

ГАЛУЗЕВЕ МАШИНОБУДУВАННЯ

УДК 621.891

**В.В. Аулін, проф., д-р техн. наук, О.В. Кузик, доц., канд. техн. наук,
В.М. Кропівний, проф., канд. техн. наук**

*Кіровоградський національний технічний університет, м. Кіровоград, Україна,
E-mail: Aulin52@mail.ru*

З'ясування природи процесів структурних та фазових перетворень в залізовуглецевих сплавах на основі утворення молекулярної форми вуглецу

Показано, що фуллерени у залізовуглецевих сплавах утворюються під час металургійних процесів, їх первинної кристалізації і в ході структурних і фазових перетворень. Визначено роль фуллеренів в поліпшенні динамічних властивостей структури залізовуглецевих сплавів на субзеренном рівні подібна ролі дислокаций та інших дефектів на атомному рівні. З'ясовано, що керування стабільністю їх структури, надійністю під час експлуатації, пов'язані з вмістом фуллеренів, при термічних впливах різної природи. Встановлено, що утворення фуллеренів відбувається переважно в нерівноважних умовах, а їх кількість залежить від особливостей термічної обробки.

Проаналізовані методи ідентифікації фуллеренів у зразках сталей та чавунів. Досліджено розподіл фуллеренів по перетину зразків при лазерній обробці та цементації. Виявлена кореляція в розташуванні екстремумів вмісту фуллеренів і значень мікротвердості, впливу на формування структури та фізико-механічні властивості сплавів, а також участь форми вуглецу в дисипації енергії поряд з відомими структурами адаптації.

Обґрунтовано механізм утворення фуллеренів у залізовуглецевих сплавах з використанням процесу фракціонування атомів вуглецу і заліза, та його структуроутворення, а також потенціалу парної взаємодії.

залізовуглецевий сплав, фуллерени, структурні та фазові перетворення, методи ідентифікації, фракціонування, цементація, мікротвердість, самоорганізація

В.В. Аулін, проф., д-р техн. наук, А.В. Кузик, доц., канд. техн. наук, В.Н. Кропівний, проф., канд. техн. наук

Кировоградский национальный технический университет, г. Кировоград, Украина

Выяснение природы процессов структурных и фазовых превращений в железоуглеродистых сплавах на основе образования молекулярной формы углерода

Показано, что фуллерены в железоуглеродистых сплавах образуются при металлургических процессах, их первичной кристаллизации и в ходе структурных и фазовых превращений. Определена роль фуллеренов в улучшении динамических свойств структуры железоуглеродистых сплавов на субзеренном уровне подобно роли дислокаций и других дефектов на атомном уровне. Поэтому управление стабильностью структуры фуллеренов, надежностью при эксплуатации, связанные с содержанием фуллеренов в стали при термических воздействиях различной природы.

По результатам мультифрактального параметризации структур железоуглеродистых сплавов, установлено, образования фуллеренов преимущественно в неравновесных условиях (условиях лазерной обработки), а их количество зависит от особенностей термической обработки.

Проанализированы методы идентификации фуллеренов в образцах сталей и чугунов. Экспериментально исследовано распределение фуллеренов по сечению образцов поданных термической лазерной обработке и цементации различными способами. Обнаружена корреляция в расположении экстремумов содержания фуллеренов и значений микротвердости, что влияет на формирование структуры сплавов и их физико-механические свойства, а также участие этой формы углерода в диссипации энергии наряду с известными структурами адаптации.

© В.В. Аулін, О.В. Кузик, В.М. Кропівний, 2016

Обоснован механизм образования фуллеренов в железоуглеродистых сплавах с использованием процесса фракционирования атомов углерода и железа, и структурообразования железоуглеродистых сплавов, а также потенциала парного взаимодействия.

железоуглеродистые сплавы, фуллерены, структурные и фазовые превращения, методы идентификации, фракционирование, цементация, микротвердость, самоорганизация

Постановка проблеми. Відомі випадки руйнування деталей машин в процесі експлуатації, в тому числі і сільськогосподарських, внаслідок перерозподілу вуглецю в структурі металу і появи фаз, які були відсутні початково. В зв'язку з цим є необхідність ретельних досліджень, спрямованих на вивчення поведінки вуглецю в складі ряду фаз, його самостійних модифікацій і їх перетворень при термічних впливах і в процесі експлуатації.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В науковій літературі такі вчені як Шоршоров М.Х., Манохін А.І., Рахманов Н.Я., Сіренко А.Ф., Драпкін Б.М., Фокін Б.В., Савуляк В.І., Аулін В.В., Кімстач Г.М., Гуляєв А.П., Залкин В.М., Левицький В.В., Дозморов С.В., Любченко А.П., Жуков А.А., Білоус М.В., Новожилов В.Б., Шейко Ю.В., Білецький А.К., Корнієнко Е.Н., Гветадзе Р.Г., Хидашелі Н.З., Жуков А.А., Снігова Р.Л., Астахова Т.Ю., Виноградів Г.А. та інші розглядали вуглецеві утворення в сталях і чавунах, але походження деяких з них ще недостатньо з'ясовані при термічних впливах різної природи. В якості прикладу, можна навести "вибухові глобули", кільца вуглецевих атомів або їх ланцюжки зв'язані ковалентно. Показано, що вуглець може утворювати структури, що нагадують замкнені багатокутники, в тому числі шестикутник, і коралоподібний графіт. Поряд з α -Fe в чавунах виявлена FeC-фаза та інші види сполук заліза з вуглецем, які відомі як ϵ -карбіди. При цьому не встановлені їх хімічні формули, тому вони зазвичай позначаються у вигляді Fe_nC . Крім того, триває дискусія про природу цементиту, оскільки існують численні експериментальні дані, що свідчать на користь твердого розчину.

