

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
ІННІ «ПРИДНІПРОВСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ
БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ»



ФІЛОНЕНКО НАТАЛІЯ ЮРІЇВНА

УДК 669.14.014.294:3:621.785.669.017, 536.71

**РОЗВИТОК НАУКОВО-ТЕХНІЧНИХ ПОЛОЖЕНЬ
ПРО ВПЛИВ ТЕРМОКІНЕТИЧНИХ ФАКТОРІВ
НА СТРУКТУРУ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ ТА ЗАЛІЗА**

05.02.01 – Матеріалознавство

РЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дніпро – 2026

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України та на кафедрі матеріалознавства та обробки матеріалів Навчально-наукового інституту «Придніпровська державна академія будівництва і архітектури» Українського державного університету науки і технологій Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор **Волчук Володимир Миколайович**, завідувач кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів Навчально-наукового інституту «Придніпровська державна академія будівництва і архітектури» Українського державного університету науки і технологій Міністерства освіти і науки України.

Опоненти:

доктор технічних наук, професор, член-кореспондент НАН України

Баглюк Геннадій Анатолійович,

директор, завідувач відділу зносостійких та корозійностійких порошкових конструкційних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України;

доктор технічних наук, професор

Санін Анатолій Федорович,

декан фізико-технічного факультету Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України;

доктор технічних наук, старший науковий співробітник

Звягінцева Ганна Віталіївна,

провідний науковий співробітник відділу металургії і технології зварювання високолегованих сталей і сплавів № 019 Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона Національної академії наук України.

Захист відбудеться «16» квітня 2026 р. о 12³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.084.08 з присудження наукового ступеня доктора наук при Українському державному університеті науки і технологій ННІ ПДАБА за адресою: 49005, м. Дніпро, вул. Архітектора Олега Петрова, 24а, ауд. 202.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Українського державного університету науки і технологій ННІ ПДАБА (м. Дніпро, вул. Архітектора Олега Петрова, 24а) та на сайті <https://pgasa.dp.ua/dissertation/>.

Реферат розіслано «12» березня 2026 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 08.084.08, д.т.н., проф., акад. АБУ



Сергій СЛОБОДЯНЮК

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Сутність науково-практичної проблеми полягає в розвитку технічних та теоретичних основ прогнозування та керування фазовим складом та структурним станом сплавів на основі заліза та алюмінію за рахунок використання вдосконалених термодинамічних підходів, впливу температури нагріву розплавів вище лінії ліквідусу для збільшення дисперсності структури, корегування хімічного складу сталей з використанням вдосконаленої теорії визначення розчинності елементів в фазах та впливу мікролегування на фазовий склад конструкційних сталей для отримання сталей з підвищеними експлуатаційними та механічними властивостями. Нові результати ґрунтуються на отриманні закономірностей формування структурних складових сплавів і сталей під дією термодинамічних факторів, хімічного складу та режимів термічної обробки сталей, дослідженні термодинамічних функцій фаз з урахуванням флуктуацій та розчинності хімічних елементів в структурних складових у сплавах та сталях, дослідженні особливостей дифузії. Практичне значення роботи полягає в розробці механізмів термодинамічного впливу для отримання перспективних промислових сталей з підвищеними механічними та експлуатаційними характеристиками.

Обґрунтування вибору теми дослідження. Сучасний етап розвитку техніки потребує розробки сплавів на основі заліза та алюмінію з підвищеним комплексом механічних та експлуатаційних властивостей. Тому пошук ефективних шляхів керування структуроутворенням ще на етапі виготовлення сталей та сплавів є актуальним завданням матеріалознавства.

Механічні характеристики сталей визначаються структурними складовими, їх морфологією та дисперсністю. Як відомо, на механічні характеристики конструкційних сталей має значний вплив структура перліту – зменшення відстані між пластинами в перліті призводить до підвищення зносостійкості сталі. Крім цього, дисперсність, розміри, морфологія, об'ємна частка та розподіл окремих включень теж впливають на зносостійкість сталі. Існує низка відомих методів впливу на механічні, службові та експлуатаційні характеристики сталей перлітного класу. Одними з методів є визначення оптимального вмісту базових хімічних елементів в сталі, використання мікролегування та інше. Таким чином, для отримання вдосконалених сталей з поліпшеними механічними властивостями необхідне подальше дослідження впливу вмісту вуглецю, легуючих та мікролегуючих елементів, режимів термічної обробки. Потрібний рівень механічних та експлуатаційних властивостей сталей досягається не тільки за рахунок визначення раціонального хімічного складу сталей, а також шляхом керування процесами кристалізації та структуроутворення.

З літературних джерел (І. С. Мірошніченко, А. А. Бочвар, Р. У. Кан та інші) відомо, що при збільшенні швидкості охолодження сплавів до 10^4 – 10^6 °C/с спостерігається подрібнення зерен, утворення метастабільних та пригнічення первинних фаз, утворення квазіевтектики, вплив на дендритну ліквідацію елементів, що призводить до збільшення однорідності структури та механічних властивостей.

Сталі, залежно від застосування, мають фіксований хімічний склад та відповідні режими термічної обробки. Застосування великих швидкостей охолодження в промисловості при виготовленні сталей має певні технологічні труднощі. Але отримання сталей, які зміцнені дрібнодисперсними включеннями, з підвищеними механічними властивостями є актуальною проблемою як з технічної точки зору, так і з точки зору розвитку фундаментальних знань.

Таким чином, для збільшення однорідності структурних складових потрібно знайти термодинамічні фактори впливу на розплав.

Наразі з літературних джерел (Я. І. Френкель, В. І. Данілов, Г. Стюарт, Е. С. Філіпов та інші) відомо, що в розплаві відбувається утворення мікрокомплексів (або кластерів, сиботаксів), в межах яких зберігається ближній порядок атомів.

Відомо, що розплави евтектичних бінарних сплавів при температурах вище лінії ліквідусу виявляють значні відхилення від впорядкованого розподілу атомів, що призводить до нетипової залежності фізичних величин (в'язкості, густини, електропровідності тощо) від температури. Дослідники це пов'язують з тим, що при збільшенні температури нагріву вище температури ліквідусу відбувається зменшення кількості стабільних мікрокомплексів. Отже, існує температура (лінія термодинамічної стійкості), вище якої відбудеться значне зменшення кількості стійких мікрокомплексів. Слід зазначити, що використання різних експериментальних методик для визначення температури, за якої суттєво зменшиться кількість стабільних мікрокомплексів в розплаві, супроводжується низкою технологічних складнощів, а отримані різними дослідниками результати не є однозначними.

Існують дослідження (Б. А. Бауман, Б. А. Хасіна та інші) впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження сталей на дисперсність структури та механічні властивості, але літературні дані щодо температури, за якої почнеться значне зменшення кількості стабільних мікрокомплексів в розплаві, відрізняються.

Таким чином, вся доступна інформація щодо впливу температури нагріву сталей вище лінії ліквідусу, після охолодження від якої відбувається збільшення однорідності та дисперсності структурних складових, недостатня для того, щоб встановити узагальнюючі закономірності.

Для прогнозування фазового складу сплавів та сталей використовують термодинамічні функції. Але відомі методи розрахунку термодинамічних функцій фаз можуть бути використані тільки за рівноважних умов і не враховують флуктуаційні процеси (випадкове відхилення фізичної величини від її середнього значення), які мають місце за високих температур. Таким чином, урахування флуктуацій у енергії Гіббса фаз дозволить збільшити точність теоретично визначеного температурного інтервалу існування фаз, що особливо важливо у високотемпературній ділянці.

В процесах утворення фаз в сталях та сплавах велику роль відіграє розчинність легуючих та мікролегуєчих елементів в фазах. Дані про розчинність цих елементів, в залежності від температури, дозволять прогнозувати фазовий склад сплавів в процесі кристалізації та подальшого охолодження.

Як відомо, експлуатаційна надійність і довговічність виробів зі сталей та сплавів залежить не тільки від рівня їх механічних характеристик (твердості, границі плинності, пластичних і в'язких характеристик та інших), але й від експлуатаційних показників (зносоустійкості, контактної міцності та інших). Створення нових, більш зносоустійких матеріалів має важливе науково-практичне значення для підвищення довговічності різних сталевих виробів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Переважну більшість досліджень виконано у відділі проблем деформаційно-термічної обробки конструкційних сталей Інституту чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України (ІЧМ НАНУ). Здобувачка брала участь у виконанні науково-дослідних тем: «Розвиток наукових основ формування залізобуглецевих сплавів і управління їх

структурою і властивостями» в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт Національної академії наук України, в яких залучалася в якості виконавця («Дослідження особливостей формування хімічної неоднорідності в вуглецевих сталях ($C=0,4-0,6$ % мас.) і її спадкового впливу на мікроструктуру та механічні властивості металопродукції залізничного призначення» (№ держреєстрації 0120U101186 (2020–2022 рр.)); «Розробка науково обґрунтованого комплексу технологічних рішень виробництва залізничних рейок нового покоління з підвищеними експлуатаційними властивостями» (№ ДР 0117U004145 (2017–2019 рр.)) та за цільовою програмою наукових досліджень НАН України «Перспективні конструкційні та функціональні матеріали з тривалим терміном експлуатації, фундаментальні основи їх одержання, з'єднання та обробки» – «Розробка науково обґрунтованих технологічних рішень виробництва і ефективного використання високоміцного фасонного прокату в інноваційних будівельних і транспортних конструкціях» (№ ДР 0117U004153 (2017–2021 рр.)).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає у вирішенні науково-практичної проблеми – підвищення механічних, службових та експлуатаційних властивостей сплавів на основі алюмінію та сталей з вмістом вуглецю 0,35–0,65 % мас. шляхом зменшення різнозернистості та дисперсності структурних складових, науково обґрунтованого вибору хімічного складу з використанням теоретичних розрахунків розчинності хімічних елементів в фазах, дослідженням термодинамічних функцій фаз, визначенням закономірностей дії термодинамічних факторів при затвердінні сталей, дослідження особливостей дифузії за вдосконаленою методикою.

Для досягнення поставленої мети визначено наступні наукові та практичні завдання:

1. Теоретично отримати лінію термодинамічної стійкості сплавів та експериментально виконати перевірку отриманих результатів на бінарних модельних сплавах з різним хімічним складом.

2. Встановити раціональний вміст хімічних елементів у конструкційних вуглецевих сталях з вмістом вуглецю 0,50–0,65 % мас. для отримання сталей з поліпшеними механічними властивостями.

3. Дослідити вплив хімічного складу та мікролегування, режимів обробки на особливості формування структури та механічні властивості конструкційних сталей з вмістом вуглецю 0,50–0,65 % мас. та з підвищеним вмістом кремнію та марганцю.

4. Встановити закономірності впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження вуглецевих сталей з вмістом вуглецю 0,50–0,65 % мас. на особливості структуроутворення, механічні, експлуатаційні та фізико-хімічні властивості.

5. Дослідити вплив таких факторів, як швидкість охолодження, вміст кремнію та марганцю у вуглецевих сталях з вмістом вуглецю 0,35–0,60 % мас. на формування структурних складових при безперервному литті.

6. Встановити закономірності щодо утворення первинних фаз в концентраційному трикутнику $\gamma\text{-Fe-Fe}_2\text{B-Fe}_3\text{C}$, побудувати тривимірну поверхню ліквідусу системи Fe-B-C , що дозволить визначити раціональний склад насичуючого середовища (вміст бору та вуглецю) для бороцементації.

7. Визначити закономірності впливу хімічного складу насичуючого середовища та режимів термообробки низьковуглецевих сталей на глибину, фазовий

склад, механічні та службові властивості бороцементованих шарів. Розробити спосіб насичення поверхні низьковуглецевих сталей бором та вуглецем для отримання бороцементованих шарів, що не містять бороваий шар, з підвищеними механічними та експлуатаційними властивостями, у порівнянні з цементованими шарами.

Об'єкт дослідження – процеси формування структурного стану, механічних та експлуатаційних властивостей в залежності від термодинамічних факторів сталей та сплавів.

Предмет дослідження – закономірності впливу температури нагріву, швидкості охолодження, хімічного складу, розчинності компонентів в фазах на процеси формування структури, особливості дифузії хімічних елементів при насиченні поверхні та механічні властивості сталей та сплавів.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань в дисертаційній роботі використано наступні методи аналізу: рентгеноструктурний фазовий, металографічний, хімічний, диференційний термічний, спектральний пошаровий, локальний мікроспектральний, мікродюрометричний, електронна мікроскопія. Проведено дослідження комплексу механічних та фізико-хімічних властивостей, випробування на абразивний знос. Обробку результатів досліджень та математичні розрахунки виконано з використанням чисельних математичних методів пакету Maple. Теоретичні розрахунки розчинності елементів проведено з використанням комбінаторного методу.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в обґрунтуванні впливу хімічного складу, температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження, розчинності елементів у фазах, особливостей дифузії на поліпшення комплексу механічних властивостей сплавів та сталей, а саме:

1. Вперше з урахуванням флуктуацій теоретично із застосуванням термодинамічного підходу, запропонованого в даній роботі, на основі рівняння енергії Гіббса отримано лінії термодинамічної стійкості (спінодаль) модельних сплавів Fe–B, Al–Cu, Pb–Sb, Fe–B–C та вуглецевих сталей з вмістом вуглецю 0,35–0,65 % мас. Цей підхід дозволяє теоретично прогнозувати фазовий склад, температуру утворення фаз та відрізняється від відомих методів тим, що у ньому враховано флуктуаційні процеси, які притаманні рідкому стану сплавів.

2. Вперше встановлено, що нагріву сплавів Fe–B, Al–Cu, Pb–Sb вище лінії ліквідусу на 150–170 °C та витримки протягом 7–10 хв достатньо для значного зменшення об'ємної частки первинної фази, збільшення дисперсності структури, що, як наслідок, сприяє зменшенню швидкості корозії до 35 % та мікрокрихкості до 30 %, збільшенню зносостійкості до 45 % сплавів, у порівнянні зі сплавами без такого високого нагріву вище лінії ліквідусу.

3. Вперше встановлена залежність між вмістом бору та вуглецю в насичуючому середовищі при бороцементатації та структурою, глибиною, та механічними властивостями поверхневого шару. Показано, що при вмісті карбиду бору 4,0–4,5 % в насичуючому середовищі відбудеться утворення бороцементованого шару глибиною до 2,2 мм з більшою твердістю на 15–20 % та відносною зносостійкістю на 20–35 %, та меншою крихкістю на 20–30 %, у порівнянні із зразками з цементованим шаром, отриманим за тих же самих технологічних умов. На основі

теоретичних та експериментальних досліджень розроблено методику отримання бороцементованих шарів з поліпшеними механічними властивостями.

4. Вперше встановлено, що нагрів дослідних вуглецевих сталей (з вмістом $C=0,50-0,65$ % мас., марганцю $0,70-0,90$ % мас. та кремнію $0,83-0,90$ % мас.), мікролегованих системами алюміній–азот та титан–алюміній–азот, на $150-170$ °C вище ліквідусу та подальше охолодження на повітрі зі швидкістю $1,5$ °C/c сприяє збільшенню границі міцності та ударної в'язкості на $40-42$ %, а границі плинності – на $20-24$ %, у порівнянні з механічними властивостями цих же сталей, отриманих традиційним способом. Встановлено, що така термодинамічна дія призводить не тільки до збільшення дисперсності структурних складових, а й до однорідності розподілу марганцю та кремнію. Даний результат, згідно із встановленими закономірностями, дозволяє проводити раціональне корегування технології виготовлення високоміцних сталей різного призначення.

5. Вперше теоретично отримано поверхню термодинамічної стійкості розплаву системи Fe–B–C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C та зроблено уточнення щодо закономірностей утворення фаз при кристалізації, в залежності від вмісту бору та вуглецю в сплавах. Це дозволило розробити спосіб бороцементатації, який захищений патентом України на винахід.

6. Удосконалено квазіхімічний метод для розрахунку вмісту хімічних елементів в сталях. Запропонований метод надає можливість моделювати фазовий склад сталей в залежності від вмісту хімічних елементів і відрізняється від класичного квазіхімічного методу тим, що було використано асимптотичний розв'язок системи рівнянь, а це дало змогу підвищити точність розрахунку.

