. J. MIETTINEN, V.-V. VISURI, T. FABRITIUS, G. VASSILEV THERMODYNAMIC DESCRIPTION OF TERNARY Fe-B-X SYSTEMS. PART 7: Fe-B-C *Arch. Metall. Mater.* 65 (2020), 2, 923-933 <https://doi.org/10.24425/amm.2020.132840>

130. Xuemei Ou Yang, Fucheng Yin, Jingxian Hu, Manxiu Zhao, Ye Liu, Experimental investigation and thermodynamic calculation of the B-Fe-Mo ternary system, *Calphad*, Volume 59, 2017, Pages 189-198, ISSN 0364-5916, <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.10.007>.

131. P.Gustafson A thermodynamic evaluation of the Fe-C system, *Scandinavian J.Metall*, vol. 14 (1985) 259-267.

132. Bengt Hallstedt, Dejan Djurovic, Jörg von Appen, Richard Dronskowski, Alexey Dick, Fritz Körmann, Tilmann Hickel, Jörg Neugebauer, Thermodynamic properties of cementite (Fe₃C), *Calphad*, Volume 34, Issue 1, 2010, Pages 129-133,ISSN 0364-5916, <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.01.004>.

133. Du, H. A reevaluation of the Fe-N and Fe-C-N systems. *JPE* 14, 682–693 (1993). <https://doi.org/10.1007/BF02667880>
134. Jan-Olof Andersson, A thermodynamic evaluation of the FeMoC system, *Calphad*, Volume 12, Issue 1, 1988, Pages 9-23, ISSN 0364-5916, [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(88\)90025-9](https://doi.org/10.1016/0364-5916(88)90025-9).
135. Lee, B.J. A thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-Mn-C system. *Metall Mater Trans A* 24, 1017–1025 (1993). <https://doi.org/10.1007/BF02657232>
136. Caian Qiu, An Analysis of the Cr-Fe-Mo-C System and Modification of Thermodynamic Parameters *ISIJ International* 1992 Volume 32 Issue 10 Pages 1117-1127 <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.1117>
137. Cong Zhang, Yingbiao Peng, Peng Zhou, Weibin Zhang, Yong Du, Thermodynamic assessment of the C–Nb–Mo system over the entire composition and temperature ranges, *Calphad*, Volume 51, 2015, Pages 104-110, ISSN 0364-5916, <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.09.001>.
138. Hillert, M., Qiu, C. A reassessment of the Fe-Cr-Mo-C system. *JPE* 13, 512–521 (1992). <https://doi.org/10.1007/BF02665764>
139. L.F.S. Dumitrescu, M. Hillert and B. Sundman, A Reassessment of Ti-C-N based on a Critical Review of Available Assessments of Ti-N and Ti-C, in *Z. Metallkde*, 90 (1999) 534-541.
140. Shim, JH., Oh, CS. & Lee, D.N. A thermodynamic evaluation of the Ti-Mo-C system. *Metall Mater Trans B* 27, 955–966 (1996). <https://doi.org/10.1007/s11663-996-0009-8>
141. J. Houserová, J. Vřešťál, and M. Šob, “Phase diagram calculations in the Co–Mo and Fe–Mo systems using first-principles results for the sigma phase,” *Calphad*, vol. 29, no. 2, pp. 133–139, Jun. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2005.06.002>
142. M. Stockinger, E. Kozeschnik, B. Buchmayr, W. Horvath Modelling of δ -Phase Dissolution During Preheating of Inconel 718 Turbine Disks Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives (2001), 2001. https://doi.org/10.7449/2001/superalloys_2001_141_148

143. V.B. Rajkumar, K.C. Hari Kumar, Thermodynamic modeling of the Fe–Mo system coupled with experiments and ab initio calculations, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 611, 2014, Pages 303-312, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.030>.

144. Dumitrescu, L.F.S., Hillert, M. & Sounders, N. Comparison of Fe-Ti assessments. *JPE* 19, 441 (1998). <https://doi.org/10.1361/105497198770341923>

145. Hun-Jae Chung, Jae-Hyeok Shim, Dong Nyung Lee, Thermodynamic evaluation and calculation of phase equilibria of the Ti–Mo–C–N quaternary system, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 282, Issues 1–2, 1999, Pages 142-148, ISSN 0925-8388, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00711-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00711-7).

146. J. O. Andersson, A thermodynamic evaluation of the Fe-Mo-C system, *CALPHAD*, Vol. 12, No. 1, pp 9-23, 1988.

147. W. Huang, A Thermodynamic Evaluation of the Fe--Nb--C System, *Z. Metallkd.*, 1990, vol. 81, pp. 397–404.

148. Lucia F. S. Dumitrescu, Mats Hillert, Reassessment of the Solubility of TiC and TiN in Fe, *ISIJ International*, 1999, Volume 39, Issue 1, Pages 84-90, Released May 31, 2007, Online ISSN 1347-5460, Print ISSN 0915-1559, <https://doi.org/10.2355/isijinternational.39.84>

149. Lee, BJ. Thermodynamic assessment of the Fe-Nb-Ti-C-N system. *Metall Mater Trans A* 32, 2423–2439 (2001). <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0033-x>

150. Jin, ZP., Qiu, C. An experimental study and thermodynamic evaluation of the Fe-Mo-Ti system at 1000 °C. *Metall Mater Trans A* 24, 2137–2144 (1993). <https://doi.org/10.1007/BF02648587>

151. www.matpro - <https://materialsproject.org/>

152. M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices* (Clarendon Press, Oxford, 1954).

153. Композиционные материалы: Справочник/Под ред. Д.М. Карпиноса. Киев: Наукова думка, 1985. 592 с.

154. Perdew J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Text] / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 78. – PP. 1396–1405. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
155. Monkhorst H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // *Phys. Rev.* – 1976. – Vol.13. – P. 5188. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188
156. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [Text] / D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 41. – P. 7892. doi: [10.1103/PhysRevB.41.7892](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892)
157. J. Emmerlich, D. Music, M. Braun, P. Fayek, F. Munnik, J.M. Schneider. *J. Phys. D* 42. 185406 (2009).
158. Wu, Z.J.; Zhao, E.J.; Xiang, H.P.; Hao, X.F.; Liu, X.J.; Meng, J. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles. *Phys. Rev. B* 2007, 76,1-15
159. Zhu, Y.; Yan, M.; Zhang, Y.; Zhang, C. First-principles investigation of structural, mechanical and electronic properties for Cu-Ti intermetallics. *Comput. Mater. Sci.* 2016,123, 70-78.
160. Lyakhov, A. O., & Oganov, A. R. (2011). Evolutionary search for superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO₂. *Physical Review B*, 84(9), 092103.
161. Mansouri Tehrani, A., Oliynyk, A. O., Rizvi, Z., Lotfi, S., Parry, M., Sparks, T. D., & Brgoch, J. (2019). Atomic substitution to balance hardness, ductility, and sustainability in molybdenum tungsten borocarbide. *Chemistry of Materials*, 31(18), 7696-7703.
162. Gleich, S., Fager, H., Bolvardi, H., Achenbach, J. O., Soler, R., Pradeep, K. G., ... & Scheu, C. (2017). Nanostructure of and structural defects in a Mo₂BC hard coating investigated by transmission electron microscopy and atom probe tomography. *Journal of Applied Physics*, 122(7), 075305.
163. P. Lejay, B. Chevalier, J. Etourneau, P. Hagenmuller, P. Peshev. *Synth. Met.* 4, 139 (1981).

164. Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Persson, K. A. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1), 011002. doi:10.1063/1.4812323

165. Bolvardi, H.; Emmerlich, J.; Music, D.; von Appen, J.; Dronskowski, R.; Schneider, J.M. Systematic study on the electronic structure and mechanical properties of X₂BC (X = Mo, Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta and W). *J. Phys. Condens. Matter* 2012, 25, 045501

166. Achenbach, J. O., Mráz, S., Primetzhofer, D., & Schneider, J. M. (2019). Correlative experimental and theoretical investigation of the angle-resolved composition evolution of thin films sputtered from a compound Mo₂BC target. *Coatings*, 9(3), 206.

167. Baroni, S.; de Gironcoli, S.; dal Corso, A.; Giannozzi, P. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory", *Rev. Mod. Phys.*, 73, 515-562 (2001).

168. Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*, Saunders College: Philadelphia (1976).

169. www.castep.org

170. Xu, H., Sun, J., Jin, J., Song, J., & Wang, C. (2021). Comparison of Structure and Properties of Mo₂FeB₂-Based Cermets Prepared by Welding Metallurgy and Vacuum Sintering. *Materials*, 14(1), 46.

171. 20Jin - Jin, J., Sun, J., Wang, W., Song, J., & Xu, H. (2020). Effect of Rare Earth on Microstructure and Wear Resistance of In-Situ-Synthesized Mo₂FeB₂ Ceramics-Reinforced Fe-Based Cladding. *Materials*, 13(16), 3633.