Вуглець є єдиним елементом, здатним утворювати об'ємні поліедричні структури не тільки в результаті хімічного синтезу - кубан, призмейн і пентагон, але і в ході самоорганізації – фуллерени, які є молекулярною формою вуглецю [1,2].

Насьогодні фуллерени недостатньо ідентифіковані в структурі вуглецевих сплавів на основі заліза, хоча існує велика кількість експериментальних даних, які можна вважати передумовою їх виникнення [3-5].

Теоретичні уявлення про структуру, фазові перетворення (ФП), взаємодію заліза з вуглецем в залізовуглецевих сплавах постійно удосконалюються і уточнюються з появою нових результатів досліджень в цій області. Разом з тим сучасні теорії не дають відповіді на ряд вельми важливих питань:

1. Не виявлено елементарний акт упорядкування, в той час як теорія кристалізації полікристалічних матеріалів базується на постулюванні флюктуаційного подолання енергетичного бар'єру при утворенні зародків нової фази, хоча існування кластерів в конденсованих середовищах вказує на протікання процесів упорядкування з утворенням локальних областей, що володіють близкім порядком;
2. Не з'ясовано природи дефектів в кристалічних твердих матеріалах і той факт, що їх реальна міцність істотно відрізняється від теоретичної;
3. Не встановлено точного характеру зв'язку, що виникає між атомами заліза і вуглецю, температуру утворення цементиту, як хімічного з'єднання Fe_3C , а також ϵ -карбіди, хімічне з'єднання яких позначають Fe_nC ;
4. Існують важкопояснювальні феномени поведінки розплавів залізовуглецевих сплавів при нагріванні джерелами різної природи.

Постановка завдання. Метою даної роботи є з'ясування процесів і фазових перетворень в залізовуглецевих сплавах при їх термічній обробці з урахуванням наявних фулеренів, зміни їх поведінки, концентрації та утворенні нових фулеренів при різних видах модифікування в середовищі залізовуглецевого сплаву.

Виклад основного матеріалу. Відомо [2, 3], що вуглець в будь-якій формі – тверде тіло, на відміну від своїх газоподібних «сусідів» по періодичній таблиці і системі елементів. Це пояснюється полімерною будовою молекул вуглецю, тому і графіт, і алмаз складаються з однакових вуглецевих атомів. Кристал алмазу є по суті ідеально побудованим тривимірним полімером. У графіті полімерна впорядкованість поширюється тільки по площині. Існують і одномірні (лінійні) полімери вуглецю: карбін і полікумулен. Крім того, вуглець відомий як єдиний елемент, здатний утворювати об'ємні поліедричні структури не тільки шляхом хімічного синтезу (куб, прізмейн і пентагон), але і шляхом самоорганізації (фулерени), які представлені широким класом багатоатомних молекул вуглецю C_n (n від 24 і більше) і твердим тілам на їх основі.

Для вуглецю характерним також є стан з неврегульованою структурою, так званий аморфний стан (кокс, сажа, деревне та активне вугілля та ін.). Відомо, що залізовуглецеві сплави володіють значною гетерогенностю хімічного складу і властивостей через недосконалість будови. Тому в локальних областях залізовуглецевих сплавів цілком можлива наявність різних з'єднань вуглецю, у тому числі і фулеренів. Можливість існування фулеренів в структурі вуглецевих сплавів на основі заліза, їх участь у структурних і фазових перетвореннях і впливі на комплекс експлуатаційних властивостей сталей і чавунів доведена в роботах М.М.Закриничної, В.І.Савуляка, В.В.Ауліна та ін. [1-5]. Однак фулерени, на відміну від інших форм вуглецю, остаточно не ідентифіковані як структурна складова залізо-вуглецевих сплавів, хоча існує достатньо велика кількість експериментальних даних, які свідчать на користь їх утворення:

- це передусім важкопояснювальні феномени поведінки розплаву при нагріванні, наявність аномальної зміни в'язкості при певному вмісті вуглецю в сталі;

- цементит вимагає подальшого вивчення, коли єдиним аргументом на користь сформованих уявлень про цементит – як про метастабільну хімічну сполуку карбіду заліза, для якої не виконується правило валентності, теплота утворення дуже мала і первинний, вторинний і третинний цементит утворюються в широкому інтервалі температур, а модуль Юнга цементиту є меншим, ніж у заліза, що є характерним більше для твердих розчинів, а не для хімічних сполук.