7. Отримали подальший розвиток уявлення про термодинамічну стійкість фаз. Встановлено, що фаза $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ є метастабільною та втрачає термодинамічну стійкість за температури 1150 °C. Встановлено, що після деформаційного та термічного оброблення вуглецевих сталей ($C=0,50-0,65$ % мас., $Mn=0,70-0,90$ % мас., $Si=0,83-0,90$ % мас.), мікролегованих системою титан–алюміній–азот) не фіксували фазу $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, а спостерігали окремі включення легованого цементиту, нітридів та карбонітридів, що забезпечило підвищення твердості та пластичності сталі. Одержаний результат показав, що деформаційне та термічне оброблення сталі треба проводити при температурі не нижче за 1150 °C.

8. Отримали подальший розвиток уявлення про вплив титану в системі мікролегування титан–алюміній–азот вуглецевих сталей ($C=0,50-0,65$ % мас., $Mn=0,70-0,90$ % мас., $Si=0,83-0,90$ % мас.) на особливості структуроутворення. Встановлено, що при кристалізації сталі формуються двофазні включення (розміром $2-5$ мкм), в центрі яких розташована метастабільна фаза $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, оточена карбонітридом $(Ti_{0,3}, Fe_{0,2})(N_{0,3}, C_{0,2})$, окремі включення нітридів та карбонітридів титану, карбідів.

9. Отримали подальший розвиток уявлення про вплив мікролегування на механічні властивості вуглецевих сталей. Встановлено, що вуглецева сталь ($C=0,50-0,65$ % мас., $Mn=0,70-0,90$ % мас., $Si=0,83-0,90$ % мас.), яка додатково мікролегована алюмінієм та азотом, має на $10-15$ % вищі показники границі міцності, границі плинності та пластичності у порівнянні зі сталлю, мікролеговою комплексом алюміній, титан та азот за рахунок зменшення різнозернистості та підвищення дисперсності включень. Вказана вуглецева сталь може бути рекомендована для виготовлення продукції залізничного призначення.

Практичне значення отриманих результатів:

- розроблено хімічний склад сталі та температурні параметри термічної обробки, що в сукупності забезпечило отримання високого комплексу механічних властивостей дослідної сталі К1 (мас.‰: C=0,55–0,60; Si=0,80–0,90; Mn=0,77–0,90; Al=0,013–0,030; N=0,015–0,020; P≤0,010; S≤0,015; V≤0,05; Cr≤0,3; Ni≤0,25; Ti≤0,005; Cu≤0,25). Встановлено, що додаткове мікролегування сталі марки К алюмінієм та азотом підвищує ударну в'язкість та пластичність, призводить до зменшення розмірів зерна на 15–17 % у порівнянні зі сталями марок 2, Т та К без такого мікролегування. Цей структурний параметр позитивно впливає на механічні властивості залізничних коліс, а саме, в'язкість руйнування та підвищує в цілому експлуатаційну надійність цих виробів. Результати дисертації можуть бути використані на виробництві: сталь К1 може бути використана при виробництві залізничних коліс в умовах «ІНТЕРПАЙП НТЗ», що підтверджено актом впровадження;

- встановлено, що нагрів вуглецевих сталей (мас.‰: C=0,55–0,60; Si=0,80–0,90; Mn=0,77–0,90; P≤0,010; S≤0,015; V≤0,05; Cr≤0,3; Ni≤0,25; Cu≤0,25), мікролегованих комплексом алюміній–титан–азот, алюміній–азот, на 150 °С від лінії ліквідусу сприяє збільшенню однорідності структури та зменшенню ліквідації хімічних елементів. Результати порівняльних випробувань механічних та експлуатаційних характеристик зразків дослідних сталей після нагріву вище лінії ліквідусу до 150 °С та сталей без такого високого нагріву показали, що після нагріву відбулось підвищення механічних властивостей, що підтверджено свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 126998 від 03.06.2024;

- розроблено та захищено патентом України на винахід (№ а 110304, С23С, 8/06, від 10.12.2015, Бюл. № 23) спосіб насичення сталевих виробів бором та вуглецем, що надає змогу отримати поверхневі бороцементовані шари товщиною до 2,2–2,4 мм, що не містять борований шар та зміцнені фазами, які містять бор, що забезпечують більшу твердість та зносостійкість покриття в широкому діапазоні температур проти цементованих шарів, отриманих за тих же умов. Запропонований метод відрізняється від інших тим, що дифузійна зона за заявленим способом не містить карбідної сітки, яка може привести до утворення тріщин. Спосіб включає попереднє пластичне деформування зі ступенем деформації 25–28 %, дифузійне насичення зразків, яке здійснювалося в дві стадії: витримка за температури 780–800 °С протягом години з подальшим нагрівом до температури 950–970 °С та витримкою протягом 4 годин. Контейнер виймають із печі та охолоджують на повітрі. Запропонований спосіб насичення поверхні сталі буде сприяти утворенню дрібнодисперсних борвмісних фаз. Цей спосіб може бути використаний для зміцнення сталевих виробів, які зазнають поверхневого зношування в результаті навантаження. Спосіб поверхневого зміцнення сталей шляхом бороцементатації може бути використаний на підприємстві ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» для підвищення експлуатаційної надійності як окремих деталей, так і машин та механізмів в цілому для зниження їх собівартості порівняно з деталями із легованих сталей, що підтверджено відповідним актом впровадження;

- розроблено методику термодинамічного підходу щодо стабільності фаз з урахуванням флуктуаційних процесів, прогнозування межі розчинності фаз у структурних складових, використання нагріву вище лінії ліквідусу до 150–170 °С для збільшення однорідності структури, впливу на формування первинних фаз та

підвищення комплексу механічних властивостей, особливостей дифузії бору та вуглецю при насиченні поверхні сталей і може бути використано у наукових дослідженнях та навчальному процесі в Національному технічному університеті «Дніпровська політехніка», Українському державному університеті науки і технологій, інших наукових установах і навчальних закладах, які займаються проблемами структуроутворення в залежності від умов впливу на металеві сплави.

Особистий внесок здобувача. Аналітичний огляд, визначення мети і завдань досліджень, проведення експериментальних та теоретичних досліджень, обробка й аналіз отриманих результатів виконані особисто авторкою.

Особистий внесок здобувачки [1] полягав у визначенні мети, постановці задачі, в обґрунтованому визначенні методів дослідження, проведенні експериментальних та теоретичних досліджень, аналізі та систематизації отриманих результатів, обговоренні та узагальненні результатів, підборі моделей та підходів, аналізі результатів та оцінці їх достовірності. Авторкою на основі теоретичних розрахунків з використанням термодинамічного підходу з урахуванням флуктуацій визначено температуру додаткового нагріву сплавів та сталей вище лінії ліквідусу для збільшення однорідності структури, механічних та експлуатаційних властивостей. Всі результати, що винесені на захист, отримані здобувачкою особисто. Роботи [3, 41, 44–46, 51] надруковані без співавторів. В роботах, опублікованих із співавторами, особистий внесок дисертантки полягає в: удосконаленні термодинамічного підходу з урахуванням внеску, пов'язаного з флуктуаціями – внесок наближення першого ступеня високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу для бінарних та багатокомпонентних сплавів, вдосконалення квазіхімічного методу [1, 3, 4, 6, 8, 9, 11–14, 40, 41, 44–51]; виконанні теоретичних розрахунків термодинамічної стійкості та функцій фаз, визначенні термодинамічної стійкості розплавів бінарних систем та тернарної системи та сталей, розчинності хімічних елементів в фазах, визначенні раціонального вмісту хімічних елементів в сталях, взаємодифузії бору та вуглецю при бороцементациї, аналізі та узагальненні отриманих результатів [1, 3, 4, 6, 8, 9, 11, 13–15, 40, 41, 43–51]; постановці задач, експериментальних дослідженнях, аналізі результатів, обговоренні з науковим консультантом та співавторами й узагальненні результатів [2, 5, 7–9, 16, 17, 19–26]; постановці задачі, виконанні експериментальних досліджень, аналізі результатів впливу мікролегування системами алюміній–азот, титан–алюміній–азот дослідних сталей ($C=0,50\text{--}0,70$ % мас.) з підвищеним вмістом марганцю та кремнію на фазовий склад після лиття та після деформаційного й термічного оброблення – на механічні та службові властивості сталей [1, 9, 17, 19, 22, 26]; постановці задачі, виконанні експериментальних досліджень, встановленні закономірностей впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження на фазоутворення, механічні, триботехнічні та корозійні властивості модельних бінарних сплавів (Fe–B, Al–Cu та Pb–Sb), вуглецевих сталей ($C=0,50\text{--}0,65$ % мас.) [1–5, 40–42, 44–46]; постановці задачі, встановленні закономірностей впливу титану на фазовий склад вуглецевих сталей, мікролегованих алюмінієм та азотом, титаном, з вмістом вуглецю $0,50\text{--}0,65$ % мас. та з підвищеним вмістом марганцю та кремнію [1, 10, 22, 23, 26]; теоретичному дослідженні термодинамічних функцій й стійкості фаз $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ та Al_2O_3 і доведенні, що деформаційне та термічне оброблення повинно бути виконано при температурі не нижче 1150 °C [13, 22]; постановці задачі, встановленні закономірностей впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження на фазовий склад та механічні

властивості вуглецевих сталей з вмістом вуглецю 0,30–0,65 % мас. [1, 7, 24–26]; експериментальному дослідженні фазового складу та температури ліквідусу, та побудові поверхні ліквідусу сплавів системи Fe–B–C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C; теоретичній побудові поверхні термодинамічної стійкості сплавів системи Fe–B–C [6, 47, 51]; експериментальному визначенні складу насичуючого середовища для отримання бороцементації, механічних та триботехнічних властивостей бороцементованого шару [11, 18]; розроблено спосіб бороцементації сталевих виробів, який захищено патентом України на винахід [27].

Апробація матеріалів дисертації. Результати дисертації обговорювалися на міжнародних та всеукраїнських конференціях: XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Івано-Франківськ, 2017 р.); XIII, XIV Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 2017 р., 2019 р.); IV Міжнародна наукова конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 2017 р.); 77, 80 Міжнародна практична конференція «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту» (Дніпро, 2017 р., 2020 р.); Міжнародна конференція «Стародубовські читання: Будівництво, матеріалознавство, машинобудування» (Дніпро, 2016 р.); International Conference «*Physics of Liquid Matter: Modern Problems*» (PLMMP) (Kyiv, Ukraine, 2016 p., 2018 p.); IEEE International Conference on Nanomaterials: Application and Properties (NAP-2020) (Zatoka, Ukraine, 2020 p.); International Meeting on Materials for Electronic Applications (IMMEA-2015, Marrakech, Morocco, 2015); E3S Web of Conferences: 8th International Conference «*Physical & Chemical Geotechnologies*» (PCG-2024), International Scientific and Practical Conference «*Physical and Chemical Geotechnologies*» (Dnipro, 2018 p.); 1st International Scientific and Practical Conference «*Development and Design of Modern Materials and Products*» (Dnipro, 2022 p.).

Публікації. Основні положення, результати та висновки дисертаційної роботи відображено в 51 науковій публікації, з яких **основні наукові результати: 27** праць, з яких **25** статей (21 у наукових фахових виданнях України (8 включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та/ або Web of Science) та 4 статті у зарубіжних наукових періодичних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та/ або Web of Science), одна **монографія**, один **патент** на винахід України; **апробація** результатів дисертації в **12 тезах доповідей** на конференціях, з яких 1 включена до наукометричної бази Scopus та 1 до Scopus та Web of Science; **12** праць, які **додатково** відображають наукові результати дисертації серед яких: 4 публікації включені до наукометричної бази Web of Science та 6 до Scopus та Web of Science.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел і 2 додатків. Повний обсяг роботи становить 356 сторінок, в тому числі: 292 сторінок основного тексту, 155 рисунків, 29 таблиць, список використаних джерел з 258 найменувань на 24 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі визначено сутність науково-прикладної проблеми, яка вирішується в роботі, обґрунтовано вибір і актуальність теми досліджень, сформульовано мету й основні завдання, вказано зв'язок роботи з науковими проєктами та темами, подано наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів. Відзначено особистий внесок здобувачки, наведено відомості про апробацію і публікації результатів дисертаційної роботи, а також про її структуру та обсяг.

У першому розділі виконано огляд сучасних уявлень про вплив хімічного складу, зовнішніх факторів (температури, тиску, швидкості охолодження та ін.) на структурні складові, механічні властивості сталей та сплавів.

Детально висвітлено питання про вплив різних чинників на структуру та механічні властивості загартованих з розплаву металевих сплавів. Проаналізовано результати досліджень, в яких різними методами вивчався фазовий склад при затвердінні сталей та сплавів. Систематизовано і проаналізовано літературні дані щодо впливу зовнішніх факторів на процеси утворення фаз після затвердіння. Особливу увагу було приділено роботам, в яких наведений вплив хімічного складу, мікролегування та режимів обробки, способів насичення бором та вуглецем поверхні сталей на підвищення механічних властивостей (твердості, відносного видовження, в'язкості руйнування, зносостійкості та інших), підвищення експлуатаційної надійності та довговічності металовиробів.

У заключній частині першого розділу на основі аналізу літературних джерел сформульовано задачі, які розв'язувались у даній роботі.

У другому розділі наведено матеріали та методики проведення експериментальних досліджень.

В якості модельних сплавів були використані сплави: Fe–B (з вмістом бору 2,0–6,0 % мас., решта залізо), Al–Cu (з вмістом 60,0–73,0 % мас. алюмінію, решта мідь), Pb–Sb (з вмістом 10,0–15,0 % мас. сурми, решта свинець). Були досліджені тернарний сплав Fe–B–C (з вмістом бору 0,005–8,2 % мас. та вуглецю 0,40–6,67 % мас., решта залізо), а також вуглецеві конструкційні сталі (C=0,35–0,60 % мас.), в тому числі з різними системами мікролегування (алюміній, титан та азот; алюміній та азот) лабораторного і промислового способів виробництва. Відомо, що сплави Fe–B та Al–Cu відносяться до сплавів евтектичного типу та мають різну температуру кристалізації (сплав Fe–B має набагато вищу температуру кристалізації, ніж сплав Al–Cu), але при кристалізації відбувається утворення фаз (Fe₂B та Al₂Cu), що мають кристалічну решітку такого ж типу. Сплави на основі Al–Cu поширені в промисловості, а мікролегування бором навіть в малій кількості впливає на фазовий склад та механічні властивості сталей та сплавів.

Сплави системи Pb–Sb відносяться до діаграм першого типу, в яких обмежена розчинність у твердому стані та не утворюються спільні хімічні сполуки.

Такий вибір модельних бінарних сплавів був зумовлений необхідністю дослідження впливу температури нагріву в інтервалі 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження при кристалізації від 10 до 10⁴ °C/с на особливості структуроутворення при їх кристалізації.

Модельні бінарні сплави (Fe–B, Al–Cu, Pb–Sb) виготовляли з попередньо ретельно перемішаних і спресованих порошків матеріалів шихти. Виплавку зразків проводили в печі Таммана з графітовим нагрівачем. Плавки виконували в алундових тиглях, які опускали в графітні оболонки. Використання графітних елементів забезпечувало присутність захисних газів в повітряній атмосфері печі. Для зменшення теплових втрат і отримання більш концентрованої захисної атмосфери тигель закривали кришкою з теплоізоляційного матеріалу. Контроль температури здійснювали за допомогою платино-платинородієвої термопари, яку опускали в розплав в захисній кварцовій оболонці. Запис температури робили на потенціометрі КСП-4. Розплав сталей та сплавів витримували 5–15 хвилин за температури на 50–200 °C вище лінії ліквідусу та виливали у клиноподібну ливарну форму. Швидкість

охолодження складала від 10 до 10^4 °C/с. Після затвердіння виливки сплавів мали форму клинів. Швидкості охолодження в різних частинах клину обчислювали за геометрією клину.

Дослідження поведінки модельних сплавів після термокінетичної дії у корозійних середовищах здійснювали гравіметричним методом. Корозійні випробування проводили в розчині 1 н NaOH, 1 н H₂SO₄ та 1 н HNO₃. Розчини готували з концентрованих кислот. При проведенні досліджень гравіметричним методом коефіцієнт відносної корозійної стійкості сплавів визначали як різницю маси зразків (Δm) на одиницю площі (S).