172. А.В. Чичинадзе, Э.Д. Браун, Н.А. Буше, Основы трибологии (трение, износ, смазка). Машиностроение. 2001. 660 с.

ДОДАТОК А

\$ Database file written by Open Calphad 2021-02-07

```

ELEMENT /- Electron_gas      0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 !
ELEMENT VA Vaccum           0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 !
ELEMENT B BETA_RHOMBO_B     1.0811E+01 1.2220E+03 5.9000E+00 !
ELEMENT C GRAPHITE          1.2011E+01 1.0540E+03 5.7423E+00 !
ELEMENT FE BCC_A2           5.5847E+01 4.4890E+03 2.7280E+01 !
ELEMENT MO BCC_A2           9.5940E+01 4.5890E+03 2.8560E+01 !
ELEMENT TI HCP_A3           4.7880E+01 4.8240E+03 3.0720E+01 !

```

\$ =====

\$ =====

```

FUNCTION RTLNP 10 R*T*LN(1.0D-5*P); 20000 N !
FUNCTION GHSERBB 298.15 -7735.284+107.111864*T-15.6641*T*LN(+T)
-.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1); 1100 Y -16649.474
+184.801744*T-26.6047*T*LN(+T)-.00079809*T**2-2.556E-08*T**3
+1748270*T**(-1); 2348 Y -36667.582+231.336244*T-31.5957527*T*LN(+T)
-.00159488*T**2+1.34719E-07*T**3+11205883*T**(-1); 3000 Y -21530.653
+222.396264*T-31.4*T*LN(+T); 6000 N !
FUNCTION GHSERCC 298.15 -17368.441+170.73*T-24.3*T*LN(+T)-.0004723*T**2
+2562600*T**(-1)-264300000*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3); 6000 N !
FUNCTION GLIQFE 298.15 +12040.17-6.55843*T+GHSERFE-3.67516E-21*T**7; 1811 Y
-10838.83+291.302*T-46*T*LN(+T); 6000 N !
FUNCTION GLIQMO 298.15 +34085.045+117.224788*T-23.56414*T*LN(+T)
-.003443396*T**2+5.662834E-07*T**3-1.309265E-10*T**4+65812.39*T**(-1)
+4.24519E-22*T**7; 2896 Y +3538.963+271.6697*T-42.63829*T*LN(+T);
4000 N !
FUNCTION GLIQT I 298.15 +12194.415-6.980938*T+GHSERTI; 1300 Y +369519.198
-2554.0225*T+342.059267*T*LN(+T)-0.163409355*T**2+1.2457117E-05*T**3
-67034516*T**(-1); 1941 Y -19887.066+298.7367*T-46.29*T*LN(+T); 4000
N !
FUNCTION GBCCB 298.15 +43514-12.217*T+GHSERBB; 6000 N !
FUNCTION GHSERFE 298.15 +1225.7+124.134*T-23.5143*T*LN(+T)-.00439752*T**2
-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 1811 Y -25383.581+299.31255*T
-46*T*LN(+T)+2.29603E+31*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION GHSERMO 298.15 -7747.247+131.9197*T-23.56414*T*LN(+T)
-.003443396*T**2+5.662834E-07*T**3-1.309265E-10*T**4+65812.39*T**(-1);
2896 Y -30724.08+283.6116*T-42.63829*T*LN(+T)-4.61044E+33*T**(-9);
4000 N !
FUNCTION GBCCTI 298.15 -1272.064+134.71418*T-25.5768*T*LN(+T)
-.000663845*T**2-2.78803E-07*T**3+7208*T**(-1); 1155 Y +6667.385
+105.366379*T-22.3771*T*LN(+T)+.00121707*T**2-8.4534E-07*T**3
-2002750*T**(-1); 1941 Y +26483.26-182.426471*T+19.0900905*T*LN(+T)
-.02200832*T**2+1.228863E-06*T**3+1400501*T**(-1); 4000 N !
FUNCTION GTIC 298.15 -168261.31+293.73187*T-48.0195*T*LN(+T)-.00272*T**2
+819000*T**(-1)-2030000000*T**(-3); 6000 N !
FUNCTION GHSERTI 298.15 -8059.921+133.615208*T-23.9933*T*LN(+T)

```

```

-.004777975*T**2+1.06716E-07*T**3+72636*T**(-1); 900 Y -7811.815
+132.988068*T-23.9887*T*LN(+T)-.0042033*T**2-9.0876E-08*T**3
+42680*T**(-1); 1155 Y +908.837+66.976538*T-14.9466*T*LN(+T)
-.0081465*T**2+2.02715E-07*T**3-1477660*T**(-1); 1941 Y -124526.786
+638.806871*T-87.2182461*T*LN(+T)+.008204849*T**2-3.04747E-07*T**3
+36699805*T**(-1); 4000 N !
FUNCTION GFCCFE 298.15 -1462.4+8.282*T-1.15*T*LN(+T)+.00064*T**2+GHSEFE;
1811 Y -1713.815+0.940009*T+GHSEFE+4.9251E+30*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION GFCEM .01 +11369.937746-5.641259263*T-8.333E-06*T**4; 43 Y
+11622.647246-59.537709263*T+15.74232*T*LN(+T)-0.27565*T**2; 163 Y
-10195.860754+690.94988764*T-118.47637*T*LN(+T)-.0007*T**2
+590527*T**(-1); 6000 N !
FUNCTION GDIACC 298.15 -16359.441+175.61*T-24.31*T*LN(+T)-.0004723*T**2
+2698000*T**(-1)-261000000*T**(-2)+1.11E+10*T**(-3); 6000 N !
FUNCTION GFCCB 298.15 +50208-13.472*T+GHSEBB; 6000 N !
FUNCTION GFCCMO 298.15 +7453.698+132.5497*T-23.56414*T*LN(+T)
-.003443396*T**2+5.662834E-07*T**3-1.309265E-10*T**4+65812.39*T**(-1);
2896 Y -15356.41+284.189746*T-42.63829*T*LN(+T)-4.849315E+33*T**(-9);
4000 N !
FUNCTION GTIB 298.15 -177651.771+212.325851*T-33.18021*T*LN(+T)
-.03043546*T**2+7.783565E-06*T**3+7780; 600 Y -192930.01+462.637661*T
-72.53926*T*LN(+T)+.015260155*T**2-2.28504333E-06*T**3+190; 1000 Y
-184818.312+359.746454*T-57.11076*T*LN(+T)+.002235009*T**2
-2.43780833E-07*T**3+1; 1800 Y -178663.411+313.189144*T
-50.71845*T*LN(+T)-.000669465*T**2+1.86225667E-12*T**3; 4000 N !
FUNCTION GHCPFE 298.15 -3705.78+12.591*T-1.15*T*LN(+T)+.00064*T**2+GHSEFE;
1811 Y -3957.195+5.249009*T+GHSEFE+4.9251E+30*T**(-9); 6000 N !
FUNCTION GHCPB 298.15 +50208-9.706*T+GHSEBB; 6000 N !
FUNCTION GHCPMO 298.15 +3803.698+131.9197*T-23.56414*T*LN(+T)
-.003443396*T**2+5.66283E-07*T**3+65812*T**(-1)-1.30927E-10*T**4;
2896 Y -19006.41+283.559746*T-42.63829*T*LN(+T)-4.849315E+33*T**(-9);
5000 N !
FUNCTION GTIB2 298.15 -294438.574+181.185632*T-26.02632*T*LN(+T)
-.05685305*T**2+1.19411367E-05*T**3+412450.35*T**(-1); 600 Y
-316263.767+542.379452*T-82.93901*T*LN(+T)-.010156075*T**2
-3.04713E-06*T**3+2010230*T**(-1); 1000 Y -296748.971+308.34875*T
-48.22646*T*LN(+T)-.0170321*T**2+9.096155E-07*T**3-28234.68*T**(-1);
2400 Y -320402.405+527.581299*T-78.41193*T*LN(+T)-.004199146*T**2
+7.28824833E-10*T**3-31568.49*T**(-1); 4000 N !
FUNCTION GB2MC 0.1 -111928.48627+392.978*T-64.861*T*LN(+T)-.007499*T**2;
6000 N !

```

\$ =====

```

TYPE_DEFINITION % SEQ * !
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

```

\$ =====

PHASE LIQUID:L % 1 1.000 !

CONSTITUENT LIQUID:L :B C FE MO TI:!

PARAMETER G(LIQUID,B;0) 298.15 +50200-21.38*T+GHSERBB; 6000 N 17YAN !

PARAMETER G(LIQUID,C;0) 298.15 +GHSERCC+117369-24.63*T; 6000 N 91DIN !

PARAMETER G(LIQUID,FE;0) 298.15 +GLIQFE; 6000 N 91DIN !