- температуру плавлення цементиту точно не визначено (в діапазоні порядку $1207\ldots1500^{\circ}\text{C}$), а тому неможливо описати механізм утворення евтектичного цементиту навіть при надшвидкому охолодженні розплаву і важко пояснити чому стійкість цементиту не залежить від швидкості охолодження, а також чому цементит розпадається набагато швидше при термічній обробці виливків; виявлені й інші види хімічних сполук заліза з вуглецем, так звані ϵ -карбіди, хімічна формула яких не встановлена, а тому вони позначаються як Fe_nC ;

- не зрозумілі найважливіші аспекти механізму аустенізації, це стосується початкової стадії перетворення перліту, безпосередніх фізичних факторів, які обумовлюють перехід евтектоїдного фериту, що містить незначну кількість вуглецю, в аустеніт, утворення зародків аустеніту при температурі A_1 виявляється можливим внаслідок безперервного виникнення у фериті флюктуаційних областей, збагачених вуглецем до концентрації, близької до евтектоїдної, однак це не узгоджується з отриманими експериментальними результатами і теоретичними уявленнями;

– при дослідженні механізму утворення центрів кристалізації графіту в чавунах на молекулярному рівні в межах термодинамічної моделі квазірівноважних систем визначено, що ними повинні бути поліедрани – ідеальні структури, що нагадують фулерени;

– у центрі зерна кулястого графіту модифікованих високоміцних чавунів виявлено наявність насиченого модифікаторами ядра, а тому припущення про фулерени може бути покладене в основі механізму формування кулястого графіту в модифікованих чавунах і фулерени можуть реально існувати в них деякий час на молекулярному рівні, наприклад, в початкові моменти процесу кристалізації графіту;

– вуглець в стаях і чавунах може перебувати в станах, які не відповідають класичному визначення фази і можуть бути присутнім у вигляді атмосфер Котрелла, сегрегації на дислокаційних скупченнях у вигляді кластерів з великого числа слабко зв'язаних атомів вуглецю з хімічною взаємодією "вуглець-вуглець" і на ранніх стадіях відпускання; після завершення розпаду мартенситу більша частина вуглецю сталі (не менше 60%) знаходиться у вільному стані у вигляді сегрегації на дислокаційних скупченнях;

– відомо, що рідкі чавуни являють собою систему з микронеоднородностей масштабу 1...10 нм: залізовуглецеві угруповання (C_mFe) n, де $m \approx 12$, а n – велике число, швидко зростаюче з підвищеннем концентрації вуглецю і пониженнем температури;

– наявність в зразках високоміцних чавунів FeC-фази поряд з α -Fe, вказує на особливість процесу структуроутворення чавуну, яке полягає з формуванням високовуглецевого карбіду типу FeC (вміст вуглецю близько 17,4%) і його графітизації з утворенням гетерогенних включень графіту та Fe-C – кластерні утворення в розплаві, що зберігають «розмиту» кристалічну гратку аустеніту з різною концентрацією атомів вуглецю [6];

– визначено, що в структурі чавуну вільний вуглець може існувати у вигляді алмазоподібних утворень і α -карбіну, що дало можливість запропонувати коралоподібну будову графіту в чавуні з різноманіттям вуглецевих форм, що об'єднуються їх фулереною будовою;

– обґрунтована крапельна модель є утворенням фулеренів, її дає можливість розглядати еволюцію вуглецевих атомів на тлі конденсованого стану вуглецевої краплі, а у структуруванні фулеренів виділяються три стадії: утворення малих, переважно лінійних кластерів, і їх розгалуження; утворення циклів і початок формування двовимірної поверхні; зростання поверхні і її замикання в фулеренові структури;

– утворення фулеренів як структур адаптації і певного ієрархічного рівню в будові залізовуглецевих сплавів проходитиме в нерівноважних умовах, при яких будь-який технологічний процес безпосередньо пов'язаний зі зміною кількості вуглецю в сплаві, і відноситься до металургійних процесів отримання чавунів і сталей або до дифузійного насичення поверхневих шарів металу вуглецем;

– на основі зв'язку мультифрактальної і геометричної асиметрій можна вводити і досліджувати кількісні характеристики однорідності і впорядкованості структур, які витягаються з плоских зображень за допомогою комп'ютерного алгоритму.

Зазначене дозволяє по-новому виявити роль вуглецю у формуванні структури сплавів та більш глибоко оцінити закономірності її адаптації до зовнішніх впливів. На сьогодні добре ідентифіковано молекулярні форми вуглецю, типу фулеренів C_{60} , та встановлено, що зміна вмісту вуглецю в залізовуглецевих сплавах супроводжується зміною в них кількості фулеренів. Виявлено три можливі механізми появи фулеренів в структурі залізовуглецевих сплавів: переход фулеренів в розплав з фулеренвмісної шихти в ході металургійних процесів одержання сплавів; утворення фулеренів при

первинній кристалізації, а також в результаті структурних (СП) і фазових перетворень (ФП), що протікають при термічних впливах.

Зазначимо, що експериментально доведена наявність фулеренів в кам'яновугільному коксі і колошниковому пилу. Фулерени виявлені і в металі труб змійовиків печей піролізу вуглеводневої сировини, що працюють в умовах високих температур і спрямованої дифузії вуглецю коксу вглиб поверхні. У процесі експлуатації труб вміст фулеренів в навуглецеваній зоні може збільшуватися в п'ять і більше разів [2]. Встановлено, що при спрямованій дифузії вуглецю, у випадку цементації сталі 12ХН3А, утворюються зони переважного утворення фулеренів, що розташовується на відстані 0,3...0,4 мм від поверхні. При подальшій термічній обробці кількість фулеренів в цій зоні може збільшитися до 7 разів.

Одним з перспективних шляхів вирішення завдання кількісного опису структур матеріалів, в тому числі і залізовуглецевих сплавах, є їх параметризація, заснована на використанні теорії фракталів. Подолання зазначеного обмеження пов'язане з розробкою мультифрактального підходу, зокрема, мультифрактальної параметризації (МФП) структур [1,2]. Застосування МФП структур може допомогти у встановленні місцезнаходження фулеренів і доказів того, що на молекулярному рівні вони необхідні для поліпшення динамічних властивостей (стійкості, адаптивності) матеріалів при дисипації енергії.