Для отримання об'ємної поверхні ліквідусу сплавів системи Fe–B–C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C досліджували мікроструктуру сплавів, результати рентгеноструктурного та диференційного термічного аналізів сплавів з різним вмістом бору та вуглецю.

Для визначення особливостей фазових перетворень в сплавах було проведено диференційний термічний аналіз зразків на дериватографі Q1500D.

Для дослідження впливу вмісту вуглецю, марганцю та кремнію на утворення первинних кристалів при кристалізації використовували сталі з вмістом вуглецю 0,35–0,60 % мас. лабораторного та промислового виробництва ТОВ «МЗ «ДНПРОСТАЛЬ». Матеріалом для досліджень впливу мікролегування алюмінієм–титаном–азотом, алюмінієм–азотом служили вуглецеві сталі (C=0,50–0,65 % мас.) з підвищеним вмістом марганцю та кремнію лабораторного та промислового виробництва (табл. 1, 2). Після лиття дослідних сталей було виконано деформаційне та термічне оброблення. Гаряче пластичне деформування (ГПД) проб проводили після нагрівання до температури (1260 ± 10) °C і витримки протягом 2 годин, зі ступенем деформації ~50 % та охолодженням на спокійному повітрі до кімнатної температури.

Таблиця 1 – Хімічний склад дослідних сталей, % мас.

Умовне позначення	Масова частка елементів, % мас.											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	V	Ti
5	0,50	0,45	0,75	0,014	0,0056	0,056	0,085	0,0098	0,051	0,136	0,0028	0,0018
7	0,57	0,18	0,61	0,0130	0,0044	0,053	0,084	0,0076	0,043	0,138	0,0038	0,0011
12	0,55	0,16	0,63	0,0210	0,0290	0,027	0,026	0,003	0,0016	0,026	0,0011	0,0005
15	0,48	0,29	0,73	0,008	0,005	0,197	0,103	0,011	0,004	0,153	0,032	-
16	0,47	0,34	0,65	0,007	0,002	0,20	0,08	0,008	0,009	0,16	0,032	-
17	0,46	0,32	0,65	0,007	0,002	0,19	0,10	0,009	0,011	0,15	0,032	-
10	0,36	0,21	0,74	0,014	0,004	0,12	0,10	0,011	-	0,15	\leq 0,005	-

З деформованих зливків вирізали заготовки зразків, які в лабораторних умовах термічно обробляли за різними режимами. Режими ТО вуглецевих та мікролегованих сталей були наближені до умов охолодження на виробництві: від температури аустенізації (860 ± 10) °C швидкість охолодження ($V_{\text{охол.}}$) складала (1,5...12) °C/с. Після охолодження проводили відпуск при (500...600) °C тривалістю 2 години.

Таблиця 2 – Хімічний склад дослідних сталей, % мас.

Умовне позначення	Масова частка елементів, % мас.									
	C	Si	Mn	P	S	Mo	Al	V	Ti	(N)
11 (марка К)	0,57- 0,60	0,85- 1,05	0,70- 0,85	0,012	0,004	0,015	0,021	0,130	≤0,005	0,004
K1	0,55- 0,60	0,83- 0,90	0,70- 0,90	0,013	0,005	0,006	0,026	≤0,005	0,022	0,018
K2	0,55- 0,60	0,85- 0,90	0,70- 0,90	0,010	0,004	0,007	0,12	≤0,005	≤0,005	0,018

Виплавку вуглецевих та мікролегованих сталей проводили в лабораторних умовах за допомогою комплексної установки, що складається з плавильного агрегату ІТПЕ-0,01 закритого типу і високочастотного джерела струму ВТГ-20-22 з вбудованою станцією автономного охолодження. Виплавка дослідних плавок проводилася шляхом переплавлення 8,5–9,0 кг металеві шихти на базі сталі.

Для дослідження впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження на особливості фазоутворення та механічні властивості розігрів розплавленого металу здійснювали протягом 30 хв до температур вище температури ліквідусу на 50 °C (до температури 1550 °C) та 150 °C (1650 °C), витримували протягом 5–15 хв та виконували розливання в сталеву клиноподібну ливарну форму. Для різних частин клину отримували різну швидкість кристалізації (широкої – швидкість охолодження складала порядку $10\text{--}10^2$ °C/с, середньої – 10^3 °C/с та вузької – 10^4 °C/с). Після кристалізації проводили порівняльний аналіз сталей за структурним складом, кількістю неметалевих включень, механічними та службовими властивостями. Залишок розплаву виливали в графітовий тигель діаметром 100 мм (швидкість охолодження 1,5 °C/с) для досліджень структури та механічних властивостей у литому стані, після нагріву на 50 °C (до температури 1550 °C) та 150 °C (1650 °C) вище лінії ліквідусу та охолодження на повітрі зі швидкістю 1,5 °C/с.

Як відомо, для підвищення механічних та службових властивостей поверхні сплавів та сталей використовують методи насичення поверхні хімічними елементами. При розробці способу насичення поверхні бором та вуглецем використовували зразки сталі 20 після попереднього відпалу за температури 900 ± 10 °C протягом 2 годин та подальшої деформації зі ступенем 10–40 % за умов квазістатичного навантаження на гідравлічній машині ПГ. Подальшу хіміко-термічну обробку зразків здійснювали порошковим методом у контейнері з плавким затвором, який витримували в печі за температури 780–800 °C протягом години, з подальшим збільшенням температури до 950–970 °C та витримкою протягом чотирьох годин в насичуючому середовищі.

Фазовий склад та вміст бору і вуглецю в поверхневих шарах зразків визначали методом пошарового рентгеноструктурного та спектрального аналізів. Зносостійкість бороцементованих шарів визначали на установці для випробовування валкових і штампових матеріалів із зусиллями притиску колодки 1962 Н і швидкістю обертання 140–150 об/хв. Випробування на абразивний знос полягає в оцінці зменшення маси зразку при стиранні шліфувальною шкуркою на 90 м шляху. Точність визначення втрати маси на вагах ВЛА-200М становила 0,0002 г. Значення мікротвердості та мікрокрихкості визначали за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Механічні випробування зразків сталей проводили з застосуванням машини на розрив типу TTDL «Instron».

Дослідження міжпластинчастої відстані виконували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106. Фазовий склад контролювався дифрактометром (ДРОН-3, Cu-K α та Fe-K α випромінюванні), за допомогою металографічного (оптичні мікроскопи: Еріquant, Неофот-21, Zeiss Axiovert 40Mat, Olympus IX-70) та растрового електронно-оптичного (РЕММА-202М, JSM 6490 LV зі скануючою приставкою ASID-4D) і енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора «Link Systems 860» з програмним забезпеченням, SUPRA (Carl Zeiss Ltd) аналізів.

У третьому розділі, із застосуванням термодинамічного підходу отримано лінію термодинамічної стійкості бінарних модельних сплавів, визначено температуру, вище якої в розплаві спостерігається значне зменшення кількості термодинамічно стійких мікрокомплексів (зародків первинних фаз), проведено експериментальне дослідження впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження на структуроутворення бінарних сплавів Fe–В, Al–Cu, Pb–Sb. Експериментально досліджено вплив температури нагріву до 200 °С вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкостями (10–10⁴ °С/с) на утворення первинних фаз при кристалізації, фазовий склад, фізико-хімічні та триботехнічні властивості бінарних систем Fe–В, Al–Cu, Pb–Sb.

В даній роботі розроблено термодинамічний підхід для визначення термодинамічної стійкості розплавів як бінарних систем, так і багатокомпонентних, який базується на об'єднанні теорії Гіббса та загального підходу для надання опису фазових переходів багатокомпонентних систем (Robert В. Griffiths) та, додатково, конфігураційної енергії (енергії коливань решітки) як внеску першого ступеня наближення високотемпературного розвинення термодинамічного потенціалу у вигляді нескінченного ряду за ступенями 1/ T . Таким чином, для розрахунку енергії Гіббса розплаву використали співвідношення:

$$G_m^L = \sum_{i=1}^n x_i G_i^0 + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \sum_{i \neq j} x_i x_j L_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \sum_{i \neq j} \frac{L_{ij}^2 x_i^2 x_j^2}{2ZTR}, \quad (1)$$

де G_i^0 – енергія чистих компонент, x_i – масовий вміст елементів в сплаві, L_{ij} – енергія взаємодії між елементами (Дж/моль), Z – координаційне число для розплаву, R – універсальна газова стала ($R=8,31$ Дж/(моль·К)), T – температура (К). Суму знаходимо за всіма i та j за умови, що $i \neq j$. Для мольних часток компонентів в сполуці чи сплаві виконується умова $\sum_{i=1}^n x_i = 1$. Для розрахунку енергії Гіббса розплаву

були запозичені з відкритих літературних джерел значення енергій чистих компонентів та їх взаємодії.

Рівняння енергії Гіббса (1) з урахуванням флуктуацій було використано для визначення термодинамічних функцій та температур утворення фаз: боридів (W_2B , Mn_2B , Fe_2B , Co_2B , Ni_2B , Mo_2B та Cr_2B , Fe_3B), моноборидів (FeB , WB , MnB , CoB , NiB , MoB , CrB). Результати розрахунків термодинамічних функцій даних фаз дуже добре узгоджуються з експериментальними результатами, наведеними в літературних джерелах іншими авторами, що дало змогу використати даний термодинамічний підхід для отримання виразу для енергії Гіббса рідкого металу, в якому враховані флуктуаційні процеси.

Для отримання загальних теоретичних закономірностей – яким чином на лінію термодинамічної стійкості (спінодаль) впливають: хімічний склад, енергія зв'язку між атомами, конфігураційна енергія, – було виконано розрахунок рівняння лінії термодинамічної стійкості модельних бінарних сплавів $Fe-B$, $Al-Cu$, $Pb-Sb$.

Використання модельного сплаву системи $Fe-B$ пов'язане з тим, що система має евтектичне перетворення та високу температуру кристалізації, в якій структурними складовими є борид заліза Fe_2B (тетрагональна решітка) та ферит. Систему $Al-Cu$ було використано для досліджень з тих причин, що вона має більш низьку температуру плавлення та іншу енергію зв'язку між атомами, на відміну від системи $Fe-B$, але фаза Al_2Cu має таку ж кристалічну решітку (тетрагональна решітка), як і бориди заліза Fe_2B . Сплави системи $Pb-Sb$ не утворюють спільні хімічні сполуки, мають низьку температуру плавлення та притаманну даній системі енергію зв'язку між атомами.

Перш ніж теоретично отримати лінії термодинамічної стійкості рідкого металу $Fe-B$ та експериментально дослідити вплив термокінетичної дії (нагріву на $50\text{ }^\circ\text{C}$, $100\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$ та $200\text{ }^\circ\text{C}$ вище за лінію ліквідусу та охолодження при кристалізації зі швидкостями $\sim 10-10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$) на особливості структуроутворення, механічні та фізико-хімічні властивості сплавів системи $Fe-B$, було виконано уточнення щодо температури евтектики та вмісту бору при цьому перетворенні в даній системі. Відомо, що в сплавах системи $Fe-B$ з розплаву утворюється евтектика $\gamma-Fe+Fe_2B$, але наразі в літературних джерелах нема єдиної думки щодо температури евтектичного перетворення та вмісту бору при цьому перетворенні. Для уточнення лінії ліквідусу та температури евтектики в сплавах системи $Fe-B$ було проведено експериментальні та теоретичні дослідження. Для експериментального визначення температур фазових перетворень у сплавах системи $Fe-B$ був проведений диференційний термічний аналіз. За результатами диференційного термічного аналізу для сплаву з вмістом бору $11,6\%$ ат. при нагріві зі швидкістю $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{c}$ утворення кристалів γ -заліза здійснюється при температурі $1256\text{ }^\circ\text{C}$, а евтектики – при $1156\text{ }^\circ\text{C}$; при вмісті бору $13,4\%$ ат. утворення кристалів γ -заліза відбувається при температурі $1216\text{ }^\circ\text{C}$, евтектики – при $1159\text{ }^\circ\text{C}$. Для заевтектичного сплаву з вмістом бору $16,1\%$ ат. відповідна температура утворення первинної фази Fe_2B – становила $1215\text{ }^\circ\text{C}$, а утворення евтектики $\gamma-Fe+Fe_2B$ – $1153\text{ }^\circ\text{C}$. Для сплаву системи $Fe-B$ евтектичного складу температура евтектичного перетворення становить $1177\text{ }^\circ\text{C}$.

Для отримання теоретичної діаграми даної системи та визначення температури евтектики було застосовано квазіхімічний (комбінаторний) метод. За результатами розрахунків температура евтектики становить $1179\text{ }^\circ\text{C}$ при вмісті бору

16,8 % (ат.). Таким чином, зроблено уточнення щодо температури утворення евтектики $\gamma\text{-Fe}+\text{Fe}_2\text{B}$ та вмісту бору при цьому перетворенні.

На рис. 1 представлено фрагмент діаграми стану системи Fe–B з вмістом бору в інтервалі до 22 % (ат.), що містить розрахункову лінію термодинамічної стійкості.

Отримана теоретична залежність показує, що в розплаві Fe–B відбудеться значне зменшення кількості термодинамічно стійких мікрокомплексів, якщо виконати нагрів вище лінії ліквідусу: для доевтектичних (з вмістом бору 0–16 % (ат.)) та заевтектичних (17,2–24 % (ат.)) сплавів – на 150–170 °C, а для сплавів евтектичного (з вмістом бору ~17 % (ат.)) складу – більш ніж на 150 °C (рис. 1). Мікроструктура доевтектичних сплавів системи Fe–B з вмістом бору 2,0–2,8 % мас. після кристалізації від температури ліквідусу 1270 ± 10 °C, що на 50 °C вище лінії ліквідусу, та при швидкості кристалізації $\sim 10^2$ °C/c до кімнатної температури мала наступні структурні складові – фазу α -фериту та евтектику α -ферит+ Fe_2B з пластинчастою будовою. Зі

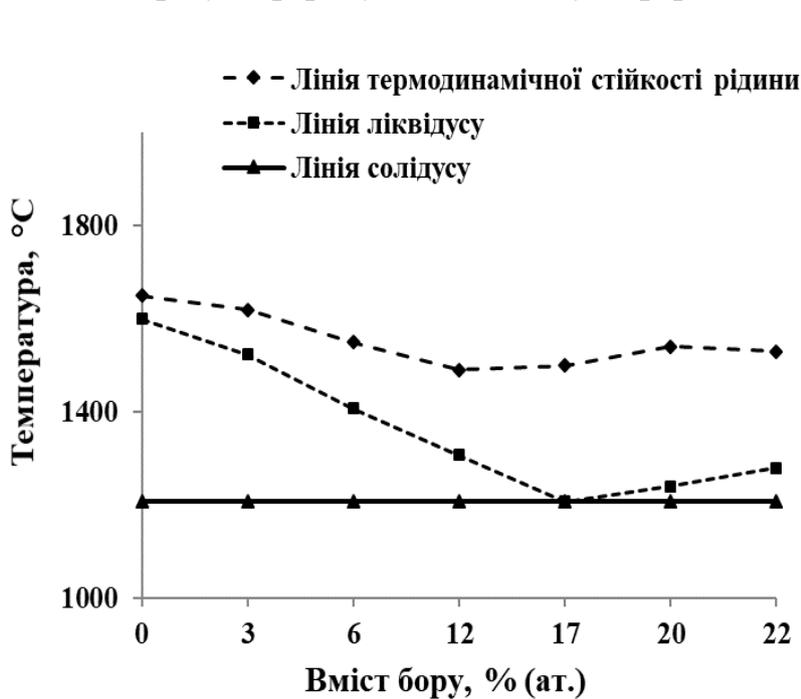


Рисунок 1 – Лінія термодинамічної стійкості на діаграмі стану системи Fe–B

первинних кристалів заліза, сприяє утворенню більш дрібнокристалічної евтектичної структури (рис. 2).