PARAMETER G(LIQUID,MO;0) 298.15 +GLIQMO; 6000 N 05HOU !

PARAMETER G(LIQUID,TI;0) 298.15 +GLIQTI; 4000 N 91DIN !

PARAMETER G(LIQUID,B,FE;0) 298.15 -195392.478+82.88390754*T; 800 Y
-47176.286-9.7513909*T-59286591*T*(-1); 6000 N 17YAN !

PARAMETER G(LIQUID,B,FE;1) 298.15 +15272.916; 6000 N 17YAN !

PARAMETER G(LIQUID,B,FE;2) 298.15 +46566.503; 6000 N 17YAN !

PARAMETER G(LIQUID,B,FE,MO;0) 298.15 -80861; 6000 N 17YAN !

PARAMETER G(LIQUID,B,FE,TI;0) 298.15 +95000-210*T; 6000 N 19WIT !

PARAMETER G(LIQUID,B,FE,TI;1) 298.15 +276250-210*T; 6000 N 19WIT !

PARAMETER G(LIQUID,B,FE,TI;2) 298.15 +390000-210*T; 6000 N 19WIT !

PARAMETER G(LIQUID,B,MO;0) 298.15 -148828.2+10.9*T; 6000 N 17YAN !

PARAMETER G(LIQUID,B,MO;1) 298.15 -17793.3; 6000 N 17YAN !

PARAMETER G(LIQUID,B,MO;2) 298.15 +21053.3; 6000 N 17YAN !

PARAMETER G(LIQUID,B,MO,TI;1) 298.15 -41953; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(LIQUID,B,MO,TI;2) 298.15 +39339+31.11*T; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(LIQUID,B,TI;0) 298.15 -244933+22.054*T; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(LIQUID,B,TI;1) 298.15 -82544+3.016*T; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(LIQUID,B,TI;2) 298.15 +28288+7.734*T; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(LIQUID,B,TI;3) 298.15 +39360; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(LIQUID,B,C;0) 298.15 -67045+4.47*T; 6000 N 20MIE !

PARAMETER G(LIQUID,B,C;1) 298.15 -36683+2.446*T; 6000 N 20MIE !

PARAMETER G(LIQUID,B,C,FE;0) 298.15 +140000+50*T; 6000 N 20MIE !

PARAMETER G(LIQUID,B,C,FE;1) 298.15 +140000+50*T; 6000 N 20MIE !

PARAMETER G(LIQUID,B,C,FE;2) 298.15 -340000+250*T; 6000 N 20MIE !

PARAMETER G(LIQUID,B,C,TI;1) 298.15 +53*T; 6000 N 95DUS !

PARAMETER G(LIQUID,B,C,TI;2) 298.15 0; 6000 N 95DUS !

PARAMETER G(LIQUID,B,C,TI;3) 298.15 -294500; 6000 N 95DUS !

PARAMETER G(LIQUID,C,FE;0) 298.15 -124320+28.5*T; 6000 N 85GUS !

PARAMETER G(LIQUID,C,FE;1) 298.15 +19300; 6000 N 85GUS !

PARAMETER G(LIQUID,C,FE;2) 298.15 +49260-19*T; 6000 N 85GUS !

PARAMETER G(LIQUID,C,FE,MO;0) 298.15 -37800; 6000 N 27PREF !

PARAMETER G(LIQUID,C,FE,TI;0) 298.15 -123670; 6000 N 99DUM2 !

PARAMETER G(LIQUID,C,MO;0) 298.15 -217800+38.41*T; 6000 N 15ZHA !

PARAMETER G(LIQUID,C,MO;1) 298.15 +30000; 6000 N 15ZHA !

PARAMETER G(LIQUID,C,MO;2) 298.15 +47000; 6000 N 15ZHA !

PARAMETER G(LIQUID,C,MO,TI;0) 298.15 -402258.4; 6000 N 99CHU !

PARAMETER G(LIQUID,C,MO,TI;1) 298.15 -40675.2; 6000 N 99CHU !

PARAMETER G(LIQUID,C,MO,TI;2) 298.15 +24292.1; 6000 N 99CHU !

PARAMETER G(LIQUID,C,TI;0) 298.15 -125409-44.4*T; 6000 N 99DUM !

PARAMETER G(LIQUID,FE,MO;0) 298.15 -6973-0.37*T; 4000 N 05HOU !

PARAMETER G(LIQUID,FE,MO;1) 298.15 -9424+4.502*T; 4000 N 05HOU !

PARAMETER G(LIQUID,FE,TI;0) 298.15 -71347+8.25*T; 6000 N 98DUM !

PARAMETER G(LIQUID,FE,TI;1) 298.15 +7434-4.5*T; 6000 N 98DUM !

PARAMETER G(LIQUID,FE,TI;2) 298.15 +12155+0.25*T; 6000 N 98DUM !

PARAMETER G(LIQUID,MO,TI;0) 298.15 -17494.7-3.57111*T; 6000 N 99CHU !

PARAMETER G(LIQUID,MO,TI;1) 298.15 -463.9+9.0476*T; 6000 N 99CHU !

PHASE B4C % 2 9.000 2.000 !
 CONSTITUENT B4C :B: C:!
 PARAMETER G(B4C,B:C;0) 298.15 +9*GHSERBB+2*GHSERCC-268000+20*T; 6000 N
 20MIE !

TYPE_DEFINITION 1 GES A_P_D BCC_A2 MAGNETIC -1 0.4000!
 PHASE BCC_A2 %1 2 1.000 3.000 !
 CONSTITUENT BCC_A2 :B FE MO TI: B C VA:!
 PARAMETER G(BCC_A2,B:C;0) 298.15 +200000+GHSERBB+3*GHSERCC; 6000 N
 20MIE !
 PARAMETER G(BCC_A2,B:VA;0) 298.15 +GBCCB; 6000 N 17YAN !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE:C;0) 298.15 +GHSERFE+3*GHSERCC+322050+75.667*T;
 6000 N 85GUS !
 PARAMETER TC(BCC_A2,FE:C;0) 298.15 +1043; 6000 N 85GUS !
 PARAMETER BMAG(BCC_A2,FE:C;0) 1 +2.22; 20000 N 85GUS !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +GHSERFE; 6000 N 91DIN !
 PARAMETER TC(BCC_A2,FE:VA;0) 298.15 +1043; 6000 N 91DIN !
 PARAMETER BMAG(BCC_A2,FE:VA;0) 1 +2.22; 20000 N 91DIN !
 PARAMETER G(BCC_A2,MO:B;0) 298.15 +GHSERMO+3*GBCCB-240000+100*T; 6000
 N
 16WIT !
 PARAMETER G(BCC_A2,MO:C;0) 298.15 +GHSERMO+3*GHSERCC+331000-75*T;
 6000
 N 15ZHA !
 PARAMETER G(BCC_A2,MO:VA;0) 298.15 +GHSERMO; 6000 N 05HOU !
 PARAMETER G(BCC_A2,TI:B;0) 298.15 +GBCCTI+3*GBCCB-207312; 6000 N 16WIT
 !
 PARAMETER G(BCC_A2,TI:C;0) 298.15 +GTIC+2*GHSERCC+600000; 6000 N 99DUM
 !
 PARAMETER G(BCC_A2,TI:VA;0) 298.15 +GBCCTI; 4000 N 91DIN !
 PARAMETER G(BCC_A2,B,FE:VA;0) 298.15 -50000+42*T; 6000 N 20MIE !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,MO:C;0) 298.15 -1226000+570*T; 6000 N 92HIL !
 PARAMETER TC(BCC_A2,FE,MO:C;0) 298.15 +335; 6000 N 27PREF !
 PARAMETER TC(BCC_A2,FE,MO:C;1) 298.15 +526; 6000 N 27PREF !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE:C,VA;0) 298.15 -190*T; 6000 N 85GUS !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,MO:VA;0) 298.15 +36818-9.141*T; 6000 N 05HOU !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,MO:VA;1) 298.15 -362-5.724*T; 4000 N 05HOU !
 PARAMETER TC(BCC_A2,FE,MO:VA;0) 298.15 +335; 4000 Y 0; 4000 N 05HOU !
 PARAMETER TC(BCC_A2,FE,MO:VA;1) 298.15 +526; 4000 N 05HOU !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,TI:VA;0) 298.15 -59098+11.5*T; 6000 N 98DUM !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,TI:VA;1) 298.15 -1796+T; 6000 N 98DUM !
 PARAMETER G(BCC_A2,FE,TI:VA;2) 298.15 +5602+3.5*T; 6000 N 98DUM !
 PARAMETER G(BCC_A2,MO,TI:B;0) 298.15 -105000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(BCC_A2,MO:B,VA;0) 298.15 -150000+75*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(BCC_A2,MO,TI:C;0) 298.15 -175027.2; 6000 N 99CHU !
 PARAMETER G(BCC_A2,MO,TI:VA;0) 298.15 +3383.4-10.0774*T; 6000 N 99CHU !
 PARAMETER G(BCC_A2,MO,TI:VA;1) 298.15 -56704.6+32.12*T; 6000 N 99CHU !
 PARAMETER G(BCC_A2,MO,TI:VA;2) 298.15 -15172.4; 6000 N 99CHU !
 PARAMETER G(BCC_A2,TI:B,VA;0) 298.15 -14722.577; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(BCC_A2,TI:C,VA;0) 298.15 -881180+45.5*T; 6000 N 99DUM !