Інтерес викликає методика виділення фулеренів із структури залізовуглецевих сплавів та ідентифікація їх комбінацій фізичними методами дослідження. Для зразків із сірого чавуну СЧ18, застосовують метод розчинення стружки металу сильною кислотою (царська водка: 65...38 HNO₃+32...35HCl) з наступною екстракцією фулеренів розчинником, здатним зруйнувати матрицю заліза, не руйнуючи при цьому фулерени. Проби для інфрачервоної спектрометрії готуються поєднанням плавикової кислоти HF і чотирихлористого вуглецю CCl₄.

Фулерени, що виділені із структури залізовуглецевих сплавів, аналізуються трьома основними методами, які визначають різні характеристики нанооб'єктів:

- якісна оцінка здійснюється мас-спектрометрією і малокутовим розсіянням рентгенівських променів;
- кількісний аналіз проводиться при використанні інфрачервоної спектрометрії і високоефективної рідинної хроматографії;
- візуалізування молекул фулерону дозволяє скануюча тунельна мікроскопія.

Мас-спектри позитивних іонів отримують на приладі МИ-1201. Мас-спектри чистих фулеренів і екстрату, отриманого з сірого чавуну СЧ-18, містять піки, що відносяться до фулеренів C₆₀ та C₇₀. Наявність на спектрах фтор-фулеренових компонентів C₆₀F₁₈, C₆₀F₃₆ свідчить про те, що плавикова кислота, яка застосовується для руйнування матриці заліза, здійснює вплив на фулерени. Аналогічно отримуються і результати мас-спектрометрією для негативних іонів на модернізованому мас-спектрометрі МИ-1201 в режимі резонансного захоплення електронів.

Малокутове розсіювання рентгенівських променів при визначенні розмірів частинок, що присутні в пробах, проводиться на установці КРМ-1. При цьому застосовується CuK_α-випромінювання, відфільтроване нікелевим фільтром. Розрахунок радіусу інерції проводиться за методом Гинье.

Ідентифікацію фулеренів методом інфрачервоної спектрометрії проводять на приладі Specord M80, та використовують методику кількісної їх оцінки в пробах. В основі такої методики лежить залежність інтенсивності частоти коливань зв'язку в спектрі від концентрації фулеренів в пробі. Перевірка результатів інфрачервоної спектрометрії проводиться високоефективною рідинною хроматографією на

хроматографах 1050 і 1090 фірми "Hewlett Packard". На хроматографі серії 1050 з фотометричним детектором аналізуються проби при довжині хвилі 333нм. Розділення полярних компонентів проводиться на хроматографії серії 1090 з фотометричними детектором при довжині хвилі 340нм. У першому випадку розділення здійснюється на колонці 250x4,6 мм з оберненою фазою Zorbax ОДС озерненням 5 мкм при кімнатній температурі. При цьому первинна фаза повинна складатися із суміші хлороформа, толуола і метонола в об'ємному співвідношенні 1:1, 1:1,3, а швидкість потоку – 0,4 мл/хв. У другому випадку компоненти розділяються при температурі 40 °C на колонці 250x4,6 мм з сілікогелем (Zorbax sil) озерненням також 5 мкм. В якості рухомої фази служить толуол зі швидкістю потоку 0,2 мл/хв.

Оскільки скануюча тунельна мікроскопія дозволяє візуалізувати молекулу сполук, то для цього використовують скануючий мультимікроскоп типу SMM-2000T, призначений для роботи на повітрі. Розділення в площині зразка відбувається до 0,3нм, а по осі Z – до 0,3нм. Досліджені проби екстракту сірого чавуну СЧ18 порівнювали з чистими фулеренами, які досліджені мас-інфрачервоним ІЧ-спектральним аналізом.

Таким чином, при ідентифікації фулеренів зі структури вуглецевих сплавів на основі заліза спочатку їх виділяють, а потім ідентифікують комбінацією фізичних методів дослідження. Мас-спектри чистих фулеренів і екстракту, отриманого з сірого чавуну СЧ18, наведені на рис. 1.