Для сплавів заевтектичного типу (з вмістом бору 3,9–5,7 % мас.) при нагріві на 50 °C та подальшому охолодженні з середньою швидкістю $\sim 10^2$ °C/c до кімнатної температури структура сплавів представлена первинними кристалами бориду заліза Fe_2B та евтектикою (α -феритом та фазою Fe_2B) (рис. 3, а).

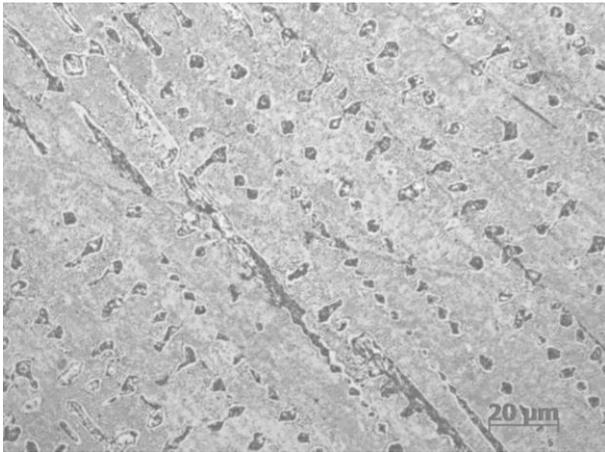
Підвищення швидкості охолодження при кристалізації до 10^4 °C/c супроводжується зменшенням розмірів та об'ємної частки первинних кристалів фази Fe_2B . При нагріві заевтектичних сплавів системи Fe–B вище температури ліквідусу на 100–150 °C та подальшому охолодженні зі швидкістю кристалізації 10^3 – 10^4 °C/c до кімнатної температури об'ємна частка первинних кристалів бориду Fe_2B значно

збільшенням швидкості охолодження при кристалізації до $\sim 10^3$ – 10^4 °C/c відбувається значне зменшення об'ємної частки та розмірів первинних дендритів, а ступінь диференціювання евтектичних колоній збільшується.

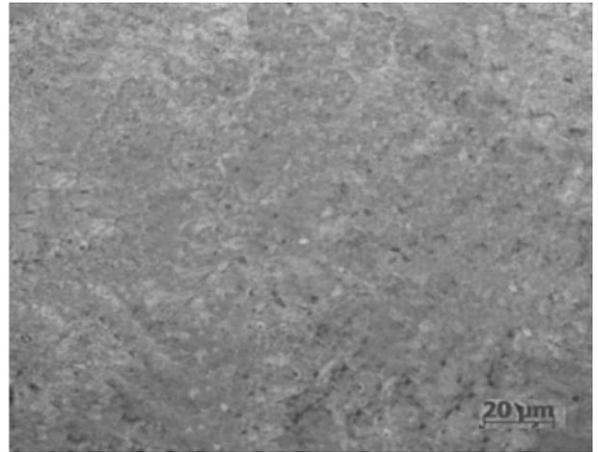
Підвищення температури розплаву вище лінії ліквідусу до 100–150 °C та подальше охолодження зі швидкостями $\sim 10^2$ – 10^4 °C/c призводить до зменшення об'ємної частки та розмірів

зменшувалась порівняно зі зразками без такого високого нагріву вище лінії ліквідусу (від 15 % до 2 %) (рис. 3, б).

Нагрів на 200 °С вище лінії ліквідусу при всіх швидкостях охолодження не призводить до значних змін. Встановлено, що нагрів до- та заевтектичних сплавів системи Fe–В до температури, що на ~100–150 °С вище лінії ліквідусу сприяє не тільки формуванню дисперсної мікроструктури сплаву, а й поліпшенню триботехнічних властивостей (зносостійкість підвищилась до 45 %), а мікрокрихкість сплавів зменшилась до 30 % у порівнянні зі зразками без такого нагріву вище лінії ліквідусу.



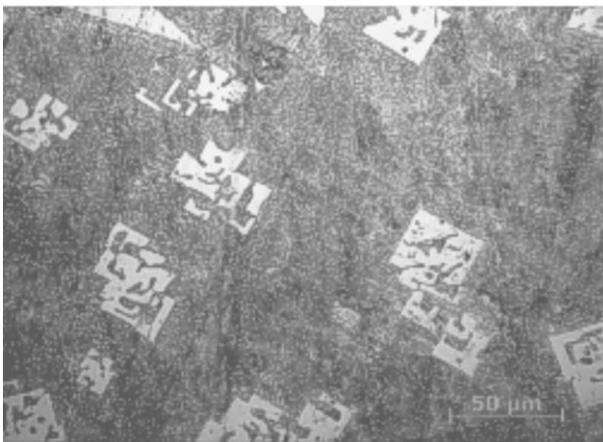
а – охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с



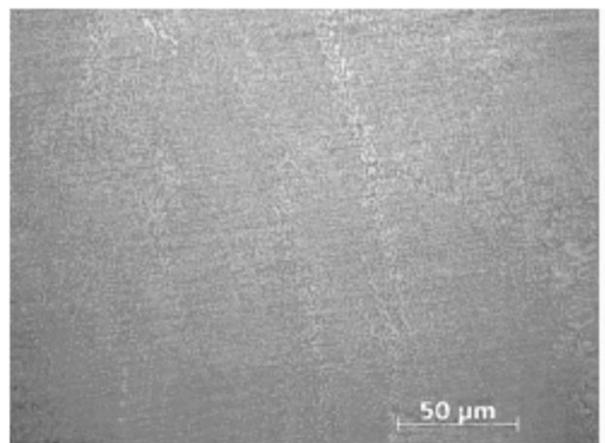
б – охолодження зі швидкістю 10^4 °С/с

Рисунок 2 – Мікроструктура сплаву Fe–В з вмістом бору 2,8 % мас. після нагріву на 150 °С вище лінії ліквідусу та подальшого охолодження, $\times 800$

Більш того, було виявлено, що швидкість корозії в кислотних та лужних середовищах зразків до- та заевтектичних сплавів після нагріву розплав на ~150 °С вище лінії ліквідусу та швидкого охолодження нижча на 20–35 %, ніж у сплавах без такого нагріву.



а – охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с



б – охолодження зі швидкістю 10^4 °С/с

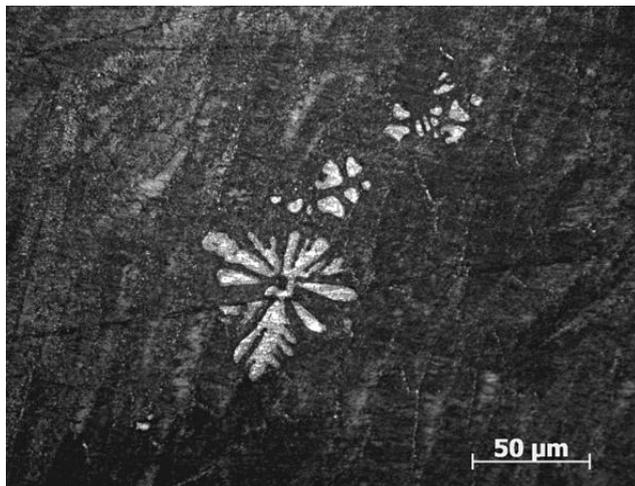
Рисунок 3 – Мікроструктура сплаву Fe–В з вмістом бору 4,2 % мас. після нагріву на 150 °С вище лінії ліквідусу та охолодження, $\times 800$

Таким чином, нагрів сплавів Fe–В на 150–170 °С вище лінії ліквідусу сприяє зменшенню об'ємної частки первинних фаз в до- та заевтектичних сплавах та підвищує триботехнічні та фізико-хімічні властивості.

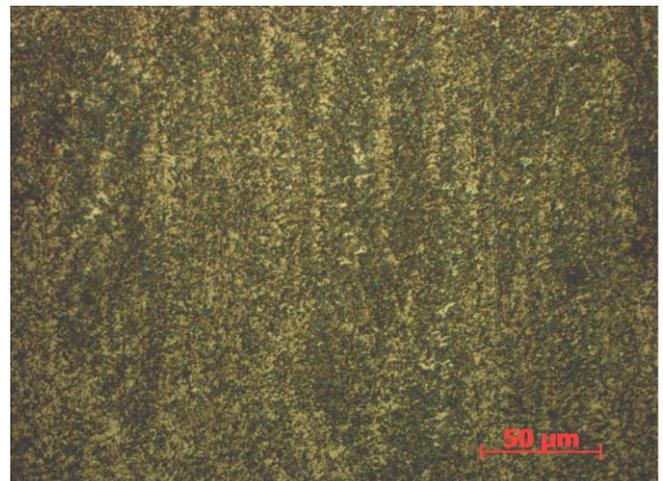
Для системи Al–Cu було проведено теоретичний розрахунок та отримано лінію термодинамічної стійкості. За результатами розрахунків, для зменшення кількості термодинамічно стійких мікрокомплексів в розплаві необхідно виконати нагрів для до- та заевтектичних сплавів не менш ніж на 150 °С.

Дослідження мікроструктури доевтектичних сплавів системи Al–Cu з вмістом міді 20,0–32,0 % мас. після лиття та охолодження зі швидкістю кристалізації $\sim 10^2$ °С/с показали, що сплави мають первинні дендрити Al та регулярну евтектику Al+Al₂Cu.

Мікроструктура доевтектичних сплавів системи Al–Cu, які після нагріву до температури 600 °С, що на ~ 50 °С вище лінії ліквідусу, та заливання в клиноподібну ливарну форму були охолоджені зі швидкістю кристалізації $\sim 10^2$ °С/с, складалася з первинних дендритів алюмінію, однорідних за розміром, та регулярної евтектики Al+Al₂Cu (рис. 4, а).



а – охолодження зі швидкістю 10^2 °С/с



б – охолодження зі швидкістю 10^4 °С/с

Рисунок 4 – Мікроструктура сплаву Al–Cu з вмістом алюмінію 71,0 % мас. після попереднього нагріву розплаву на 150 °С вище лінії ліквідусу та охолодження, $\times 1000$

При збільшенні температури нагріву на 100–150 °С вище лінії ліквідусу та охолодженні зі швидкістю $\sim 10^3$ – 10^4 °С/с спостерігалось зменшення об'ємної частки первинної фази – дендритів алюмінію та збільшення об'ємної частки евтектики, у порівнянні зі сплавами з таким же хімічним складом, але без такого високого нагріву вище лінії ліквідусу (рис. 4, б). Для заевтектичних сплавів з вмістом міді 34,0–40,0 % мас. при збільшенні швидкості охолодження при кристалізації до $\sim 10^2$ °С/с відбувається зменшення розмірів первинних кристалів фази Al₂Cu та збільшення об'ємної частки евтектики.

Аналогічну ситуацію спостерігали при дослідженні мікроструктури після нагріву заевтектичних сплавів Al–Cu до температури на 100–150 °С вище за лінію ліквідусу: подальше зменшення розмірів первинної фази та збільшення об'ємної

частки евтектики. При охолодженні заевтектичних сплавів зі швидкістю $\sim 10^4$ °C/с спостерігалось утворення евтектики з більшою дисперсністю та майже повним пригніченням первинних кристалів Al_2Cu . Нагрів розплаву Al–Cu вище лінії ліквідусу на 100–150 °C сприяє підвищенню однорідності мікроструктури сплавів, поліпшенню триботехнічних властивостей.

Додатковий нагрів вище лінії ліквідусу на 200 °C до- та заевтектичних сплавів Al–Cu та охолодження зі швидкістю $\sim 10^3$ – 10^4 °C/с майже не впливає на закономірності формування структури (дисперсність евтектики, пригнічення первинних фаз), у порівнянні з нагрівом на 150 °C вище лінії ліквідусу. Після нагріву на 150 °C вище лінії ліквідусу зразків зі сплавів Al–Cu, їх зносостійкість збільшилась на 30–45 %, а мікрокрихкість зменшилась на 25–30 % порівняно зі зразками, які не мали такого нагріву вище лінії ліквідусу (рис. 5).

Корозійні випробування доевтектичних та заевтектичних сплавів Al–Cu після нагріву розплаву на 100–150 °C вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкістю ~ 10 – 10^4 °C/с в кислотних та лужних середовищах показали, що швидкість корозії в азотній та сірчаній кислотах зменшується на 30–45 % у порівнянні зі зразками без нагріву вище лінії ліквідусу. Встановлено, що для зменшення кількості зародків первинних фаз, збільшення однорідності та дисперсності структури в сплавах Al–Cu необхідно виконати нагрів не менш ніж на 150–170 °C вище лінії ліквідусу в залежності від вмісту міді в сплаві.

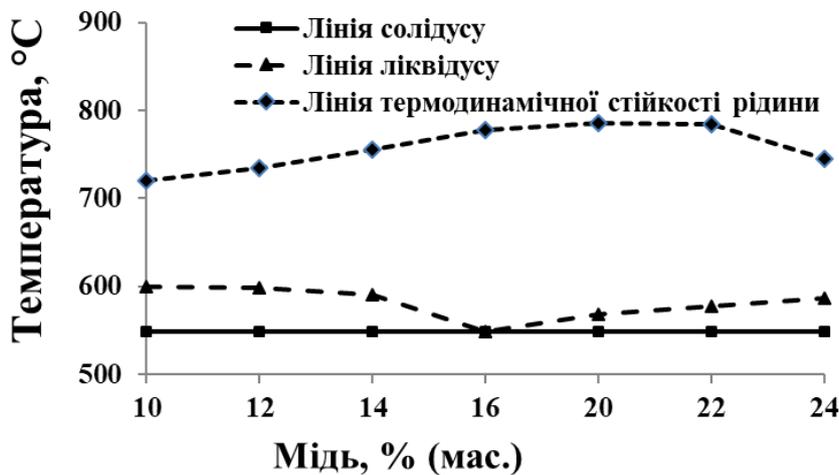


Рисунок 5 – Залежність мікрокрихкості та відносної зносостійкості сплавів Al–Cu при різних швидкостях охолодження

Аналогічно, для збільшення однорідності структури та зменшення кількості первинних фаз в сплавах Pb–Sb необхідно виконати нагрів на 180–200 °C.

Таким чином, в даній роботі встановлено, що у бінарних сплавах (Fe–B, Al–Cu, Pb–Sb) при підвищенні температури нагріву вище лінії ліквідусу на 150–200 °C та

подальшому охолодженні спостерігали однаково закономірність: підвищення дисперсності евтектики та значне зменшення об'ємної частки первинних фаз, поліпшуються механічні та фізико-хімічні властивості. Таким чином, розраховані результати щодо впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу на 150–200 °C добре узгоджуються з експериментальними результатами. Розроблені рекомендації можуть бути використані для покращення фізико-хімічних та механічних властивостей ливарних сплавів системи Al–Cu, що застосовують для відливання невеликих деталей нескладної конфігурації (арматура, кронштейни, тощо), які експлуатують за середніх навантажень і температур до 500 °C.

Розділ 4 присвячено теоретичному отриманню поверхні термодинамічної стійкості сплавів системи Fe–B–C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C, побудові об'ємної поверхні ліквідусу та уточненню температури та вмісту бору і вуглецю щодо точки перетину двох моноваріантних евтектик та лінії перитектики.

Експериментально провели дослідження 52 сплавів системи Fe–B–C з вмістом бору 0,005–8,2 % мас. та вуглецю 0,4–6,67 % мас., решта залізо, а теоретично отримали поверхню термодинамічної стійкості (рис. 6).

При вмісті бору 0,3–5,5 % мас. та вуглецю 2,1–6,6 % мас. первинною фазою при кристалізації є бороцементит Fe₃(CB). Для сплавів з вмістом бору 4,1–8,0 % мас. при кристалізації відбувається утворення первинних кристалів бориду заліза Fe₂B. Отже, в залежності від вмісту бору та вуглецю в сплавах системи Fe–B–C первинними фазами при кристалізації в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C є γ -Fe, δ -Fe, бороцементит Fe₃(CB) та борид Fe₂B (рис. 6).