PHASE BETA_RHOMBO_B % 1 1.000 !
 CONSTITUENT BETA_RHOMBO_B :B C MO TI:!
 PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B;0) 298.15 +GHSERBB; 6000 N 17YAN !
 PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,C;0) 298.15 +GHSERCC+10000; 6000 N 20MIE !
 PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,MO;0) 298.15 +GHSERMO+5000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,TI;0) 298.15 +GHSERTI+10000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B,MO;0) 298.15 -27457; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B,C;0) 298.15 +10000; 6000 N 20MIE !

PHASE BM2C % 3 1.000 2.000 1.000 !
 CONSTITUENT BM2C :B: MO: C:!
 PARAMETER G(BM2C,B:MO:C;0) 0.1 +GB2MC; 6000 N 21PW !

PHASE C14_LAVES % 2 2.000 1.000 !
 CONSTITUENT C14_LAVES :FE MO: FE MO:!
 PARAMETER G(C14_LAVES,FE:FE;0) 298.15 +3*GHSERFE+61970; 6000 N 01KOZ !
 PARAMETER G(C14_LAVES,FE:MO;0) 298.15 -10798-
 0.132*T+2*GFCCFE+GHSERMO;
 4000 N 05HOU !
 PARAMETER G(C14_LAVES,MO:FE;0) 298.15 +2*GHSERMO+GHSERFE+193000;
 6000 N
 01KOZ !
 PARAMETER G(C14_LAVES,MO:MO;0) 298.15 +3*GHSERMO+132120; 6000 N 01KOZ
 !

TYPE_DEFINITION 2 GES A_P_D CEMENTITE MAGNETIC -3 0.2800!
 PHASE CEMENTITE %2 2 3.000 1.000 !
 CONSTITUENT CEMENTITE :FE MO: B C:!
 PARAMETER G(CEMENTITE,FE:B;0) 298.15 +3*GHSERFE+GHSERBB-79000+12*T;
 6000 N 20MIE !
 PARAMETER G(CEMENTITE,FE:C;0) .01 +GFCEM; 6000 N 10HAL !
 PARAMETER TC(CEMENTITE,FE:C;0) .01 +485; 6000 N 10HAL !
 PARAMETER BMAG(CEMENTITE,FE:C;0) 1 +1.008; 20000 N 10HAL !
 PARAMETER G(CEMENTITE,MO:C;0) .01 +3*GHSERMO+GHSERCC+77000-57.4*T;
 6000
 N 92HIL !
 PARAMETER G(CEMENTITE,FE:B,C;0) 298.15 +7700-4*T; 6000 N 20MIE !
 PARAMETER G(CEMENTITE,FE,MO:C;0) 298.15 +1E-08; 6000 N 27PREF !

PHASE DIAMOND % 1 1.000 !
 CONSTITUENT DIAMOND :C:!
 PARAMETER G(DIAMOND,C;0) 298.15 +GDIACC; 6000 N 91DIN !

TYPE_DEFINITION 3 GES A_P_D FCC_A1 MAGNETIC -3 0.2800!
 PHASE FCC_A1 %3 2 1.000 1.000 !
 CONSTITUENT FCC_A1 :B FE MO TI: C VA:!
 PARAMETER G(FCC_A1,B:C;0) 298.15 +155000+GHSERBB+GHSERCC; 6000 N 20MIE
 !
 PARAMETER G(FCC_A1,B:VA;0) 298.15 +GFCCB; 6000 N 17YAN !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE:C;0) 298.15 +GFCCFE+GHSERCC+77207-15.877*T; 6000
 N 85GUS !
 PARAMETER TC(FCC_A1,FE:C;0) 298.15 -201; 6000 N 85GUS !

PARAMETER BMAG(FCC_A1,FE:C;0) 1 -2.1; 20000 N 85GUS !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 +GFCCFE; 6000 N 91DIN !
 PARAMETER TC(FCC_A1,FE:VA;0) 298.15 -201; 6000 N 91DIN !
 PARAMETER BMAG(FCC_A1,FE:VA;0) 1 -2.1; 20000 N 91DIN !
 PARAMETER G(FCC_A1,MO:C;0) 298.15 +GHSERMO+GHSERCC-7500-8.3*T
 -750000*T**(-1); 6000 N 15ZHA !
 PARAMETER G(FCC_A1,MO:VA;0) 298.15 +GFCCMO; 6000 N 05HOU !
 PARAMETER G(FCC_A1,TI:C;0) 298.15 +GTIC; 6000 N 99DUM !
 PARAMETER G(FCC_A1,TI:VA;0) 298.15 +GHSERTI+6000-0.1*T; 4000 N 91DIN !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,MO:C;0) 298.15 +6000; 6000 N 27PREF !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,TI:C,VA;0) 298.15 -180000; 6000 N 01LEE !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE:C,VA;0) 298.15 -34671; 6000 N 85GUS !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,MO:VA;0) 298.15 +28347-17.691*T; 4000 N 05HOU !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,TI:VA;0) 298.15 -51625+11*T; 6000 N 98DUM !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,TI:VA;1) 298.15 -1950-6*T; 6000 N 98DUM !
 PARAMETER G(FCC_A1,FE,TI:VA;2) 298.15 +14875; 6000 N 98DUM !
 PARAMETER G(FCC_A1,MO,TI:C;0) 298.15 +28338.9-25.1653*T; 6000 N 99CHU !
 PARAMETER G(FCC_A1,MO:C,VA;0) 298.15 -41300; 6000 N 15ZHA !
 PARAMETER G(FCC_A1,MO,TI:VA;0) 298.15 -23224.5; 6000 N 99CHU !
 PARAMETER G(FCC_A1,TI:C,VA;0) 298.15 -52702-4.6*T; 6000 N 99DUM !
 PARAMETER G(FCC_A1,TI:C,VA;1) 298.15 -121367+31.5*T; 6000 N 99DUM !

TYPE_DEFINITION 4 GES A_P_D FE2B MAGNETIC -3 0.2800!

PHASE FE2B %4 2 2.000 1.000 !

CONSTITUENT FE2B :FE MO TI: B:!

PARAMETER G(FE2B,FE:B;0) 298.15 +2*GHSERFE+GHSERBB-81226.188
 +3.1072761*T; 6000 N 17YAN !

PARAMETER TC(FE2B,FE:B;0) 298.15 +1018; 6000 N 17YAN !

PARAMETER BMAG(FE2B,FE:B;0) 1 +1.91; 20000 N 17YAN !

PARAMETER G(FE2B,TI:B;0) 298.15 +2*GHSERTI+GHSERBB+15000; 6000 N 19WIT
 !

PARAMETER G(FE2B,FE,MO:B;0) 298.15 -265426+12.36*T; 6000 N 17YAN !

PARAMETER G(FE2B,FE,TI:B;0) 298.15 -245000; 6000 N 19WIT !

PHASE FE2TI_C14 % 2 2.000 1.000 !

CONSTITUENT FE2TI_C14 :FE TI: FE MO TI:!

PARAMETER G(FE2TI_C14,FE:TI;0) 298.15 -90800+409*T-73.55318*T*LN(+T)
 -.01017*T**2+124200*T**(-1); 6000 N 98DUM !

PARAMETER G(FE2TI_C14,TI:FE;0) 298.15 +GHSERFE+2*GHSERTI+15000; 6000 N
 98DUM !

PARAMETER G(FE2TI_C14,TI:TI;0) 298.15 +3*GHSERTI+15000; 4000 N 17HAL !

PARAMETER G(FE2TI_C14,FE,TI:FE;0) 298.15 -38000; 6000 N 98DUM !

PARAMETER G(FE2TI_C14,FE:FE,TI;0) 298.15 +16000; 6000 N 98DUM !

PARAMETER G(FE2TI_C14,FE:MO,TI;0) 298.15 +5090; 6000 N 93ZHA !

PARAMETER G(FE2TI_C14,FE,TI:TI;0) 298.15 -38000; 6000 N 98DUM !

PARAMETER G(FE2TI_C14,TI:FE,TI;0) 298.15 +16000; 6000 N 98DUM !

PHASE FE3B % 3 0.700 0.050 0.250 !