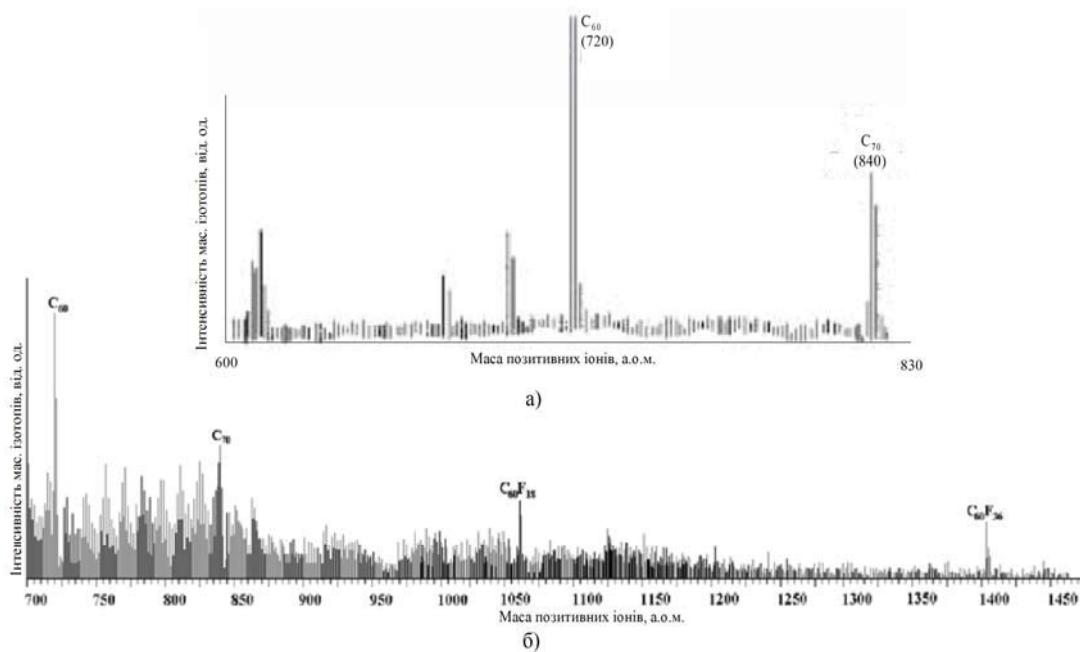


Рисунок 1 – Мас-спектри позитивних іонів проби чистих фулеренів (а) та екстракту сірого чавуну СЧ18 (б)

На мас-спектрі чистих фулеренів спостерігаються піки, що відносяться до фулеренів C_{60} і в невеликій кількості виявлені фулерени C_{70} , що підтверджується ізотопним складом. Наявність в спектрі екстракту чавуну фторованих фулеренів $C_{60}F_{18}$ $C_{60}F_{35}$ свідчать, що плавикова кислота HF, яка застосовується для руйнування матриці заліза, здійснює вплив на фулерени і створюється можливість утворення фтор-фулеренових комплексів.

Отримані ІЧ-спектри чистих фулеренів у чотирихлористому вуглецю після обробки плавиковою кислотою і екстракту сірого чавуну СЧ18 фулерени C_{60} і C_{70} в

CCl_4 , які були ідентифіковані частотами коливань: 1429, 1183, 577 і 528 cm^{-1} , для фулерену C_{60} виявлено, що чим нижче симетрія фулерену, тим більша кількість частот поглинання. Наприклад, у молекули C_{70} їх 11, а тому ускладнена її ідентифікація в розчині. При впливі HF спостерігається зміщення частот, що відноситься до C_{60} у високочастотну область і отримуються відповідні піки з частотами 1494, 1198, 632 і 532 cm^{-1} . Зміщення частот викликане сильним впливом атомів фтору на коливання зв'язків молекули і збільшенням їх маси через утворення складних комплексів. Скануюча тунельна мікроскопія в додаток до спектральних методам, дозволяє візуалізувати молекули досліджуваних сполук.

Зіставлення результатів мікроструктурного та ІЧ-спектрального аналізів дозволяє встановити кореляцію між кількістю фулеренів C_{60} і вільним вуглецем: чим більше відсотковий вміст вуглецю в сплаві, тим більше його йде на формування цементиту, тобто менше його залишається у вільному стані і, як наслідок, утворюється менша кількість фулеренів. Пошук фулеренів проводили як в основному металі, так і в навуглецьованому шарі. Кількість фулеренів в навуглецьованому шарі приблизно в 5,5 разів більше, ніж в основному металі. Можна припустити, що вони утворюються в мікропорах, захоплюючих вуглець [7].

Більш докладно процес насичення поверхні сталі вуглецем був розглянутий на прикладі цементації, зразків з вуглецевих якісних сталей 08, 10, 20 45 та 12ХНЗА під дією лазерного випромінювання – керованого процесу масопереносу [8,9]. Перед процесом цементації була проведена чистова обробка їх поверхні. Була проведена і газова цементація із застосуванням карбюризатора, що являє собою багатокомпонентну систему $\text{N}_2\text{-CO}_2\text{-CO-H}_2\text{-H}_2\text{O-CH}_4$. Процес проходив при температурі 900°C , зразки витримували в печі протягом 8, 10 і 14 годин для отримання навуглецьованого шару різної товщини і охолоджували на повітрі. Аналіз результатів досліджень показав, що глибина навуглецьованого шару складає для зразків з витримкою 8год – 0,4 мм, 10год – 1 мм і 14 год – 1,3 мм. Після термообробки розподіл кількості фулеренів і мікротвердості за глибиною зразків значно змінилися (рис. 2).

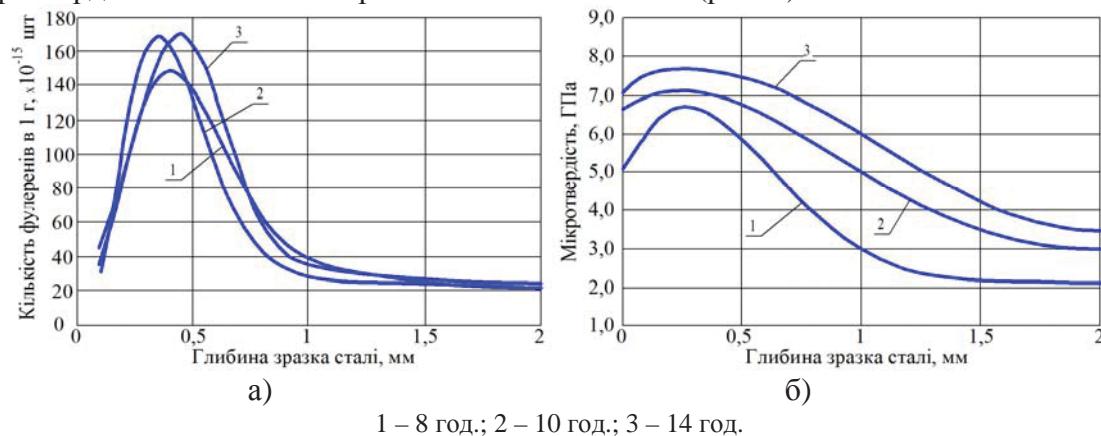


Рисунок 2 – Розподіл фулеренів (а) та мікротвердості (б) за глибиною зразка сталі 45