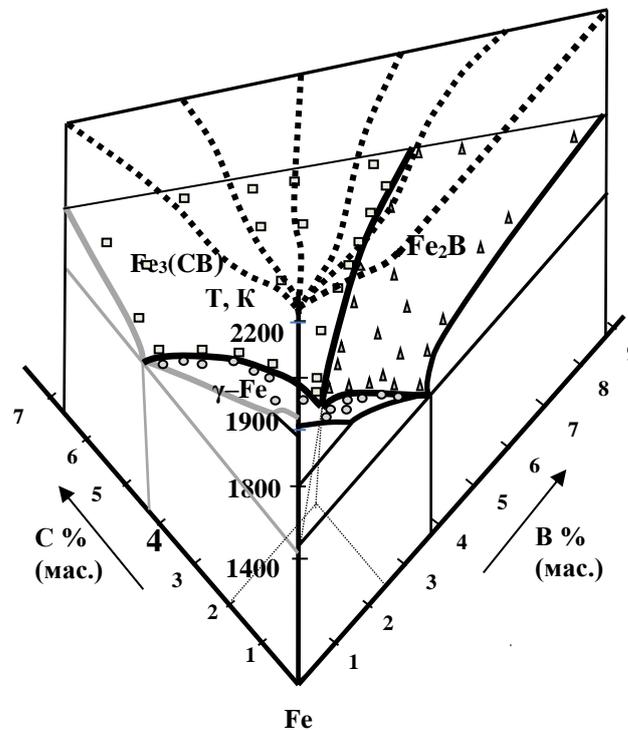


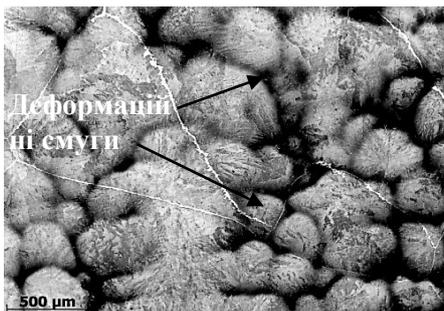
Рисунок 6 – Діаграма стану системи Fe–B–C (\square – Fe₃(CB), \triangle – Fe₂B, \circ – γ -Fe) та поверхня термодинамічної стійкості розплаву (— – діаграма Fe–B, — – діаграма Fe–C, — – лінії евтектики, ... – поверхня термодинамічної стійкості розплаву Fe–B–C)

За результатами мікроструктурного, диференційного термічного та рентгеноструктурного аналізів побудовано поверхню ліквідусу сплавів системи Fe–B–C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C. Виконано уточнення температури та вмісту бору і вуглецю щодо точки перетину двох моноваріантних

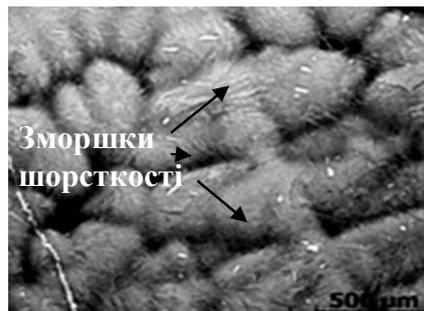
евтектик та лінії перитектики. Точка перетину двох моноваріантних евтектик та лінії перитектики існує при вмісті бору 2,9 % мас. і вуглецю 1,3 % мас., та температурі 1102 °С (рис. 6). Результати, отримані в даній роботі, показали, що для значного зменшення кількості стійких мікрокомплексів в розплаві Fe–B–C необхідно виконати нагрів розплаву не менше ніж на 150 °С. Для сплавів з вмістом бору та вуглецю, наближених до квазібінарного перерізу, для отримання однорідного розплаву потрібно виконати нагрів до 200 °С вище лінії ліквідусу (рис. 6).

Розділ 5 присвячено дослідженню впливу вмісту марганцю та кремнію, швидкості охолодження на формування структурних складових вуглецевих безперервно литих вуглецевих сталей (C=0,35–0,55 % мас.). З літературних джерел відомо, що кремній розширює ділянку, де відбувається перитектична реакція, а марганець, навпаки, звужує. Тому в даній роботі досліджували взаємний вплив вмісту марганцю, кремнію та вуглецю на утворення δ -фериту. Було визначено вміст марганцю та кремнію, при якому при вмісті вуглецю 0,5 % мас. не відбудеться утворення δ -фериту. В мікроструктурі кіркової зони БЛЗ, швидкість охолодження якої була $\sim 10^3$ °С/с, відбувається утворення дендритів твердого розчину вуглецю в залізі.

При вмісті вуглецю 0,36 % мас., кремнію 0,21 % мас. та марганцю 0,74 % мас. в дослідній сталі в кірковій зоні БЛЗ фіксується дефектність дендритів – наявність мікропор округлої форми, які можуть виникати при кристалізації сталей та «деформаційні смуги», які мають спільну спрямованість (рис. 7, а). Як відомо, наявність «деформаційних смуг» є свідченням того, що в сталі відбувається перитектичне перетворення. При збільшенні вмісту вуглецю до 0,46 % мас., кремнію – 0,34 % мас. та марганцю – 0,65 % мас. в сталі розміри дендритів зменшуються у порівнянні зі сталлю, що містить вуглецю 0,36 % мас., кремнію – до 0,21 % мас. та марганцю – до 0,74 % мас. (рис. 7, б).



а – C=0,36 % мас.
Si=0,21 % мас.
Mn=0,74 % мас.



б – C= 0,46 % мас.
Si=0,32 % мас.
Mn=0,65 % мас.



в – C=0,50 % мас.,
Si=0,47 % мас.
Mn=0,77 % мас.

Рисунок 7 – Мікроструктура кіркової зони БЛЗ різного хімічного складу, $\times 500$

В тілі дендритів були виявлені поверхневі дефекти (наявність мікропор та «зморшки шорсткості»), але їх кількість значно зменшилась у порівнянні зі зразком сталі з вмістом вуглецю до 0,36 % мас., кремнію – 0,21 % мас. та марганцю – 0,74 % мас., що дозволяє зробити припущення – в сталі перитектичне перетворення

відбувається, але в дуже вузькому температурному інтервалі. При збільшенні в сталі вмісту марганцю – $\geq 0,75$ % мас. та кремнію – $\geq 0,45$ % мас. в поверхневій зоні спостерігається утворення більш дисперсних дендритів з набагато меншою дефектністю та відсутністю на їх поверхні «деформаційних смуг» або «зморшок шорсткості» (рис. 7, в).

Отриманий результат можна пояснити тим, що при даному вмісті марганцю та кремнію та швидкості охолодження порядку $\sim 10^3$ °C/с виникає велике переохолодження сталі, що сприяє утворенню дендритів аустеніту безпосередньо з розплаву за реакцією: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$. Таким чином, визначено раціональний вміст марганцю та кремнію в вуглецевій сталі та показано, що при вмісті марганцю – $\geq 0,75$ % мас., кремнію – $\geq 0,45$ % мас. в вуглецевій сталі відбувається утворення аустеніту з розплаву.

Для визначення впливу вмісту марганцю та кремнію на температуру ліквідусу сталі запропоновано термодинамічну модель, результати якої узгоджуються з результатами експериментальних досліджень та показали, що при вмісті марганцю $\geq 0,75$ % мас. та кремнію $\geq 0,45$ % мас. в сталі відбувається утворення аустеніту з розплаву.

В структурі сталі спостерігали сегрегаційні ділянки в міждендритному просторі. За перерізом зразків сталі було визначено, що коефіцієнт дендритної ліквіації кремнію становить 1,7; для марганцю змінюється незначно: від 2,26 при швидкості охолодження $\sim 10^4$ °C/с та до 2,34 при швидкості охолодження ~ 10 °C/с.

Для обґрунтування утворення сегрегаційних ділянок та визначення раціонального вмісту в сталі теоретично дослідили межу розчинності вуглецю, марганцю та кремнію в структурних складових сталей. В δ -залізі може розчинитись до 0,09 % мас. вуглецю, марганцю – до 3,5 % мас., кремнію – до 0,25 % мас., а максимальна розчинність елементів в α -залізі становить: вуглецю – 0,017 % мас., марганцю – 21 % мас., кремнію – 1,3 % мас. Максимальний вміст в аустеніті вуглецю може досягати 1,76 % мас., марганцю – 6,43 % мас. та кремнію – 0,93 % мас. Отже, надлишок елементів (марганцю, кремнію та вуглецю) при рості дендритів відтісняється в міждендритний простір. Встановлено, що в цементиті максимальний вміст вуглецю може бути до 6,95 % мас., марганцю – до 1,5 % мас., кремнію – до 0,35 % мас. Отримані результати визначають межу розчинності хімічних елементів в фазах та дають змогу прогнозувати фазовий склад сталі, в залежності від вмісту цих елементів в сталі. При збільшенні вмісту легуючих елементів вище за межу розчинності, в сталях буде відбуватись утворення окремих включень: складних карбідів, силікатів та інших хімічних сполук. Вдосконалений квазіхімічний метод був використаний для визначення раціонального вмісту хімічних елементів в дослідних вуглецевих сталях.

Таким чином, отримані в даній роботі результати надають опис та обґрунтування впливу таких факторів, як: хімічний склад, швидкість охолодження, вміст вуглецю, кремнію та марганцю в сталі на формування фазового складу, ліквіацію елементів при кристалізації сталей. З застосуванням термодинамічного методу, запропонованого в розділі 3, теоретично було визначено лінію термодинамічної стійкості розплаву сталі. Результати проведених розрахунків показали, що для значного зменшення об'ємної частки стабільних мікрокомплексів (зародків

первинних фаз) в розплаві, слід виконати нагрів розплаву до 150–170 °С вище температури ліквідусу, в залежності від вмісту вуглецю, марганцю та кремнію в сталі.

В даній роботі було експериментально визначено вплив температури нагріву вище лінії ліквідусу та швидкості кристалізації на структуроутворення та механічні властивості сталі. Для дослідження впливу термодинамічного фактору була використана вуглецева сталь (мас. %: C=0,55–0,60; Si=0,25–0,30; Mn=0,60–0,70; Al=0,013–0,016; N≤0,003; P≤0,009; S≤0,009; V≤0,003; Ti≤0,0012). Для цього дослідні сталі нагрівали на 50 °С та 150 °С вище лінії ліквідусу та заливали в клиноподібні ливарні форми, що давало змогу отримати швидкість охолодження при кристалізації ~10–10³ °С/с.

Слід зазначити, що нагрів вище лінії ліквідусу на 150 °С призводить до рівномірного розподілу неметалевих включень. При цьому для всіх дослідних зразків забрудненість неметалевими включеннями не перевищувала 0,5 бали, а окремі – 1 бал за ДСТУ 4927:2017. Таким чином, нагрів розплаву на 150 °С вище лінії ліквідусу не сприяє значному збільшенню кількості та розміру неметалевих включень, у порівнянні з литим станом та сталлю, нагрітою на 50 °С вище лінії ліквідусу. Це можна пояснити тим, що при такій температурі нагріву вище лінії ліквідусу кількість термодинамічно стійких первинних зародків фаз значно зменшується.

Встановлено, що нагрів вище лінії ліквідусу на 50 °С та 150 °С, охолодження зі швидкостями кристалізації 10–10³ °С/с впливає на морфологію, розміри, міждендритний проміжок дендритів. Крім цього, слід зазначити, що при нагріві розплаву до температури ~150 °С перед розливом достатньо витримки 7–10 хв.

Зразки дослідної вуглецевої сталі марки, що була нагріта на ~50 °С вище лінії ліквідусу та охолоджена зі швидкістю ~10–10³ °С/с умовно позначимо 2.5, а нагріта на ~150 °С вище лінії ліквідусу та охолоджена з такою ж швидкістю – 2.6.

В даній роботі було досліджено вплив нагріву вище лінії ліквідусу на утворення дендритів твердого розчину γ-заліза (рис. 8). Для визначення морфології дендритів та ділянок з сегрегацією кремнію та марганцю, які формуються під час кристалізації, у зразках з дослідної промислової сталі було зроблено шліфи з різних сторін зразків та виконано травлення поверхні зразків гарячим розчином пікрату натрію.

Дослідження дендритів розчину заліза БЛЗ показали, що при швидкості охолодження 10–10² °С/с вони мали середній розмір 250–280 мкм, а відстань між дендритами 25–35 мкм. Вміст марганцю в дендритах твердого розчину γ-заліза склав 0,25 % мас., а кремнію – 0,42 % мас. В міждендритному просторі вміст марганцю зростає до 0,75 % мас., а кремнію до 0,62 % мас.

Після нагріву дослідної сталі 2.5 на 50 °С вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкостями 10–10² °С/с відбувається зменшення розмірів дендритів на 50–60 % та міждендритної відстані на 30–40 %, спостерігається утворення окремих дендритів твердого розчину γ-заліза, що містять осі другого порядку. При збільшенні температури нагріву сталі (сталь 2.6) вище лінії ліквідусу до 150±10 °С та охолодженні з такими ж швидкостями зменшуються відстань між гілками до 3–4 мкм та розміри дендритів до 120–130 мкм, у порівнянні з дендритами заліза БЛЗ. Дендрити мають дуже слабо розвинені осі другого порядку (при дослідженні морфології дендритів твердого розчину γ-заліза були виконані шліфування з різних сторін зразків). Для сталі №2.5, яка мала нагрів на 50 °С вище температури ліквідусу та швидкість охолодження 10–10² °С/с, в дендритах вміст марганцю був 0,34 % мас., а кремнію – 0,45 % мас., а в міждендритному просторі марганцю до 0,42 % мас., а

кремнію до 0,48 % мас. При нагріві на 150 °С вище лінії ліквідусу та охолодженні зі швидкістю $10\text{--}10^2$ °С/с було зафіксовано в дендритах вміст марганцю 0,29 % мас., а кремнію – 0,42 % мас., а в міждендритному просторі марганцю до 0,37 % мас., а кремнію до 0,43 % мас.

При нагріві на 150 °С вище лінії ліквідусу та при всіх швидкостях охолодження в міждендритному просторі зменшується вміст марганцю та кремнію, у порівнянні з БЛЗ. Це свідчить про більш рівномірний розподіл марганцю та кремнію між структурними складовими сталі (рис. 8).

В литому стані мікроструктура вуглецевої сталі представлена феритом, перлітом, карбідами – $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{C}$, FeSiC , фазою Fe_2MnSi . При охолодженні дослідної сталі 2.5 зі швидкістю $\sim 10^2\text{--}10^3$ °С/с після нагріву на ~ 50 °С вище лінії ліквідусу спостерігали утворення перліту, окремих ділянок мартенситу, а також бейніту та включень розміром до 2,0–2,5 мкм (рис. 9, а). При температурі нагріву сталі 2.6 вище лінії ліквідусу на 150 °С та швидкості охолодження $\sim 10^2\text{--}10^3$ °С/с фіксували подальше значне зменшення розмірів зерен та включень (на 15–20 %) (рис. 9, б, в).



а – БЛЗ кірка, $\times 50$



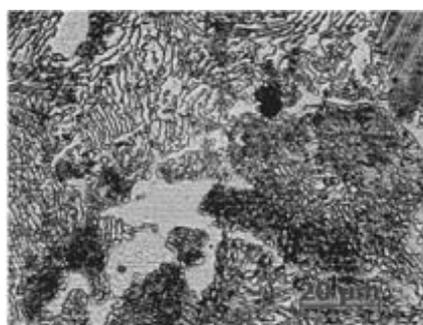
б – нагрів на 50 ± 10 °С



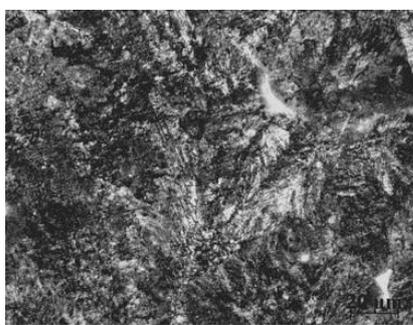
в – нагрів на 150 ± 10 °С

Рисунок 8 – Дослідна вуглецева сталь, нагрів вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкістю 10^3 °С/с

Середній розмір зерна зменшується в 2–2,5 рази у порівнянні з величиною зерна зразків без такого нагріву вище лінії ліквідусу. Спостерігається зменшення різнозернистості та більш рівномірний розподіл окремих включень розміром до 1,0–1,5 мкм.