CONSTITUENT FE3B :FE: MO: B:!

PARAMETER G(FE3B,FE:MO:B;0) 298.15 -23383+1.17*T

+0.7*GHSERFE+.05*GHSERMO+0.25*GHSERBB; 6000 N 17YAN !

PHASE FE4N_L1 % 2 4.000 1.000 !
 CONSTITUENT FE4N_L1 :FE: C VA:!
 PARAMETER G(FE4N_L1,FE:C;0) 298.15 +4*GHSERFE+GHSERCC+15965; 6000 N
 93DU !

TYPE_DEFINITION 5 GES A_P_D FEB_B27 MAGNETIC -3 0.2800!
 PHASE FEB_B27 %5 2 1.000 1.000 !
 CONSTITUENT FEB_B27 :B FE MO TI: B FE TI:!
 PARAMETER G(FEB_B27,B:B;0) 298.15 +2*GHSERBB+65000; 6000 N 19WIT !
 PARAMETER G(FEB_B27,B:FE;0) 298.15 +GHSERBB+GHSERFE+40000; 6000 N
 19WIT
 !
 PARAMETER G(FEB_B27,B:TI;0) 298.15 +GHSERBB+GHSERTI+40000; 6000 N 19WIT
 !
 PARAMETER G(FEB_B27,FE:B;0) 298.15 -84530+321.9*T-50*T*LN(+T)-.005*T**2
 +530000*T**(-1); 6000 N 19WIT !
 PARAMETER TC(FEB_B27,FE:B;0) 298.15 +580; 6000 N 17YAN !
 PARAMETER BMAG(FEB_B27,FE:B;0) 1 +1.09; 20000 N 17YAN !
 PARAMETER G(FEB_B27,FE:FE;0) 298.15 +2*GHSERFE+30000; 6000 N 19WIT !
 PARAMETER G(FEB_B27,FE:TI;0) 298.15 +GHSERFE+GHSERTI+20000; 6000 N
 19WIT !
 PARAMETER G(FEB_B27,TI:B;0) 298.15 +GTIB+18655; 4000 N 19WIT !
 PARAMETER G(FEB_B27,TI:FE;0) 298.15 +GHSERFE+GHSERTI+20000; 6000 N
 19WIT !
 PARAMETER G(FEB_B27,TI:TI;0) 298.15 +2*GHSERTI+40000; 6000 N 19WIT !
 PARAMETER G(FEB_B27,FE,MO:B;0) 298.15 -193726-51.2*T; 6000 N 17YAN !
 PARAMETER G(FEB_B27,FE,TI:B;0) 298.15 -47500; 6000 N 19WIT !
 PARAMETER G(FEB_B27,FE,TI:B;1) 298.15 +20000; 6000 N 19WIT !
 PARAMETER G(FEB_B27,TI:B,TI;0) 298.15 +9599+5.759*T; 6000 N 19WIT !

PHASE FECN_CHI % 2 5.000 2.000 !
 CONSTITUENT FECN_CHI :FE: C:!
 PARAMETER G(FECN_CHI,FE:C;0) 298.15 -11287.4+1013.78*T-176.412*T*LN(+T)
 +810869*T**(-1); 6000 N 93DU !

PHASE FETI_B2 % 2 1.000 1.000 !
 CONSTITUENT FETI_B2 :FE: TI:!
 PARAMETER G(FETI_B2,FE:TI;0) 298.15 -60000+243*T-44.9929*T*LN(+T)
 -.00843*T**2+102000*T**(-1); 6000 N 98DUM !

PHASE GRAPHITE % 1 1.000 !
 CONSTITUENT GRAPHITE :B C:!
 PARAMETER G(GRAPHITE,B;0) 298.15 +GHSERBB+5000; 6000 N 20MIE !
 PARAMETER G(GRAPHITE,C;0) 298.15 +GHSERCC; 6000 N 91DIN !
 PARAMETER G(GRAPHITE,B,C;0) 298.15 +34386+8.679*T; 6000 N 20MIE !

PHASE HCP_A3 % 2 1.000 0.500 !
 CONSTITUENT HCP_A3 :FE MO TI: B C VA:!
 PARAMETER G(HCP_A3,FE:B;0) 298.15 +GHCPFE+0.5*GHCPB+7500; 6000 N 19WIT
 !
 PARAMETER G(HCP_A3,FE:C;0) 298.15 +GFCCFE+0.5*GHSERCC+52905-11.9075*T;
 6000 N 88AND !

PARAMETER G(HCP_A3,FE:VA;0) 298.15 +GHCPFE; 6000 N 91DIN !
 PARAMETER G(HCP_A3,MO:B;0) 298.15 +GHSERMO+0.5*GHSERBB; 6000 N 16WIT
 !
 PARAMETER G(HCP_A3,MO:C;0) 298.15 +GHSERMO+0.5*GHSERCC-24150-3.625*T
 -163000*T*(-1); 6000 N 15ZHA !
 PARAMETER G(HCP_A3,MO:VA;0) 298.15 +GHCPMO; 6000 N 15ZHA !
 PARAMETER G(HCP_A3,TI:B;0) 298.15 +GHSERTI+0.5*GHSERBB-53603; 6000 N
 16WIT !
 PARAMETER G(HCP_A3,TI:C;0) 298.15 +GHSERTI+0.5*GHSERCC-67577-8.6*T;
 6000 N 99DUM !
 PARAMETER G(HCP_A3,TI:VA;0) 298.15 +GHSERTI; 6000 N 91DIN !
 PARAMETER G(HCP_A3,FE,TI:B;0) 298.15 -125000; 6000 N 19WIT !
 PARAMETER G(HCP_A3,FE,MO:C;0) 298.15 +13030-33.8*T; 6000 N 27PREF !
 PARAMETER G(HCP_A3,FE:C,VA;0) 298.15 -22126; 6000 N 93DU !
 PARAMETER G(HCP_A3,FE,TI:VA;0) 298.15 -28750+11*T; 6000 N 98DUM !
 PARAMETER G(HCP_A3,FE,TI:VA;1) 298.15 -1700-6*T; 6000 N 98DUM !
 PARAMETER G(HCP_A3,FE,TI:VA;2) 298.15 +15000; 6000 N 98DUM !
 PARAMETER G(HCP_A3,MO,TI:B;0) 298.15 +25000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(HCP_A3,MO,TI:C;0) 298.15 -6774.4; 6000 N 99CHU !
 PARAMETER G(HCP_A3,MO:C,VA;0) 298.15 +4150; 6000 N 15ZHA !
 PARAMETER G(HCP_A3,MO,TI:VA;0) 298.15 +22760-6*T; 6000 N 99CHU !
 PARAMETER G(HCP_A3,TI:B,VA;0) 298.15 +9115.367; 6000 N 16WIT !

PHASE KSI_CARBIIDE % 2 3.000 1.000 !

CONSTITUENT KSI_CARBIIDE :FE MO: C VA:!

PARAMETER G(KSI_CARBIIDE,FE:C;0) 298.15
 +3*GHSERFE+GHSERCC+14540+20*T;
 6000 N 88AND !

PARAMETER G(KSI_CARBIIDE,FE:VA;0) 298.15 +3*GHSERFE+300000; 6000 N 01KOZ
 !

PARAMETER G(KSI_CARBIIDE,MO:C;0) 298.15 +3*GHSERMO+GHSERCC+167009-
 33*T;
 6000 N 88AND !

PARAMETER G(KSI_CARBIIDE,MO:VA;0) 298.15 +3*GHSERMO+300000; 6000 N
 01KOZ

!

PARAMETER G(KSI_CARBIIDE,FE,MO:C;0) 298.15 -380000; 6000 N 27PREF !

PHASE M23C6_D84 % 3 20.000 3.000 6.000 !

CONSTITUENT M23C6_D84 :FE: FE MO: B C:!

PARAMETER G(M23C6_D84,FE:FE:B;0) 298.15 +23*GHSERFE+6*GHSERBB-435000
 +60*T; 6000 N 20MIE !

PARAMETER G(M23C6_D84,FE:MO:C;0) 298.15
 +20*GHSERFE+3*GHSERMO+6*GHSERCC
 -76351-5.0949*T; 6000 N 92QIU !

PARAMETER G(M23C6_D84,FE:FE:B,C;0) 298.15 -204000+110*T; 6000 N 20MIE !

PHASE M2B_C16 % 2 0.667 0.333 !

CONSTITUENT M2B_C16 :FE MO TI VA: B VA:!