ІЧ-спектральний аналіз всіх досліджуваних проб показав наявність фулеренів C_{60} в різних кількостях в досліджуваних стальях. Кількість фулеренів значно збільшилася після відпалу при температурі 900°C протягом 10год ($90,5 \cdot 10^{14}$ шт/г) у порівнянні із зразками після первинної кристалізації ($34,4 \cdot 10^{14}$ шт/г).

Аналіз розподілів кількості фулеренів C_{60} по перетину зразків після цементації показав, що в навуглецьованій зоні кількість фулеренів значно більше, ніж в основному металі. Наприклад, після 14 годин цементації в зразках стали 45 відбулося їх

збільшення приблизно в 3,5 рази. Характер розподілу кількості фулеренів по перетину зразків досліджених сталей аналогічний, однак спостерігається тенденція їх пропорційного зменшення при збільшенні процентного вмісту вуглецю в сталі. Екстремальний характер отриманих залежностей пояснюється оптимальною, з точки зору утворення фулеренів, пористою структурою в зоні на відстані 0,3...0,4 мм від краю зразка.

Додаткова термообробка приводить до збільшення кількості фулеренів у всіх зонах. Різке збільшення кількості фулеренів у навуглецеваній зоні в порівнянні з основним металом (майже в 7 разів), пов'язане з наявністю великої кількості в ній вільного вуглецю. Цей процес відбувається більш інтенсивно при лазерній термообробці і лазерній цементації [10,11].

Виявлено кореляція між розподілами кількості фулеренів і мікротвердості по перерізу зразка, свідчить, що при збільшенні кількості фулеренів мікротвердість збільшується, що вказує на можливість впливу фулеренів на механічні властивості сплавів через участь їх у створенні структур адаптації на субзеренному рівні.

Аналіз температурних інтервалів існування фулеренів в різних станах і формах в сплавах проводився з використанням функції самоподібності, запропонованої В.С. Івановою [5]. Визначено, що при температурах 2164...1828К і високому вмісті вуглецю в розплавах самоорганізуються залізовуглецеві глобули на основі фулеренів. Процес самоорганізації у цьому випадку пов'язується з фракціонуванням окремих складових розплаву (заліза або вуглецю) через великі відмінності в розмірах їх атомів. Це узгоджується з відомим фактом, що залізо, маючи схильність до комплексоутворення (рис. 3), тобто виконує роль катализатора для виділення самостійної фази вуглецю і, сприяє відторгненню атомів вуглецю і утворення з них скупчень.

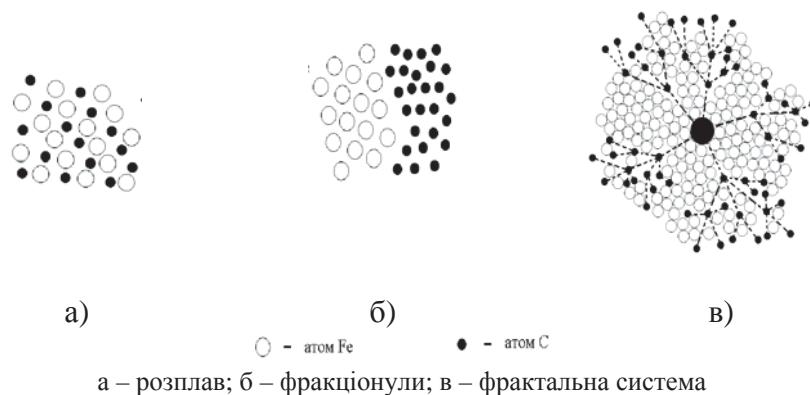


Рисунок 3 – Фракціонування атомів заліза і вуглецю за розміром і утворення зерна фериту

З фізико-хімічної точки зору виявлено енергетичну невигідність їх спільної кристалізація через велике спотворення кристалічної гратки заліза. Високомолекулярні фракції ростуть першими, відштовхуючи молекули низькомолекулярної фракції, яка кристалізується пізніше. Залізовуглецеві сплави можуть складатися з двох або декількох видів молекул, може складати складні структурні одиниці.

Якщо молекули, з точки зору фізики твердого тіла, мають різний потенціал парної взаємодії, то спочатку буде йти укрупнення молекул, що мають більший потенціал парної взаємодії. В цьому випадку навколо локалізованих молекул одного виду встановлюються молекули другого виду. Укрупнення відбувається до тих пір, поки ймовірності їх зустрічі не стануть практично рівними нулю.

Внаслідок поверхневого натягу атоми вуглецю в скупченнях прагнуть прийняти сферичну форму, що полегшує утворення фулеренів. При цьому нульова енергія

утворення можлива тільки при наявності внутрішньої поверхні, а тому утворення фулеренів в цих умовах є енергетично вигідним.