а – без нагріву вище ліквідусу



б – на 50 °С



в – на 150 °С

Рисунок 9 – Мікроструктура дослідної вуглецевої сталі після нагріву вище лінії ліквідусу та охолодження зі швидкістю 10^3 °С/с, $\times 1000$

Об'ємна частка ділянок для дослідних сталей, що містять ліквідацію елементів (марганцю та кремнію), зменшилась, їх розподіл став більш рівномірним у порівнянні зі зразками без такого нагріву вище лінії ліквідусу, що дозволяє припустити зменшення локальної хімічної неоднорідності елементів.

Таким чином, нагрів сталей на ~ 150 °С вище лінії ліквідусу з наступним охолодженням ($10\text{--}10^3$ °С/с) сприяє утворенню більш хімічно-однорідного розподілу марганцю та кремнію та призводить до збільшення дисперсності фаз, як окремих включень, так і перліту у порівнянні зі зразками, отриманими без такого високого нагріву вище лінії ліквідусу.

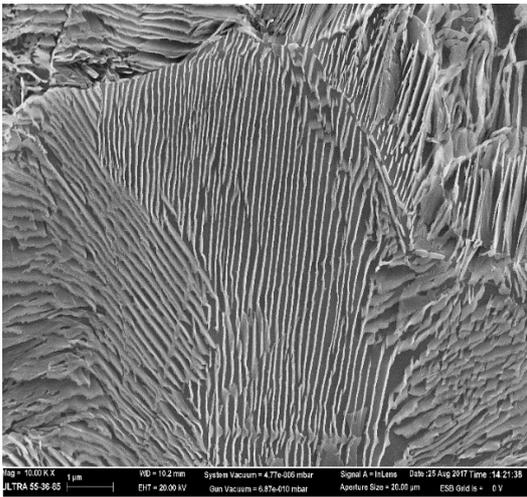
У *розділі 6* досліджено вплив: мікролегування титаном–алюмінієм–азотом, алюмінієм–азотом сталей з вмістом вуглецю 0,50–0,65 % мас. з підвищеним вмістом марганцю та кремнію на особливості структури та механічні властивості; температури нагріву вище лінії ліквідусу на 50 ± 10 °С та 150 ± 10 °С, швидкості охолодження при кристалізації $\sim 10\text{--}10^3$ °С/с на структуроутворення дослідних сталей.

Вибір сталей був пов'язаний з тим, що вони можуть використовуватися для виготовлення відповідних виробів залізничного призначення (зокрема, залізничних коліс) та повинні мати підвищений комплекс механічних властивостей. Довговічність експлуатації виробів з цих сталей, в першу чергу, визначається зносостійкістю при терті. Для поліпшення комплексу механічних властивостей в даній роботі було запропоновано використати мікролегування комплексом алюміній–титан–азот, алюміній–азот, скорегувати режим термічної обробки та дослідити вплив термодинамічних факторів на особливості структури. Було виконано порівняння структури, фазового складу, механічних, службових властивостей відомих марок сталей для залізничних коліс за ГОСТ 10791-2016: 2, Т, дослідно-промислової К з підвищеним вмістом кремнію та марганцю (мас. %: C=0,55–0,60; Si=0,80–0,90; Mn=0,77–0,90; P \leq 0,010; S \leq 0,015; V \leq 0,05; Cr \leq 0,3; Ni \leq 0,25; Cu \leq 0,25) та на основі марки К, мікролегованої комплексами: алюміній, титан та азот; алюміній та азот.

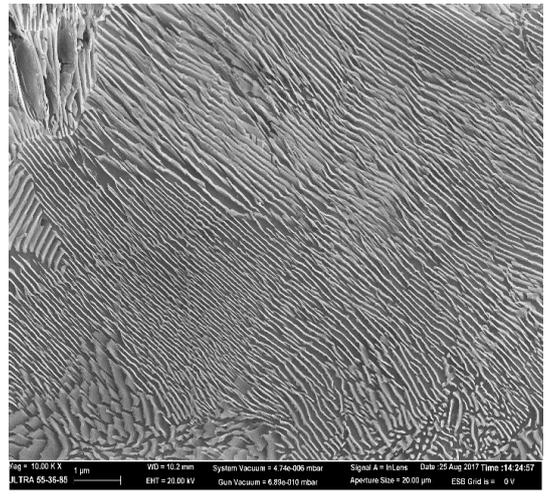
Дослідно-промислова сталь марки К, що була мікролегована алюмінієм, титаном, азотом буде мати умовне позначення К1, а алюмінієм та азотом – К2. Аналіз показав, що за перерізом злитків розподіл неметалевих включень – квазірівномірний. У сталі К1 розподіл неметалевих включень за перерізом злитків вказує на те, що вміст точкових оксидів в дослідних сталях не перевищує 0,5 бали, поодиноких сульфідів та оксидів марганцю глобулярної форми – 1,0 бал. Але мікроструктурно були виявлені непоодинокі багатошарові включення розміром 2–5 мкм.

На рис. 10 представлений перліт для сталей К1 та К2.

Мікролегування вуглецевої сталі з вмістом вуглецю 0,50–0,65 % мас. з підвищеним вмістом марганцю та кремнію комплексом алюміній–азот (К2) призводить до збільшення дисперсності перліту у порівнянні зі сталлю, мікролегованою системою титан–алюміній–азот (К1) (рис. 10) та сталями марок 2, Т та К. Середня відстань між пластинами в перліті сталі К2 складала 0,21 мкм, а в сталях: Т – 0,35 мкм, К – 0,29 мкм, а К1 – 0,242 мкм. В результаті досліджень встановлено, що додаткове мікролегування сталі марки К2 комплексом алюміній та азот призводить не тільки до зменшення об'ємної частки фериту, збільшення дисперсності перліту, а й до зменшення ділянок мікросегрегації марганцю та кремнію, порівняно зі сталями марок Т, К та К1 (рис. 11).



а



б

Рисунок 10 – Мікроструктура сталі після лиття: марки K1 (а), марки K2 (б), $\times 2000$

Дослідження дендритів твердого розчину γ -заліза за місцями сегрегації елементів, що формується під час кристалізації сталей K1 та K2, після травлення поверхні зразків (зроблені з різних боків зразків) гарячим розчином пікрату натрію показали, що в сталі K1 містить дендрити більшого розміру (середній розмір дендритів 8–20 мкм), у порівнянні зі сталлю K2 (середній розмір дендритів 8–14 мкм) (рис. 11).

Дослідження міждендритної відстані дослідних зразків показали, що міждендритна відстань у сталі K1 буде більшою, ніж у сталі K2 (рис. 11).

Дендрити сталі K1 мали осі першого та розвинені осі другого порядку, а дендрити сталі K2 – в більшій кількості осі першого порядку та слабо розвинені осі другого порядку. Дослідження міждендритної відстані дослідних зразків показали, що міждендритна відстань у сталі K1 буде більшою, ніж у сталі K2 (рис. 11).



а



б

Рисунок 11 – Ділянки з сегрегацією кремнію та марганцю, які формуються під час кристалізації та розташовані у міждендритних просторах, травлено пікратом натрію, сталі: а – K1, б – K2, $\times 100$

За інтенсивністю забарвлення після травлення поверхні гарячим розчином пікрату натрію видно, що мікролегування титаном збільшує мікросегрегацію марганцю і кремнію та їх вміст в міждендритному просторі, що надає пояснення утворенню більшої кількості видів включень, що містять марганець та кремній в сталі

K1 (рис. 11).

Параметри тонкої кристалічної будови дослідних зразків (ступінь тетрагональності кристалічної решітки, густина дислокацій, розмір областей когерентного розсіювання, величина викривлень кристалічної решітки другого роду) у стані після лиття визначено з використанням методики рентгенівського структурного аналізу.

Мікролегування сталі K1 титаном, окрім алюмінію та азоту, призводить до збільшення викривлень другого роду та щільності дислокацій (табл. 3), що свідчить про збільшення дефектності структури, що сприяє утворенню включень.

Мікролегування сталі марки K комплексами алюміній–титан–азот (K1), алюміній–азот (K2) призводить до збільшення об'ємної частки перліту, зменшення об'ємної частки фериту та розмірів зерна на 15–17 % після лиття, порівняно зі структурними складовими сталей марок 2, T та K без додаткового мікролегування (рис. 12).

Таблиця 3 – Параметри кристалічної будови досліджуваних сталей марок K, K1 та K2

Сталі марки	Параметр решітки, a , Å	Розмір блоків мозаїки, L , Å	Викривлення другого роду, M , %	Щільність дислокацій 110, D , см^{-1}	Щільність дислокацій 220, D , см^{-1}
Сталь K	2,8647	1879	$1,35 \times 10^{-3}$	$4,97 \times 10^{10}$	$36,87 \times 10^{10}$
Сталь K1	2,8642	1871	$1,25 \times 10^{-3}$	$4,93 \times 10^{10}$	$36,5 \times 10^{10}$
Сталь K2	2,8645	1875	$0,85 \times 10^{-3}$	$4,82 \times 10^{10}$	$22,9 \times 10^{10}$

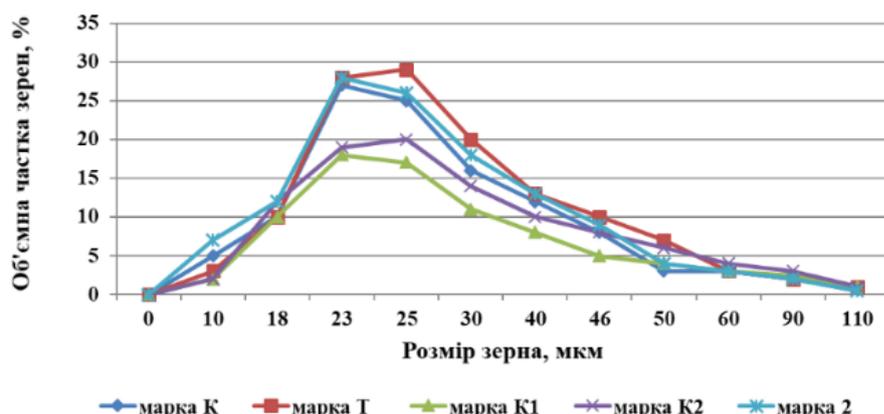
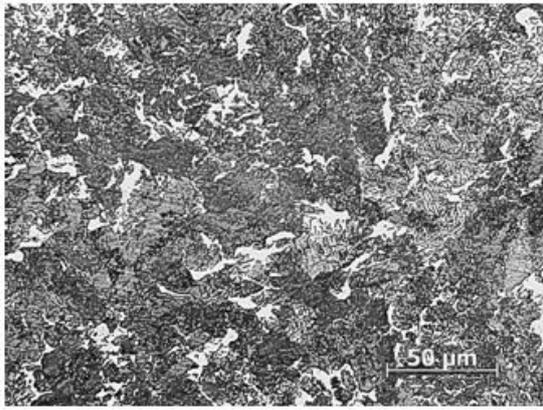


Рисунок 12 – Розподіл об'ємної частки зерен від їх розмірів для досліджуваних сталей

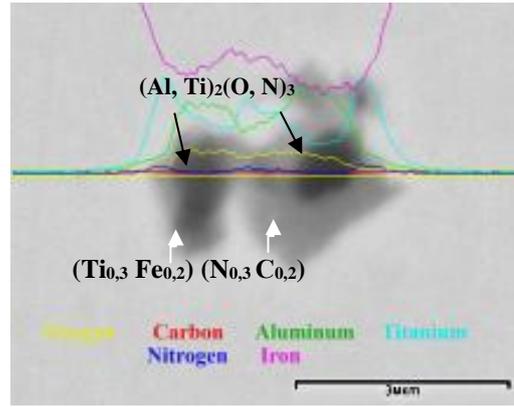
утворення надлишкового фериту (рис. 13).

Багатофазні включення мали розмір 1,5...2 мкм. Формування багатофазних включень починається з розплаву фази: $L \rightarrow (\text{Al}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{N})_3$. Навколо неї розміщений карбонітрид $(\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,2})(\text{N}_{0,3}\text{C}_{0,2})$ (рис. 13).

В сталі марки K2 виявили окремі включення оксидів, сульфідів та карбідів, які були розташовані в об'ємі зерна та частково по границям. В мікроструктурі сталі K1 спостерігали окремі багатофазні включення оксидів, карбонітридів, складних карбідів та по границях зерен –



а, × 800



б, × 2000

Рисунок 13 – Результати дослідження дослідної сталі К1: а – мікроструктура поблизу поверхні лабораторного злитку, × 800; б – багатофазне включення, × 2000

В дисертаційній роботі теоретично досліджено термодинамічні функції та термодинамічну стійкість оксиду Al_2O_3 і фази $(Al, Ti)_2(O, N)_3$. Результати розрахунків показали, що енергія Гіббса фази $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ буде меншою, ніж для фази Al_2O_3 . Отриманий результат свідчить про те, що більш енергетично вигідним сталі є утворення з рідкого металу фази $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, ніж оксиду Al_2O_3 . Детермінант термодинамічної стабільності фази $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ проходить через нечіткий мінімум. Падіння стабільності зі зниженням температури означає, що на мікроскопічному рівні дана фаза розпадається та починається утворення нової або нових фаз.

Отриманий результат дає змогу зробити висновок про те, що фаза $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ є метастабільною та існує в інтервалі температур $1427\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$, та показує, що деформаційне оброблення сталі треба проводити при температурі не нижче за $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Для визначення оптимального вмісту марганцю, кремнію та титану в сталі була розрахована розчинність цих елементів в фериті з використанням квазіхімічного методу.

Визначення розчинності хімічних елементів у фериті дозволить отримати керований хімічний склад та прогнозувати особливості фазоутворення сталі.

Взаємодію атомів Fe–Fe, Fe–C, Fe–Si, Fe–Mn, Fe–Ti та Fe– V_a , де V_a – вакансія, можна врахувати наступним чином: енергії взаємодії пар атомів позначимо v_{FeFe} , v_{FeSi} , v_{FeVa} , v_{FeMn} , v_{FeTi} . Енергію взаємодії між атомами металу та вуглецю на відстані $2,02\text{ \AA}$ позначимо v_{FeC} , v_{SiC} , v_{TiC} , v_{MnC} . Для атомів вуглецю, розташованих на відстані $1,43\text{ \AA}$ – v_{FeC}^1 , v_{SiC}^1 , v_{TiC}^1 , v_{MnC}^1 , v_{FeVa}^1 .

Вільна енергія фериту визначається як:

$$\begin{aligned}
 F = & -8(N_{Fe}N_{Ti}v_{FeTi} + N_{Fe}N_{Fe}v_{FeFe} + N_{Mn}N_{Fe}v_{MnFe} + N_{Si}N_{Fe}v_{SiFe}) - 4((N_{Fe}N_Cv_{FeC} + \\
 & + N_{Mn}N_Cv_{MnC} + N_{Si}N_Cv_{SiC} + N_{Ti}N_Cv_{TiC} + N_{Fe}N_{Ti}v_{FeTi} + N_{Fe}N_{Va}v_{FeVa}) - 2(N_{Fe}N_Cv_{FeC}^1 + N_{Mn}N_Cv_{MnC}^1 + \\
 & + N_{Si}N_Cv_{SiC}^1 + N_{Ti}N_Cv_{TiC}^1 + N_{Fe}N_{Ti}v_{FeTi}^1 + N_{Fe}N_{Va}v_{FeVa}^1) - kT(8(N_{Fe} + N_{Mn} + N_{Si} + N_{Ti} + N_{Va})(\ln(N_{Fe} + \\
 & + N_{Mn} + N_{Si} + N_{Ti} + N_{Va})) - 8N_{Fe}(\ln N_{Fe} - 1) - 8N_{Mn}(\ln N_{Mn} - 1) - 8N_{Si}(\ln N_{Si} - 1) - \\
 & - 8N_{Ti}(\ln N_{Ti} - 1) - 4(N_C + N_{Va})(\ln(N_C + N_{Va}) - 1) - N_C(\ln N_C - 1) - N_{Va}(\ln N_{Va} - 1).
 \end{aligned} \quad (2)$$

Щоб розрахувати розчинність вуглецю в α -залізі, потрібно знайти розв'язок системи рівнянь (3):

$$\frac{\partial F}{\partial N_C} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{Va}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{Si}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{Mn}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{Fe}} = 0 \quad \text{та} \quad \frac{\partial F}{\partial N_{Ti}} = 0. \quad (3)$$

Отримана система рівнянь (3) є трансцендентною. Зазвичай, розв'язок системи рівнянь можна отримати графічно або чисельно. Але в рамках даної задачі доцільно розглянути асимптотичний розв'язок рівнянь.