PARAMETER G(M2B_C16,MO:B;0) 298.15 +0.667*GHSERMO+0.333*GHSERBB-43383
 +8.762*T-1.2*T*LN(+T)+.0015*T**2; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(M2B_C16,MO:VA;0) 298.15 +0.667*GHSERMO+3931+5.458*T; 6000 N

16WIT !
 PARAMETER G(M2B_C16,TI:B;0) 298.15 +0.667*GHSEMO+0.333*GHSEBB+49000;
 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(M2B_C16,TI:VA;0) 298.15 +0.667*GHSERTI+30000; 6000 N 16WIT
 !
 PARAMETER G(M2B_C16,VA:B;0) 298.15 +0.333*GHSEBB+12146; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(M2B_C16,VA:VA;0) 298.15 +4.125*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(M2B_C16,FE,MO:B;0) 298.15 -80000+5*T; 6000 N 17YAN !
 PARAMETER G(M2B_C16,MO,TI:B;0) 298.15 -117545-23.986*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(M2B_C16,MO,TI:B;1) 298.15 +45000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(M2B_C16,MO:B,VA;0) 298.15 +3882; 6000 N 16WIT !

PHASE M3C2_D510 % 2 3.000 2.000 !
 CONSTITUENT M3C2_D510 :MO: C:!
 PARAMETER G(M3C2_D510,MO:C;0) 298.15 +3*GHSEMO+2*GHSECC-23413;
 6000 N
 92HIL !

PHASE M5C2 % 2 5.000 2.000 !
 CONSTITUENT M5C2 :FE MO: C:!
 PARAMETER G(M5C2,FE:C;0) 298.15 +5*GHSEFE+2*GHSECC+54852-33.7518*T;
 6000 N 93LEE !
 PARAMETER G(M5C2,MO:C;0) 298.15 +300000+5*GHSEMO+2*GHSECC; 6000 N
 01KOZ !

PHASE M6C % 4 2.000 2.000 2.000 1.000 !
 CONSTITUENT M6C :FE: MO: FE MO: C:!
 PARAMETER G(M6C,FE:MO:FE:C;0) 298.15
 +4*GHSEFE+2*GHSEMO+GHSECC+77705
 -101.5*T; 6000 N 90HUA !
 PARAMETER G(M6C,FE:MO:MO:C;0) 298.15 +2*GHSEFE+4*GHSEMO+GHSECC
 -122410+30.25*T; 6000 N 01KOZ !
 PARAMETER G(M6C,FE:MO:FE,MO:C;0) 298.15 -37700; 6000 N 01KOZ !

PHASE M7C3_D101 % 2 7.000 3.000 !
 CONSTITUENT M7C3_D101 :FE MO: C:!
 PARAMETER G(M7C3_D101,FE:C;0) 298.15 +7*GHSEFE+3*GHSECC+75000
 -48.2168*T; 6000 N 92LEE !
 PARAMETER G(M7C3_D101,MO:C;0) 298.15 +7*GHSEMO+3*GHSECC-77027-
 22.04*T;
 6000 N 92HIL !
 PARAMETER G(M7C3_D101,FE,MO:C;0) 298.15 -60000; 6000 N 01KOZ !

PHASE MB2_C32 % 2 1.000 2.000 !
 CONSTITUENT MB2_C32 :B FE MO TI: B MO TI VA:!
 PARAMETER G(MB2_C32,B:B;0) 298.15 +3*GHSEBB+89628; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,B:MO;0) 298.15 +2*GHSEMO+GHSEBB-29580; 6000 N
 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,B:TI;0) 298.15 +2*GHSERTI+GHSEBB; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,MO:B;0) 298.15 +GHSEMO+2*GHSEBB-110325-7.281*T;
 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,MO:MO;0) 298.15 +3*GHSEMO+165000; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(MB2_C32,MO:TI;0) 298.15 +GHSERMO+2*GHSERTI+65000; 6000 N
 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,MO:VA;0) 298.15 +13106+GHSERMO; 6000 N 17YAN !
 PARAMETER G(MB2_C32,TI:B;0) 298.15 -36600+0.14*T*LN(+T)-.00037*T**2
 +GTIB2; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,TI:MO;0) 298.15 +2*GHSERMO+GHSERTI+65000; 6000 N
 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,TI:TI;0) 298.15 +3*GHSERTI+18000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,B,MO:B;0) 298.15 +1848975; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,B:B,TI;0) 298.15 +98091; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,MO,TI:B;0) 298.15 +246400-236*T+.0538*T**2; 6000 N
 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,MO,TI:B;1) 298.15 -81315+34.26*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,MO:B,MO;0) 298.15 -588240+118.881*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB2_C32,TI:B,TI;0) 298.15 +98091; 6000 N 16WIT !

PHASE MB_ALPHA % 2 0.500 0.500 !
 CONSTITUENT MB_ALPHA :MO TI VA: B VA:!
 PARAMETER G(MB_ALPHA,MO:B;0) 298.15 +0.5*GHSERMO+0.5*GHSERBB-54990
 -.098*T+0.3*T*LN(+T); 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_ALPHA,MO:VA;0) 298.15 +0.5*GHSERMO+88805; 6000 N 16WIT
 !
 PARAMETER G(MB_ALPHA,TI:B;0) 298.15 +0.5*GHSERTI+0.5*GHSERBB-45000;
 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_ALPHA,TI:VA;0) 298.15 +0.5*GHSERTI+5000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_ALPHA,VA:B;0) 298.15 +0.5*GHSERBB+28579; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_ALPHA,VA:VA;0) 298.15 +3108.4*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_ALPHA,MO,TI:B;0) 298.15 -120770+27*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_ALPHA,MO,TI:B;1) 298.15 +20000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_ALPHA,MO:B,VA;0) 298.15 -75000; 6000 N 16WIT !

PHASE MB_BETA % 2 0.500 0.500 !
 CONSTITUENT MB_BETA :B FE MO TI VA: B FE TI VA:!
 PARAMETER G(MB_BETA,MO:B;0) 298.15 +0.5*GHSERMO+0.5*GHSERBB-52317
 +0.947*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_BETA,MO:TI;0) 298.15 +0.5*GHSERMO+0.5*GHSERTI+20000;
 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_BETA,MO:VA;0) 298.15 +0.5*GHSERMO+24000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_BETA,TI:B;0) 298.15 +0.5*GHSERBB+0.5*GHSERTI-79325
 -9.49*T+1.69*T*LN(+T)-9.76E-05*T**2; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_BETA,TI:TI;0) 298.15 +GHSERTI+25000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_BETA,TI:VA;0) 298.15 +0.5*GHSERTI+53000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_BETA,VA:B;0) 298.15 +0.5*GHSERBB+21000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_BETA,VA:TI;0) 298.15 +0.5*GHSERTI+53000; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_BETA,VA:VA;0) 298.15 +15*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_BETA,FE,MO:B;0) 298.15 -70676-27*T; 6000 N 17YAN !
 PARAMETER G(MB_BETA,MO,TI:B;0) 298.15 -53000+9.7*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_BETA,MO,TI:B;1) 298.15 -59500+20*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_BETA,MO,TI:B;2) 298.15 +16500; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MB_BETA,MO:B,VA;0) 298.15 +3000; 6000 N 16WIT !

PHASE MC_ETA % 2 1.000 1.000 !

CONSTITUENT MC_ETA :MO TI: C VA:!
 PARAMETER G(MC_ETA,MO:C;0) 298.15 +GHSERMO+GHSERCC-9100-5.35*T
 -750000*T**(-1); 6000 N 15ZHA !
 PARAMETER G(MC_ETA,MO:VA;0) 298.15 +GHSERMO+15200+0.63*T; 6000 N
 15ZHA
 !
 PARAMETER G(MC_ETA,TI:C;0) 298.15 +GHSERTI+GHSERCC-95000; 6000 N 96SHI
 !
 PARAMETER G(MC_ETA,TI:VA;0) 298.15 +GHSERTI+20000; 6000 N 96SHI !
 PARAMETER G(MC_ETA,MO,TI:C;0) 298.15 -110500; 6000 N 96SHI !
 PARAMETER G(MC_ETA,MO:C,VA;0) 298.15 -59500; 6000 N 15ZHA !

PHASE MC_SHP % 2 1.000 1.000 !
 CONSTITUENT MC_SHP :C: MO:!
 PARAMETER G(MC_SHP,C:MO;0) 298.15 +GHSERMO+GHSERCC-32983+2.5*T; 6000
 N
 15ZHA !

PHASE MO2B5_D8I % 2 0.320 0.680 !
 CONSTITUENT MO2B5_D8I :FE MO TI VA: B VA:!
 PARAMETER G(MO2B5_D8I,MO:B;0) 298.15 +0.32*GHSERMO+0.68*GHSERBB-
 43973
 -1.328*T+0.35*T*LN(+T); 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MO2B5_D8I,MO:VA;0) 298.15 +0.32*GHSERMO+9133; 6000 N 16WIT
 !
 PARAMETER G(MO2B5_D8I,TI:B;0) 298.15 +0.32*GHSERTI+0.68*GHSERBB-47100
 +1.325*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MO2B5_D8I,TI:VA;0) 298.15 +0.32*GHSERTI+5000; 6000 N 16WIT
 !
 PARAMETER G(MO2B5_D8I,VA:B;0) 298.15 +0.68*GHSERBB+8946+2.486*T; 6000 N
 16WIT !
 PARAMETER G(MO2B5_D8I,VA:VA;0) 298.15 +19.827*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MO2B5_D8I,FE,MO:B;0) 298.15 -65842.857; 6000 N 17YAN !
 PARAMETER G(MO2B5_D8I,MO,TI:B;0) 298.15 -131340+36.7*T; 6000 N 16WIT !