Вуглець як фаза, що має більш високу температуру переходу в кристалічний стан, ніж залізо, кристалізується в рідкому розплаві першим у вигляді фулеренів. Одночасно присутні фулерени, що перейшли з коксу в розплав чавуну, а потім, при його переділі, і в розплав сталі, які можуть бути центрами кристалізації для атомів заліза, що аналогічно модифікаторам з тугоплавких елементів та їхніх сполук. Фулерени також можуть перебувати в центрі фрактальних кластерів, утворених розташованими навколо фулерену атомами заліза. Такі структури володіють стійкостю і їх остаточне формування має відбуватися при більш низькій температурі, коли утворюється кристалічна гратка аустеніту. При подальшому охолодженні ця фрактальна система зберігається в структурі фериту і утримує атоми вуглецю в гратці.

Фулерени можуть бути центрами кристалізації для атомів заліза аналогічно модифікаторам з тугоплавких елементів і їх з'єднання. В чавунах накопичені фулерени можуть привести, при певних умовах, до утворення компактної і кулястої будови.

Як показали результати досліджень, крім складової фулеренів, яка перейшла в розплав під час металургійних процесів одержання сплавів і первинної кристалізації, утворюються фулерени в ході структурних і фазових перетворень. При цьому можливим місцем їхнього утворення є границі зерен фериту і цементиту, що характеризуються великою дефектністю і містять вільний вуглець у вигляді сегрегацій [7]. Це підтверджується результатами МФП, які показала зв'язок між зміною кількості фулеренів і ступенем зміни структури. Крім того, після відпалу в вуглецевих сталях поряд з ферритом і перлітом спостерігається помітна кількість структурно-вільного цементиту у вигляді грубих часток і виділення плівкового характеру, розташованих на міжзерennих границях у фериті [2,6,12].

Зазначимо, що розплав залізовуглецевого сплаву, з багатьох причин, володіє значною гетерогенностю хімічного складу і властивостей через недосконалість будови, має підвищено вільну енергію, а, отже, має нестійкість та метастабільність. Це призводить до утворення ієрархічної структури, пов'язаної з наявністю критичних станів. При їх досягненні формуюча система спонтанно фіксує одну з можливих, з енергетичної точки зору, структур. Це відбувається до тих пір, поки енергія, внесена в систему при формуванні розплаву, не витрачається на організацію цієї ієрархічної структури. Кожна ієрархічна ступінь буде характеризуватися певним набором структур адаптації, в числі яких, на субзеренному рівні, повинні бути і фулерени. Адаптивність структури до зовнішнього впливу контролює поведінку матеріалу під навантаженням, визначає надійність і працездатність його в деталях та їх спряженнях.

Висновки:

1. З'ясовано, що наявність фулеренів в структурі сталей і чавунів, які утворені в результаті переходу їх з шихти під час металургійних процесів одержання сплавів, в процесі їх первинної кристалізації і в ході структурних і фазових перетворень, що протікають в результаті термічних впливів.

2. Визначено роль фулеренів в поліпшенні динамічних властивостей структури залізовуглецевих сплавів на субзеренному рівні подібна ролі дислокацій та інших дефектів на атомному рівні, а тому керування стабільністю їх структури, контролююча надійність їх роботи під час експлуатації, пов'язані з керуванням вмісту фулеренів в сталі шляхом різних технологічних прийомів, наприклад, при термічних впливах різної природи.

3. Кількість фулеренів, в вуглецевих сплавах на основі заліза, залежить від особливостей термічної обробки. Встановлено, що фулерени утворюються переважно в

нерівноважних умовах (умовах лазерної обробки), і підтверджується, зокрема, результатами мультифрактальної параметризації структур сплавів.

4. Проаналізовані методи ідентифікації фуллеренів у зразках сталей та чавунів. Експериментально досліджено розподіл фуллеренів по перетину зразків підданих термічній лазерній обробці та цементації різними способами. Виявлено кореляція в розташуванні екстремумів вмісту фуллеренів і значень мікротвердості. Це свідчить про вплив фуллеренів на формування структури сплавів та їх фізико-механічні властивості, а також про участь цієї форми вуглецю в дисипації енергії поряд з відомими структурами адаптації.

5. З точки зору фізики твердого тіла дано обґрунтування механізму утворення фуллеренів у залізовуглецевих сплавах з використанням процесу фракціонування атомів вуглецю і заліза та структуроутворення залізовуглецевого сплаву, а також потенціалу парної взаємодії.