Результати розрахунку показали, що в α -залізі може розчинитись до 0,014 % мас. вуглецю, марганцю – до 1,2 % мас., кремнію – 0,9 % мас., а титану – до 0,25 % мас. Додаткове мікролегування дослідно-промислової сталі К титаном призводить до зниження вмісту вуглецю та марганцю в фериті, у порівнянні з результатами без титану, наведеними в розділі 4, що буде сприяти утворенню складних карбідів, оксидів, нітридів та карбонітридів. Результати обчислень щодо розчинності хімічних елементів в фазах сталей дозволили визначити раціональний вміст хімічних елементів у дослідних вуглецевих сталях. Крім цього, виконано дослідження впливу мікролегування титану та еволюції структурних складових дослідних сталей в результаті мікролегування та запропонованого деформаційного та термічного оброблення.

В табл. 4 наведені механічні властивості сталей К, К1 та К2 у литому стані після нагріву до 1495 °С та охолодження зі швидкістю 1,5 °С/с на повітрі.

Для дослідної сталі К2 границя міцності буде вища, ніж у сталей К та К1.

Таблиця 4 – Механічні властивості сталей у литому стані після нагріву до 1495 °С

Марка сталі	Границя міцності, МПа	Границя плинності, МПа	Відносне видовження, %	Відносне звуження, %
К	793,2	397,3	14,4	28,5
К2	828,6	395,1	13,6	32,7
К1	802,1	394,7	14,1	32,2

Досліджено вплив високотемпературної (за температури ~ 1260 °С) витримки дослідних сталей протягом 20 хв та 120 хв перед гарячою пластичною деформацією (ГПД) сталі на розмір зерна, окремих включень та їх об'ємну частку. Збільшення часу витримки дослідних сталей сприяє незначному збільшенню розміру зерна, кількості включень розміром 0,00125 мм та 0,0025 мм (рис. 14).

Таким чином, встановлено, що для деформаційного та термічного оброблення дослідних сталей нагрів до ~ 1260 °С не призведе до збільшення розмірів та кількості включень.

Після гарячої пластичної деформації за температури 1260 °С зі ступенем 50 % в сталі марки К1 в центрі багатофазних включень спостерігали утворення нітриду (Ti, Al)N, який був оточений нітридом титану (Ti, Fe)N. Утворення в центрі багатофазного включення нітриду (Ti, Al)N замість метастабільного оксиду

$(Al, Ti)_2(O, N)_3$ можна пояснити тим, що під дією зовнішніх факторів, таких як тиск та температура, відбувся розпад оксиду.

Порівняння енергій Гіббса для цих фаз показало, що значення енергії для оксиду алюмінію $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ більше, ніж для нітридів $(Ti, Al)N$ та $(Ti, Fe)N$. Це дозволяє зробити припущення, що за певних зовнішніх умов при підвищених температурах можливе утворення фази $(Ti, Al)N$.

Деформаційне та термічне оброблення литих вуглецевих сталей з вмістом вуглецю $C=0,55-0,60$ % мас., підвищеним вмістом марганцю та кремнію, мікролегованих комплексами алюміній–титан–азот, алюміній–азот включає гарячу пластичну деформацію та зміцнювальну термічну обробку, що сприяло підвищенню механічних властивостей (рис. 15).

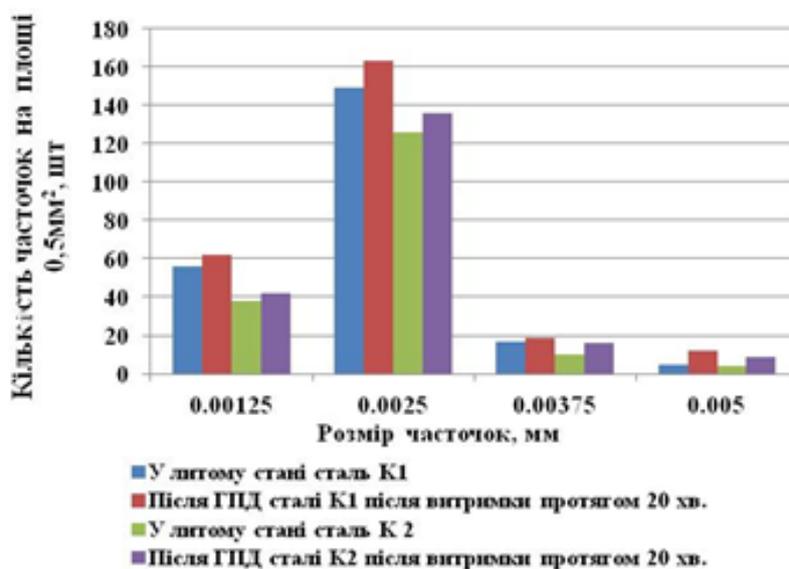


Рисунок 14 – Кількісний аналіз зміни включень в дослідній сталі марки К1 та К2 у литому стані та після витримки при 1260 °С

Після деформаційної обробки, було використано режими термічного зміцнення сталей К1 та К2: нагрів до 850 ± 10 °С, витримка протягом ~30 хвилин, охолодження зі швидкістю $11,0$ °С/с та відпуск при температурі 550 ± 10 °С протягом ~2 год. Цей режим обробки дослідних сталей забезпечує збільшення об'ємної частки перліту та рівномірний розподіл дисперсних тугоплавких включень. Результати випробування на розтяг та динамічний вигин зразків із дослідних сталей, оброблених за таким режимом, представлено на рис. 15. Встановлено, що додаткове мікролегування комплексами алюміній–титан–азот; алюміній–азот дослідно-промислових сталей марки К збільшує показники ударної в'язкості та пластичності (рис. 15, б), а показники твердості майже такі, як у сталі марки 2 та К (рис. 15, а).

В сталі К2 показники границі міцності та плинності, пластичності збільшуються до 10–15 % у порівнянні з показниками сталі К1 (рис. 15). Досліджено експлуатаційні властивості дослідних сталей: стійкість до зношування і стійкість до утворення дефектів термічного походження. Встановлено, що зносостійкість

дослідних сталей К1 та К2 близька до відомих високоміцних сталей залізничного призначення К, Т та нижчі, ніж для сталі марки 2 (рис. 16). Трансформація дрібнодисперсних включень в результаті деформаційного та термічного оброблення дослідних сталей, збіднення α -Fe та цементиту легуючими елементами, порівняно з литим станом та маркою сталі К, призвело до збільшення пластичності сталі. Слід зазначити, що за результатами досліджень, проведених в даній роботі, показано вплив титану в комплексі мікролегуння алюміній–титан–азот вуглецевої сталі ($C=0,50$ – $0,65$ % мас.) з підвищеним вмістом марганцю та кремнію на фазоутворення та механічні властивості сталі.

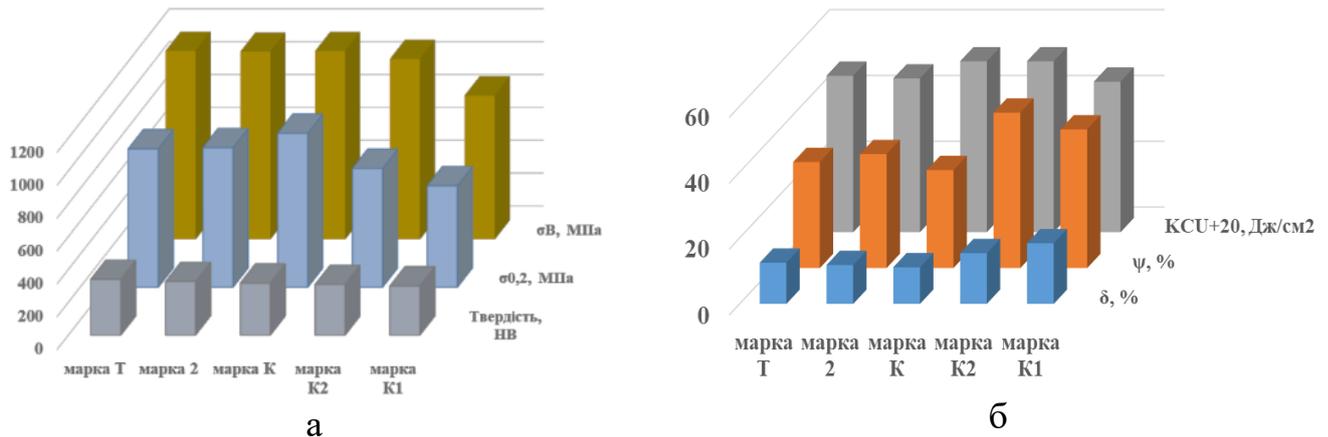


Рисунок 15 – Механічні властивості дослідних сталей після деформаційного та термічного оброблення

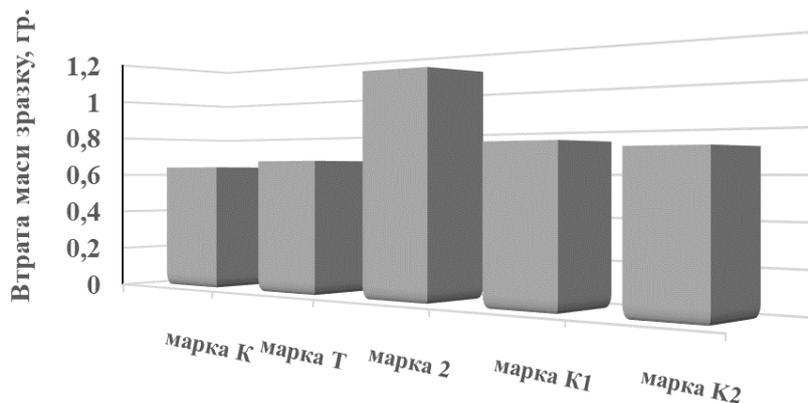


Рисунок 16 – Зносостійкість дослідних сталей

При такому мікролегунні сталі (титан–алюміній–азот) збільшиться кількість видів включень, формуються двофазні включення, що призводить до зменшення показників границі міцності та плинності, пластичності до 10–15 %, у порівнянні зі сталлю, мікролегованою комплексом алюміній–азот. Таким чином, відповідно

до результатів досліджень, проведених в дисертаційній роботі, можна рекомендувати для промислового використання сталь марки К2.

В даній роботі виконано дослідження впливу температури нагріву вище ліквідусу та швидкості охолодження дослідних сталей (марки К, К1 та К2) на особливості структуроутворення та комплекс механічних властивостей.

В дисертаційній роботі було виконано дослідження впливу температури нагріву вище лінії ліквідусу (50 ± 10 °С та 150 ± 10 °С), швидкості охолодження при

кристалізації $\sim 10\text{--}10^3$ °C/c на формування структурних складових та механічні властивості сталей К, К1 та К2. Слід зазначити, що не зважаючи на температуру нагріву розплаву – 1650 ± 10 °C (на 150 ± 10 °C вище температури ліквідусу) дослідних злитків, забрудненість неметалевими включеннями не перевищувала 0,5 бал, а окремих включень – 1 бал за ДСТУ 9074:2021. Крім цього, у сталі К1 не спостерігали не тільки утворення багатошарових включень, а й утворення неметалевих включень, що перевищували 0,5 бал, а окремих включень – 1 бал. Отже, виявлено, що вплив термодинамічних факторів, запропонованих в даній роботі, не призводить до збільшення кількості та розмірів включень. Нагрів сталі марки К2, мікролегованої алюмінієм та азотом, до температури 1650 ± 10 °C ($T_L+150\pm 10$ °C) та охолодження зі швидкістю при кристалізації $\sim 10^2$ °C/c до утворення трооститу в об'ємі зерен. Виявлені дрібнодисперсні включення – Al_2O_3 , Fe_2O_3 ; фази – FeMnSi , Fe_2S , FeMn_4 ; складні карбіди – $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{C}$. При швидкості охолодження $\sim 10^2$ °C/c мікроструктура сталі марки стає більш однорідною. При збільшенні швидкості охолодження при кристалізації до $\sim 10^3$ °C/c відбувається подальше зменшення розмірів включень та зерен (розмір зерен зменшився у 3–4 рази у порівнянні зі зразками без такого нагріву вище лінії ліквідусу), розташування включень стає більш рівномірним по перерізу виливки, у порівнянні з нагрівом цієї ж сталі вище лінії ліквідусу на $T_L+50\pm 10$ °C.

Нагрів зразку сталі К1 до температури ~ 1650 °C та охолодження зі швидкістю $\sim 10^2$ °C/c при кристалізації сприяє утворенню мартенситу та трооститу, об'ємна частка якого зменшується у порівнянні зі злитком сталі марки К2 за тих же умов отримання. Слід відмітити, що в мікроструктурі сталі не спостерігали багатошарових включень. Крім цього, після такої термодинамічної дії кількість видів включень зменшилась. В структурі сталі марки К1 після охолодження зі швидкістю $\sim 10^2$ °C/c були виявлені наступні включення: оксиди алюмінію – Al_2O_3 , марганцю – MnO , нітриди титану – TiN , фази – $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{C}$ та Fe_2MnS . Збільшення швидкості охолодження $\sim 10^3$ °C/c призводить до утворення більш однорідної структури: зменшуються різнозернистість та розміри зерен, розміри ділянок мікросегрегації мангану та силіцію, зростає дисперсність включень, які розташовані в об'ємі зерен та частково по границях.

Аналіз отриманих результатів показав, що нагрів дослідних сталей вище лінії ліквідусу на 150 °C сприяє не тільки збільшенню дисперсності структури, в якій спостерігаються тонко диференційовані фази, зміцненні дрібнодисперсними включеннями, що сприяють не тільки підвищенню механічних властивостей сталі, а й зменшенню ділянок мікросегрегації карбону, мангану та силіцію (табл. 5).

Таблиця 5 – Механічні властивості сталей у литому стані після нагріву до 1650 ± 10 °C з охолодженням на повітрі

Марки сталей	Границя міцності, МПа	Границя плинності, МПа	Відносне видовження, %	Відносне звуження, %
К	906,2	587,9	14,6	32,9
К2	874,7	561,2	19,1	39,8
К1	880,2	552,3	18,3	38,0

Виконано порівняння механічних властивостей дослідних сталей (К, К1 та К2) після нагріву вище лінії ліквідусу на ~ 150 °С (1650 °С) (табл. 5) та охолодження зі швидкістю 1,5 °С/с на повітрі зі сталями такого ж хімічного складу без нагріву вище лінії ліквідусу (табл. 5).

Нагрів розплавів на 150–170 °С вище лінії ліквідусу дослідних сталей К, К1 та К2 збільшує границю міцності на 10–15 %, границю плинності – до 30–35 %, пластичності – до 20–35 % у порівнянні з показниками сталей отриманих за стандартних технологічних умов (табл. 4). Для сталі марки К1 після нагріву розплавів на 150 °С вище лінії ліквідусу спостерігали нижчі показники пластичності у порівнянні зі сталлю марки К2 за таких же умов виготовлення.

Аналіз отриманих результатів показав, що нагрів вуглецевих сталей К, К1 та К2 вище лінії ліквідусу на 150 °С сприяє підвищенню механічних властивостей, у порівнянні з механічними властивостями цих же сталей без такого високого нагріву вище лінії ліквідусу.

Розділ 7 присвячено розробці способу бороцементації низьковуглецевої сталі з підвищеними механічними властивостями на основі визначення – теоретично та експериментально – раціонального хімічного складу насичуючого середовища.

Для покращення зносостійкості поверхні металевих виробів можна розробити хімічний склад та режими термічної обробки сталей, але досить часто для цього необхідно використовувати легування або мікролегування сталей дороговартісними хімічними елементами. Для збільшення експлуатаційних властивостей контактної пари можливе зміцнення поверхні сталей за рахунок нанесення поверхневого шару.

В даній роботі були використані два підходи – теоретичний та експериментальний – для визначення раціонального вмісту карбиду бору в насичуючому середовищі для отримання бороцементованих шарів на сталі 20 з підвищеним комплексом механічних властивостей.