PHASE MOB4 % 2 0.200 0.800 !
 CONSTITUENT MOB4 :MO TI VA: B VA:!
 PARAMETER G(MOB4,MO:B;0) 298.15 +0.2*GHSERMO+0.8*GHSERBB-
 29800+1.876*T;
 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MOB4,MO:VA;0) 298.15 +0.2*GHSERMO+96313; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MOB4,TI:B;0) 298.15 +0.2*GHSERTI+0.8*GHSERBB-5000; 6000 N
 16WIT !
 PARAMETER G(MOB4,TI:VA;0) 298.15 +0.2*GHSERTI+11361; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MOB4,VA:B;0) 298.15 +0.8*GHSERBB+515+4.136*T; 6000 N 16WIT
 !
 PARAMETER G(MOB4,VA:VA;0) 298.15 +33.705*T; 6000 N 16WIT !
 PARAMETER G(MOB4,MO,TI:B;0) 298.15 -108000+23.5*T; 6000 N 16WIT !

PHASE MU_D85 % 4 1.000 4.000 2.000 6.000 !
 CONSTITUENT MU_D85 :FE MO: MO: FE MO: FE MO:!
 PARAMETER G(MU_D85,FE:MO:FE:FE;0) 298.15 +9*GHSERFE+4*GHSERMO+74090

-76.67*T; 6000 N 14RAJ !
 PARAMETER G(MU_D85,FE:MO:FE:MO;0) 298.15
 +3*GHSERFE+10*GHSERMO+445950;
 6000 N 14RAJ !
 PARAMETER G(MU_D85,FE:MO:MO:FE;0) 298.15 +7*GHSERFE+6*GHSERMO-68875
 +8.955*T; 6000 N 14RAJ !
 PARAMETER G(MU_D85,FE:MO:MO:MO;0) 298.15
 +GHSERFE+12*GHSERMO+340960;
 6000 N 14RAJ !
 PARAMETER G(MU_D85,MO:MO:FE:FE;0) 298.15
 +8*GHSERFE+5*GHSERMO+100890;
 6000 N 14RAJ !
 PARAMETER G(MU_D85,MO:MO:FE:MO;0) 298.15
 +2*GHSERFE+11*GHSERMO+484770;
 6000 N 14RAJ !
 PARAMETER G(MU_D85,MO:MO:MO:FE;0) 298.15
 +6*GHSERFE+7*GHSERMO+23550;
 6000 N 14RAJ !
 PARAMETER G(MU_D85,MO:MO:MO:MO;0) 298.15 +13*GHSERMO+394940; 6000 N
 14RAJ !
 PARAMETER G(MU_D85,FE:MO:FE,MO:FE;0) 298.15 -137510+105.096*T; 6000 N
 14RAJ !

PHASE MU_PHASE % 3 7.000 2.000 4.000 !
 CONSTITUENT MU_PHASE :FE MO: FE MO TI: FE MO TI:!
 PARAMETER G(MU_PHASE,FE:MO:TI;0) 298.15
 +7*GFCCFE+2*GHSERMO+4*GBCCTI;
 6000 N 93ZHA !
 PARAMETER G(MU_PHASE,FE:TI:MO;0) 298.15
 +7*GFCCFE+2*GBCCTI+4*GHSERMO
 -201070; 6000 N 93ZHA !

PHASE R_PHASE % 3 27.000 14.000 12.000 !
 CONSTITUENT R_PHASE :FE: MO: FE MO:!
 PARAMETER G(R_PHASE,FE:MO:FE;0) 298.15 -77487-50.486*T
 +27*GFCCFE+14*GHSERMO+12*GHSERFE; 4000 N 05HOU !
 PARAMETER G(R_PHASE,FE:MO:MO;0) 298.15 +313474-289.472*T
 +27*GFCCFE+26*GHSERMO; 4000 N 05HOU !

PHASE SIGMA % 3 8.000 4.000 18.000 !
 CONSTITUENT SIGMA :FE: MO: FE MO:!
 PARAMETER G(SIGMA,FE:MO:FE;0) 298.15 -1813-
 27.272*T+8*GFCCFE+4*GHSERMO
 +18*GHSERFE; 6000 N 05HOU !
 PARAMETER G(SIGMA,FE:MO:MO;0) 298.15 +83326-69.618*T
 +8*GFCCFE+22*GHSERMO; 4000 N 05HOU !
 PARAMETER G(SIGMA,FE:MO:FE,MO;0) 298.15 +222909; 4000 N 05HOU !

PHASE TAU2_D5A % 3 0.200 0.400 0.400 !
 CONSTITUENT TAU2_D5A :FE: MO: B:!
 PARAMETER G(TAU2_D5A,FE:MO:B;0) 298.15 -
 49500+0.2*GHSERFE+0.4*GHSERMO

+0.4*GHSEB; 6000 N 17YAN !

PHASE TAU4_D7B % 3 0.290 0.150 0.560 !

CONSTITUENT TAU4_D7B :FE MO: FE MO: B:!

PARAMETER G(TAU4_D7B,FE:MO:B;0) 298.15 -50900+6.8*T

+0.29*GHSEB+0.15*GHSEMO+0.56*GHSEB; 6000 N 17YAN !

PARAMETER G(TAU4_D7B,MO:FE:B;0) 298.15 -37000-7*T

+0.18*GHSEB+0.26*GHSEMO+0.56*GHSEB; 6000 N 17YAN !

PARAMETER G(TAU4_D7B,FE,MO:MO:B;0) 298.15 -87500; 6000 N 17YAN !

PHASE TI3B4_D7B % 2 3.000 4.000 !

CONSTITUENT TI3B4_D7B :FE MO TI: B:!

PARAMETER G(TI3B4_D7B,MO:B;0) 298.15 +4*GHSEB+3*GHSEMO; 6000 N
16WIT

!

PARAMETER G(TI3B4_D7B,TI:B;0) 298.15 -39414+0.14*T*LN(+T)-.00037*T**2

+2*GTIB+GTIB2; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(TI3B4_D7B,MO,TI:B;0) 298.15 -538733+92*T; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(TI3B4_D7B,MO,TI:B;1) 298.15 +174130; 6000 N 16WIT !

PHASE TIB_B27 % 2 1.000 1.000 !

CONSTITUENT TIB_B27 :MO TI: B MO TI:!

PARAMETER G(TIB_B27,MO:B;0) 298.15 +GHSEMO+GHSEB-50000; 6000 N
16WIT

!

PARAMETER G(TIB_B27,MO:MO;0) 298.15 +2*GHSEMO+10000; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(TIB_B27,MO:TI;0) 298.15 +GHSEMO+GHSETI+75000; 6000 N

16WIT !

PARAMETER G(TIB_B27,TI:B;0) 298.15 +GTIB-1425+0.35*T; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(TIB_B27,TI:MO;0) 298.15 +GHSEMO+GHSETI+75000; 6000 N

16WIT !

PARAMETER G(TIB_B27,TI:TI;0) 298.15 +2*GHSETI+40000; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(TIB_B27,MO,TI:B;0) 298.15 -155209; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(TIB_B27,MO,TI:B;1) 298.15 -75347; 6000 N 16WIT !

PARAMETER G(TIB_B27,TI:B,TI;0) 298.15 -26174+22.731*T; 6000 N 16WIT !

PHASE V3C2 % 2 3.000 2.000 !

CONSTITUENT V3C2 :FE MO: C:!

PARAMETER G(V3C2,FE:C;0) 298.15 +7250+741.566*T-125.833*T*LN(+T)

+779485*T**(-1); 6000 N 92QIU !