Список літератури

1. Аулін В.В. Фізичні основи процесів і станів самоорганізації в триботехнічних системах: монографія / В.В. Аулін. – Кіровоград: Вид. Лисенко В.Ф., 2014. – 370 с.
2. Закирничная Марина Михайловна / Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях / автореф. дис. на соискание ученой степени доктора технических наук. Уфа 2001 г. – 48с.
3. Савуляк В.І. Економічні технології високоміцних графітованих сплавів заліза: монографія / В.І. Савуляк, О.Б. Янченко. – Вінниця: ВНТУ, 2014. – 160с.
4. Савуляк В.І. Побудова та аналіз моделей металевих сплавів: монографія / В.І.Савуляк, А.О.Жуков, Г.О.Чорна. – Вінниця:УніВерСум. – Вінниця, 1999. – 200с.
5. Иванова В.С. Синергетика и фракталы в материаловедении / [В.С.Иванова, А.С.Баланкин, И.Ж.Бунин, А.А.Оксогоев]. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
6. Малыгин Г.А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы / Г.А. Малыгин // Успехи физических наук. – 2001. – Т.171, №2. – С.187-212.
7. Аулін В.В. Поверхнева сегрегація атомів в конструкційних матеріалах, підлеглих лазерній обробці та вплив її на трибологічні властивості / В.В. Аулін, С.О. Магопець, С.М. Лізунов, В.М. Бобрицький. – Зб. наук. праць КДТУ "Техніка в с/г виробництві, галузі машинобудуванні". – 2003. – Вип.13. – С. 289-294.
8. Аулін В.В. Обґрунтування впливу мартенситної структури на трибологічні властивості сталей під впливом концентрованих потоків енергії / В.В. Аулін, С.М. Лізунов, В.М. Бобрицький, В.Б. Батєхін // Проблеми трибології (Problems of tribology). – 2005. – №2 – С.103-112.
9. Аулін В.В. Нерівноважні фазові перетворення матеріалів в умовах лазерної обробки та їх вплив на триботехнічні характеристики / В.В. Аулін, Кузик О.В. // Зб. тез матеріалів міжнар. наук.-практ. конф. "Трибологія, енерго- та ресурсозбереження" яка проводилася в рамках "Ольвійського форуму - 2014", 4-7 червня 2014, Миколаїв: Вид-во ЧДУ ім. Петра Могили, 2014. – С.46-48.
10. Аулін В.В. Фізика структурних перетворень матеріалу в зоні обробки концентрованими потоками енергії та тертя і зношування / В.В. Аулін – Проблеми трибології (Problems of tribology). Хмельницький. ХНУ, 2007. – №2 (44). – С. 57-59.
11. Аулін В.В. Системно-спрямований підхід та синергетична концепція реалізації процесів і станів самоорганізації матеріалів елементів, робочих та технологічних середовищ триботехнічних систем / В.В. Аулін, Кузик О.В. // Зб. наук. праць КНТУ. Техніка в с/г виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація. – 2014. – Вип. 27. – С.78-87.
12. Кащенко М.П. Волновая модель роста мартенсита при γ - α – преобразованиях в сплаве на основе железа / М.П.Кащенко. – Екатеринбург, 1993. – 224с.

Viktor Aulin, Prof., DSc., Andriy Kuzyk, Assos. Prof., PhD tech. sci., Volodymyr Kropivnyi, Prof., PhD tech. sci.

Kirovohrad national technical university, Kirovohrad, Ukraine

Clarification of the nature of the processes of structural and phase transformations in iron-based alloys of carbon molecular form

It is shown that iron-carbon alloys in the fullerenes are formed in metallurgical processes, and their primary crystallization in the structural and phase transformations. The role of fullerenes to improve the dynamic

properties of the structure of the iron-carbon alloys subgrain level similar to the role of dislocations and other defects at the atomic level. Therefore, the structure of fullerene stability control, which controls the reliability of their work in the operation, management-related content of fullerenes in steel by different processing methods, such as thermal influences of various nature.

According to the results of multifractal parameterization of structures of iron-carbon alloys, found mainly in the formation of fullerenes nonequilibrium conditions (laser processing conditions), and their number depends on the specific heat treatment.

The methods of identification of fullerenes in steel and iron samples. Experimentally investigated the distribution of fullerenes on the section of the sample subjects thermal laser treatment and cementation in different ways. A correlation was found in the location of the extrema content of fullerenes and microhardness values that affect the formation of the structure of alloys and their physical and mechanical properties, as well as part of the carbon in the form of energy dissipation, along with well-known adaptation of structures.

Substantiated mechanism of fullerene formation in iron-carbon alloys, using a process of fractionation of carbon atoms and iron, and structure of iron-carbon alloys, as well as the potential of pairwise interaction.

iron-carbon alloys, fullerenes, structural and phase transformations, methods of identification, fractionation, grouting, micro-hardness, self-organization

Одержано 08.02.16

УДК 621.891.539.375.6

**М.И.Черновол, проф., д-р техн. наук, И.В.Шепеленко, доц., канд. техн. наук, Будар
Мохамед Р.Ф., асп.**

*Кировоградский национальный технический университет, г. Кировоград, Украина,
E-mail: ivsepelenko@mail.ru*

Повышение качества финишной обработки отверстий

В статье представлен анализ путей повышения качества обработки отверстий, а также роль финишных операций при этом. Указаны особенности финишной обработки отверстий. Выполнен обзор существующих методов финишной обработки отверстий и их влияние на параметры качества поверхности. Направление по совершенствованию существующих технологий за счет возможностей комбинированной обработки представлено как наиболее актуальное.

качество, финишная обработка, отверстие, комбинированная обработка

**М.І. Черновол, проф., д-р техн. наук, І.В.Шепеленко, доц., канд. техн. наук, Будар
Мохамед Р.Ф.,
асп.**

Кіровоградський національний технічний університет, м.Кіровоград, Україна

Підвищення якості фінішної обробки отворів

У статті представлений аналіз шляхів підвищення якості обробки отворів, а також роль фінішних операцій при цьому. Вказані особливості фінішної обробки отворів. Виконаний огляд існуючих методів фінішної обробки отворів та їх вплив на параметри якості поверхні. Напрям з вдосконалення існуючих технологій за рахунок можливостей комбінованої обробки представлений як найбільш актуальній.

якість, фінішна обробка, отвір, комбінована обробка

Постановка проблемы. Современные тенденции в производстве и эксплуатации сельскохозяйственных машин и механизмов направлены на существенное улучшение их эксплуатационных свойств, в том числе за счет

© М.И.Черновол, И.В.Шепеленко, Будар Мохамед Р.Ф., 2016