\$ =====

LIST_OF_REFERENCES

NUMBER SOURCE

- 17YAN 'X.O. Yang et al., Calphad, 59, (2017) p 189-198'
 91DIN 'Dinsdale, A. (1991). SGTE data for pure elements. calphad,
 15(4), 317-425.'
 05HOU 'J. Houserova, Calphad, 29(2), (2005) p 133-139'
 19WIT 'V.T. Witusiewicz et al., J. Alloys Compd., 800, (2019) p 419
 -449'

16WIT 'V.T. Witusiewicz et al., J. Alloys Compd., 655, (2016) p 336
-352'
20MIE '*** Not set by database or user'
95DUS '*** Not set by database or user'
85GUS 'P. Gustafson, Scan. J. Metall. vol 14, (1985) p 259-267'
27PREF '*** Not set by database or user'
99DUM2 'L.F.S. Dumitrescu et al., ISIJ Int., 39,(1999) p 84-90'
15ZHA 'C. Zhang et al., Calphad, 51, (2015) p 104-110'
99CHU 'H. Chung et al., J. Alloys Cmpds., 282, (1999) p 142-148'
99DUM 'L.F.S. Dumitrescu et al., Z. Metallkd., 90, (1999) p 534
-541'
98DUM 'L.F.S. Dumitrescu et al., J. Phase Equilib., 19, (1998) p
441-448'
92HIL 'M. Hillert et al., J. Phase Equil., 13(5),(1992) p 512-521'
01KOZ 'Kozeschnik, E., & Buchmayr, B. (2001).'

10HAL 'B. Hallstedt et al., Calphad. 34, (2010) p 129-133'
01LEE 'B.-J. Lee, Metall. Mater. Trans. A, 32A,(2001) p 2423-2439'
17HAL '*** Not set by database or user'
93ZHA 'J. Zhan-Peng et al., Metall. Trans. A, 24.10, (1993) p 2137
-2144'
93DU 'H. Du, J. Phase Equilib., 14, (1993) p 682-93'
88AND 'J.-O. Andersson, Calphad, 12, (1988) p 9-23'
92QIU 'C. Qiu, ISIJ international, 32(10), (1992) p 1117-1127'
93LEE 'B.-J. Lee, Metall. Trans. A, 24A, 1017-25 (1993)'
90HUA '*** Not set by database or user'
92LEE 'B.-J. Lee, Calphad, 16,(1992) p 121-149'
96SHI 'J.-H. Shim et al., Metal. and Mat. Trans., B 27.6, (1996) p
955-966'
14RAJ 'V.B. Rajkumar et al., J. Alloys Compd., 611, (2014) p 303
-312'
21PW '*** Not set by database or user'
!



товариство з обмеженою відповідальністю
Міжгалузевий науково-виробничий центр
"ЕПСІЛОН ЛТД"

Україна, 76014, м. Івано-Франківськ, вул. Макуха, 2Е, тел./факс (0342) 559 000,
 Web: www.epsilon.ltd.ua E-mail: office.epsilon@gmail.com epsilon@utel.net.ua
 Інд. под. № 326049009156, свідоцтво № 12876493, код 32604908
 IBAN UA953204780000000026003121705 в АБ "Укргазбанк",
 IBAN UA903366770000026008052519230 в Івано-Франківській філії КБ "Приватбанк"

№ _____
 на № _____ від _____



АКТ




**проведення промислових випробувань ножів-корознімачів верстата 2ОК63-1 зміцнених
 наплавленням покриттям із дослідного матеріалу**

Даний акт складено в тому, що у період з 24.08.20 р. по 26.08.20 р. на ТзОВ Міжгалузевий науково-виробничий центр «Епсілон ЛТД» (офіційного представника компанії «Lastek Belgium p.v» (Бельгія)) за участю: директора по виробництву, к.т.н. Луцака Л. Д. та представників Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу: к.т.н. доц. Присяжнюка П.М., доц. Бурди М.Й., аспіранта Іванова О.О. було проведено зміцнення робочих органів ножів-корознімачів верстата 2ОК63-1, що експлуатується ЦБМ «Осмолода» (м. Калуш) наплавленням розробленого матеріалу. У період з 07.12.20 р. по 11.12.20 р. за участю: директора, к.т.н. Пилипченка О. В., директора по виробництву, к.т.н. Луцака Л. Д., завідувача лабораторією Сенютовича А. Р. та представників Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу: к.т.н. доц. Присяжнюка П.М., доц. Бурди М.Й., аспіранта Іванова О.О. проводилось планове відновлення робочих поверхонь ножів-корознімачів.

Результати планової перевірки, проведеної лінійним методом, показали, що зміцнення вказаного інструменту дослідними порошковими електродами, розробленими Івановом О.О. дозволяє підвищити стійкість ножів-корознімачів у 2,5 - 2,8 разів порівняно зі ножами, зміцненими серійними електродами марки Т-590.

Враховуючи, що розроблені в дисертаційній роботі Іванова О.О. матеріал і технологія дозволяють отримати значний економічний ефект, доцільно розглянути питання про необхідність їх впровадження з метою підвищення зносостійкості інструменту для зняття кори з деревини.

Представники ІФНТУНГ:

 Присяжнюк П.М.
 Бурда М.Й.
 Іванов О.О.

Представники ТзОВ «Епсілон ЛТД»:

 Пилипченко О.В.
 Луцак Л.Д.
 Сенютович А.Р.

ДОДАТОК В

АГРОПРОМИСЛОВА ФІРМА «ЗЛАК»

Юрид. адреса: 78227, Івано-Франківська обл. Коломийський р-н, с.
Струпків, вул. Набережна, 1
р/р UA423204780000026006924855809 МФО 320478,
ЄДРПОУ 23798667, ІПН 237986609137, свідоцтво 12766511
тел./факс: 0342 71-72-99, e-mail: agrofirma.zlak@gmail.com



АКТ




проведення промислових випробувань шнека преса СМК 435 для виготовлення будівельної кераміки зміцненого наплавленням покриттям із дослідного матеріалу

Даний акт складено в тому, що у період з 01.10.20 р. по 27.11.20 р. на Цегельному заводі АПФ «ЗЛАК» за участю: директора заводу Вульчина Д.В., начальника цеху Нагорняка М.В. і представників Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу: к.т.н. доц. Присяжнюка П.М., ктн. доц. Матвієнків О.М., аспіранта Іванова О.О. було проведено випробування шнека преса СМК 435 для виготовлення будівельної кераміки на стійкість, зміцненого методом електродугового наплавлення зносостійких покриттів із дослідного матеріалу у вигляді порошкових електродів, який розроблений у дисертаційній роботі Іванова О.О.



Промислові випробування показали, що зміцнення вказаного обладнання показали, що зміцнення вказаного обладнання дослідними порошковими електродами дозволяє підвищити його стійкість у 1,9-2,0 рази порівняно зі шнеками, зміцненими серійними електродами марки Lastek 2400.

Враховуючи, що розроблені в дисертаційній роботі Іванова О.О. матеріал і технологія дозволяють отримати значний економічний ефект, доцільно розглянути питання про необхідність їх впровадження з метою підвищення зносостійкості робочих органів обладнання для виготовлення будівельної кераміки.

Представники ІФНТУНГ:

 Присяжнюк П.М.
 Матвієнків О.М.
 Іванов О.О.

Представники Цегельного заводу АПФ «ЗЛАК»:

 Вульчин Д.В.
 Нагорняк М.В.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший проректор
Івано-Франківського національного технічного
університету нафти і газу


проф. Мандрик О.М.

АКТ

про використання у навчальному процесі Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу наукових результатів дисертаційної роботи Іванова О.О. “Особливості структуроутворення та властивості електродугових покриттів із порошкових дротів на основі системи Fe-Ti-B-C”, яка представлена на здобуття наукового ступеня доктор філософії

В Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу у навчальному процесі кафедри зварювання при підготовці бакалаврів за спеціальністю 131 – “Прикладна механіка” використовуються матеріали аспіранта Іванова О.О. при вивченні дисципліни “Основи матеріалознавства”, зокрема:

- при засвоєнні лекційного матеріалу за темами Т 1.1 «Особливості атомно-кристалічної будови металів» - вивчення будови зерна матеріалу шляхом суміщення стереографічної металографії на прикладі розробленої 3d моделі зерна; Т 1.3 “Вплив хімічного складу на рівноважну структуру сплавів” – вивчення зміни фазового складу при зміні хімічного складу на прикладі розробленого політермічного січення багатокомпонентної системи;

- при проведенні лабораторних занять Л 1.2 «Діаграма стану двокомпонентних сплавів» - при використанні розробленої термодинамічної бази даних, для побудови діаграм стану двокомпонентних сплавів в багатокомпонентній системі Fe-Ti-Mo-B-C.

При вивченні вказаної дисципліни використовуються як додаткова література наступні наукові праці О.О. Іванова:

1. Іванов О., Дослідження структури та властивостей зносостійких покриттів отриманих методом наплавлення порошковими електродами на основі системи Fe-Ti-B-C, *Центральноукраїнський науковий вісник. Технічні науки*, 2020, вип. 3(34), с. 81-87. DOI: [https://doi.org/10.32515/2664-262X.2020.3\(34\).81-87](https://doi.org/10.32515/2664-262X.2020.3(34).81-87)

Начальник навчального відділу

Зав. каф. зварювання, д.т.н., проф.

Доцент каф. зварювання, к.т.н., доц.





Я.В. Штанько

Л.С. Шлапак

П.М. Присяжнюк