Одним із важливих питань для отримання раціонального вмісту бору та вуглецю в насичуючому середовищі для бороцементації та прогнозування фазового складу поверхневих шарів є визначення розчинності хімічних компонентів в фазах поверхневого шару, що утворюються при насиченні поверхні бором та вуглецем. В даній роботі теоретично, з застосуванням квазіхімічного методу, була визначена межа розчинності вуглецю та бору в твердому розчині α - та γ -заліза, у бориді заліза Fe_2B та монобориді FeB , що дало можливість теоретично визначити вміст карбиду бору в насичуючому середовищі для отримання зносостійких поверхневих бороцементованих шарів на сталі 20, що не містять суцільного або переривчастого борованого шару.

Аналітично встановлено, що у фериті максимальний вміст бору становить 0,00012 % мас. та вуглецю 0,006 % мас. при кімнатній температурі. При збільшенні вмісту бору та вуглецю відбувається утворення борвмісних фаз – Fe_2B , $Fe_3(CB)$ та $Fe_{23}(CB)_6$. Максимальна масова частка бору в аустеніті може складати до 0,0136 % мас., а вуглецю – до 1,12 % мас., в фазі Fe_2B вуглець може заміщати до 3–8 % атомів бору та до 4 % атомів бору, в фазі FeB – в залежності від температури. При високих температурах розчинність вуглецю в фазах зростає. Отримані результати щодо межі розчинності бору та вуглецю в фериті, аустеніті та бориді Fe_2B дозволили аналітично визначити необхідну концентрацію бору та вуглецю в насичуючому середовищі для

бороцементациї. Таким чином, теоретично встановлено, що для отримання бороцементованих шарів, що не міститимуть боровані шари, вміст бору в насичуючому середовищі повинен не перевищувати 5–6 %.

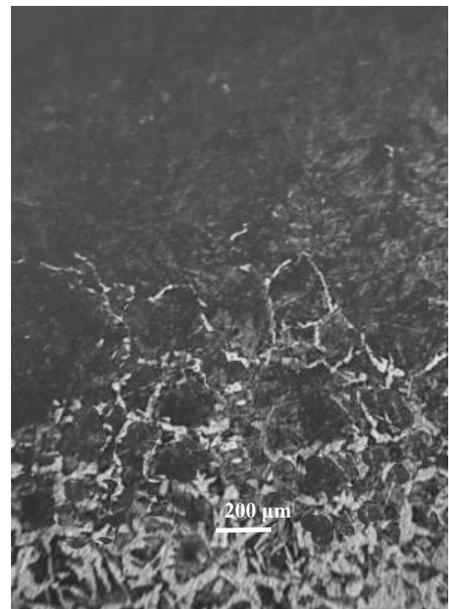
В даній роботі експериментально було досліджено вплив вмісту карбїду бору (4–15 %) в насичуючому середовищі на формування поверхневого шару на вуглецевій сталі 20. В результаті насичення поверхні сталі 20 бором та вуглецем з вмістом карбїду бору в насичуючій суміші 11–15 % мас. мікроструктура дифузійного шару представлена суцільним шаром боридів FeB і Fe_2B . При зменшенні вмісту карбїду бору в насичуючій суміші до 7–10 % спостерігається утворення на поверхні сталі 20 бориду Fe_2B . При вмісті карбїду бору в насичуючій суміші 5–6 % на поверхні сталі спостерігали утворення поодиноких голок бориду Fe_2B та збільшення глибини підшарку до 1,0 мм. Відповідно до отриманих результатів, при зменшенні вмісту карбїду бора в насичуючому середовищі до 5 % мас. спостерігали утворення поверхневих шарів, що містили на поверхні бориди.

Таким чином, експериментально встановлено, що вміст карбїду бору в насичуючому середовищі більше ніж 4 % призведе до утворення борованого шару (суцільного або переривчастого). Отриманий експериментальний результат добре узгоджується з результатами теоретичних розрахунків.

Склад суміші для насичення поверхні сталі бором та вуглецем був розроблений на підставі експериментальних даних та результатів розрахунку розчинності вуглецю та бору в структурних складових, що дозволило отримати бороцементовані шари (рис. 17).



а – цементованого шару



б – бороцементованого шару

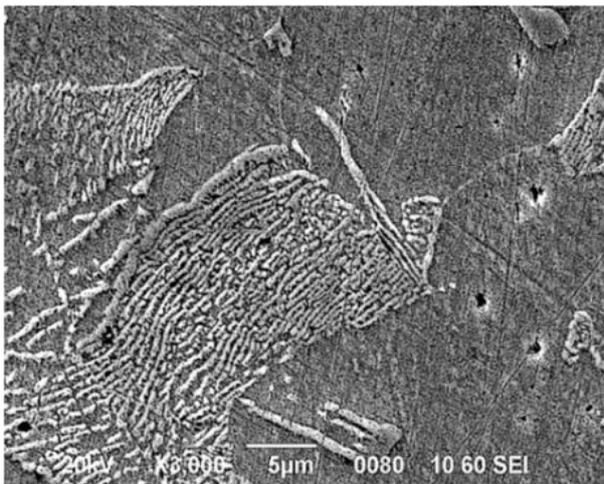
Рисунок 17 – Мікроструктура зразка сталі 20 після хіміко-термічної обробки (ХТО) протягом 4 годин, $\times 50$

В способі насичення бором та вуглецем металевих виробів, що включає середовище, що складається з двох частин, одна з яких розміщена в верхній частині контейнера та містить карбїд бору та фторид натрію; друга частина середовища

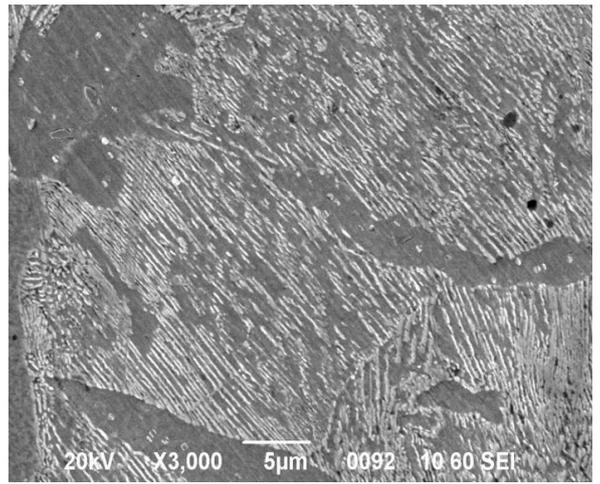
заповнює решту об'єму контейнера, в ній розміщені деталі, і містить суміш деревно-вугільного карбюратора та фториду натрію.

Перед процесом насичення поверхні металевих виробів здійснюють попереднє пластичне деформування сталі зі ступенем деформації 25–28 %. Процес насичення поверхні сталей здійснюють в дві стадії: перша при температурі 780–800 °С, а друга при температурі 950–970 °С (рис. 17). Попередня пластична деформація, нагрів та витримка при температурі 780–800 °С протягом 1 години дозволяє інтенсифікувати дифузію атомів бору за рахунок того, що в результаті попередньої пластичної деформації збільшується кількість шляхів дифузії. Крім того, відомо, що бор є гомофільним елементом та коефіцієнт дифузії атомів бору у α -залізі більший, ніж у атомів вуглецю. Також слід зазначити, що бор підвищує дифузійну рухливість вуглецю та при подальшому підвищенні температури до 950–970 °С інтенсифікує дифузію атомів вуглецю. Отже, попереднє пластичне деформування зі ступенем $\xi = 25\text{--}28\%$ сталі 20, використання двох складових середовища та температурний режим призводить до збільшення глибини бороцементованого шару, активнішої дифузії атомів вуглецю та бору під час насичення поверхні зразків порівняно з зразками після цементації, за тих же технологічних умов (рис. 17).

В результаті бороцементації спостерігається збільшення глибини бороцементованого шару у 2 рази в порівнянні зі зразками (до 2,4 мм), які цементували (до 1,0 мм). На відміну від цементації, після якої на границях зерен спостерігаються глобулярні виділення цементиту, після бороцементації за запропонованою в даній роботі методикою насичення в об'ємі зерна спостерігали дрібнодисперсні виділення плоскогранної форми бориду Fe_2B , округлі включення бороцементиту $\text{Fe}_3(\text{CB})$, кубічного борокарбїду $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$, які були розташовані в об'ємі зерна, та частково – по границях зерен (рис. 18).



а



б

Рисунок 18 – Мікроструктура шару на глибині 0,5 мм: а – після цементації, б – бороцементації

При бороцементації поверхні сталі потоки атомів бору та вуглецю дифундують пропорційно не тільки градієнтам власних концентрацій, але й градієнтам взаємного впливу. В даній роботі було виконано теоретичний розрахунок

взаємодифузії бору та вуглецю. Результати розрахунків коефіцієнтів взаємодифузії бору та вуглецю на швидкість дифузії показали, що бор збільшує коефіцієнт дифузії атомів вуглецю, а вуглець збільшує коефіцієнт дифузії бору. Це пояснює збільшення глибини бороцементованого шару у порівнянні з цементованим.

Завдяки дослідженням, проведеним в даній роботі, розроблено спосіб бороцементатації, який дає змогу одержувати якісніші, однорідніші за структурою та зміцнені дрібнодисперсними включеннями, з підвищеними механічними властивостями бороцементовані шари більшої товщини, у порівнянні з цементованими (табл. 6).

Після хіміко-термічної обробки деталі підлягали термообробці: нагріву до температури 780–800 °С та швидкому охолодженню у воді або маслі зі швидкістю ~100 °С/с, потім – відпуску при 180–200 °С протягом 1–1,5 години.

В результаті була отримана структура дифузійного шару з рівномірним розподілом дрібнодисперсних включень карбоборидів та борокарбідів.

Таблиця 6 – Залежність твердості мартенситу, опору поверхневому руйнуванню та відносної зносостійкості бороцементованого та цементованого шарів від виду попередньої обробки сталі

Вид попередньої обробки	ξ, % (ступінь ПД)	Бороцементованого шару			Цементованого шару		
		Твердість шару HRC	Мікрокрихкість	Відносна зносостійкість $\Delta m/\Delta m_{ст}$, %	Твердість шару HRC	Мікрокрихкість	Відносна зносостійкість $\Delta m/\Delta m_{ст}$, %
Відпал	0	64,5	0,6	1,82	58,2	0,72	1,36
Холодне ПД	7	65,4	0,66	1,88	59,1	0,73	1,42
	25	67,5	0,68	1,94	60,8	0,75	1,53
	40	68,6	0,67	2,01	61,7	0,76	1,59

Твердість бороцементованого шару збільшилась до 15–20 %, у порівнянні з цементованими, отриманими за тих самих технологічних умов. Крім того, стала більшою до 20–35 % відносна зносостійкість, а крихкість бороцементованого шару зменшилась на 20–30 %, у порівнянні з цементованими зразками (табл. 6).

В отриманому способі бороцементатації запропоновано умови насичення, які дозволяють одержати на поверхні сталі бороцементований шар, що забезпечує підвищення зносостійкості в широкому діапазоні температур. Отриманий спосіб бороцементатації вуглецевих сталей технічно простий та можливий для реалізації на будь-якій термічній ділянці інструментального виробництва.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі зроблено теоретичне обґрунтування та запропоновано вирішення актуальної науково-практичної проблеми підвищення механічних властивостей сплавів на основі розвитку наукових положень про

закономірності впливу температури нагріву сплавів вище лінії ліквідусу, швидкостей охолодження, хімічного складу та режимів термічної обробки, особливостей дифузії, що відображено у висновках:

1. Теоретично отримано лінію термодинамічної стійкості: бінарних сплавів Fe–B, Al–Cu та Pb–Sb, системи Fe–B–C та вуглецевих сталей (C=0,35–0,65 % мас.) та показано, що для значного зменшення кількості термодинамічних мікрокомплексів в розплаві треба виконати нагрів на 150–170 °C вище лінії ліквідусу. Термодинамічну стійкість сплавів може бути використано для прогнозування та керування фазовим складом сплавів.

2. Встановлено, що нагрів вище лінії ліквідусу до 150–170 °C та охолодження зі швидкістю 10–10³ °C/с бінарних модельних сплавів (Fe–B, Al–Cu та Pb–Sb) сприяє зменшенню кількості первинних фаз, швидкості корозії – до 20–35 % та крихкості сплавів – на 20–30 %. Крім того, покращуються триботехнічні властивості сплавів (відносна зносостійкість стає більшою на 30–45 %), порівняно зі зразками без такого нагріву вище лінії ліквідусу.

3. Теоретично побудовано поверхню термодинамічної стійкості та показано, що нагрів розплаву Fe–B–C не менш ніж на 150–180 °C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C, в залежності від вмісту бору та вуглецю в сплаві, призведе до зменшення кількості термодинамічно стійких мікрокомплексів. За результатами експериментальних досліджень побудовано об'ємну поверхню ліквідусу сплавів системи Fe–B–C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C та визначено концентраційні інтервали первинних фаз при кристалізації в залежності від вмісту бору та вуглецю, що дозволяє спрогнозувати фазовий склад при затвердінні розплаву. Виконано уточнення температури та вмісту бору і вуглецю щодо точки перетину двох моноваріантних евтектик та лінії перитектики – при вмісті бору 2,9 % мас. і вуглецю 1,3 % мас., та температурі 1102 °C.

4. Із застосуванням вдосконаленого квазіхімічного методу проведено розрахунок розчинності вуглецю, марганцю та кремнію в сплаві системи Fe – Mn – Si – C: в δ -фериті може розчинятись до 0,9 % мас. вуглецю, марганцю до 3,5 % мас., кремнію – 0,25 % мас. Надлишок елементів відтісняється в розплав, та починається утворення дендритів твердого розчину γ -заліза, в яких за результатами розрахунків максимальний вміст вуглецю може досягати 1,76 % мас., марганцю 2,43 % мас. та кремнію 0,93 % мас. Максимальна розчинність елементів в α -фериті становить: вуглецю – 0,017 % мас., марганцю – 1,5 % мас., кремнію – 1,3 % мас. На основі цих результатів визначено перспективні композиції вмісту марганцю та кремнію в сталях, що містять 0,5–0,65 % мас. вуглецю. Отримані результати дозволяють визначити раціональний вміст вуглецю, кремнію, марганцю в сталях.

5. Встановлено взаємний вплив марганцю та кремнію на утворення δ -фериту при безперервному литті сталей. Показано, що щоб уникнути формування δ -фериту потрібно, щоб сталь містила марганцю $\geq 0,7$ % мас., кремнію $\geq 0,45$ % мас.

6. Встановлено вплив нагріву вуглецевої сталі (0,5–0,65 % мас.) на 150 °C вище лінії ліквідусу та подальшого охолодження зі швидкостями 10–10³ °C/с при кристалізації на фазовий склад та механічні властивості. Показано, що такий нагрів вище лінії ліквідусу приводить до зменшення різнозернистості, розмірів зерен у 2–2,5 рази, дисперсності перліту, утворення окремих дрібнодисперсних дендритів твердого розчину γ -заліза, що майже не мають осі другого порядку у порівнянні зі сталями без

такого нагріву вище лінії ліквідусу. Об'ємна частка ділянок, що містять мікросегрегацію елементів (марганцю та кремнію), зменшилась від 15–18 % до 2 % у порівнянні зі зразками без нагріву вище лінії ліквідусу. Ділянки з близьким хімічним складом розподілені більш рівномірно, що дозволяє припустити більшу ступінь однорідності розподілу хімічних елементів.

7. Теоретично встановлено, що при додатковому мікролегуванні титаном межа розчинності в α -фериті становить $\leq 0,016$ % мас. вуглецю, марганцю $\leq 1,3$ % мас., кремнію $\leq 1,0$ % мас., а титану $\leq 0,5$ % мас. Показано, що додаткове легування сталі титаном, алюмінієм та азотом призводить до зменшення максимального вмісту кремнію, марганцю та вуглецю в α -залізі й призведе до збільшення видів включень, що підвищить пластичність та твердість сталей. Показано, що розчинність цих елементів у порівнянні з їх розчинністю в бінарних та тернарних системах зменшується, що дає змогу пояснити збільшення видів включень, пластичності та твердості сталі, мікролегованої титаном.

8. Встановлено, що в структурі сталі дослідно-промислової марки К, мікролегованої алюмінієм, титаном та азотом, після лиття спостерігається утворення оксидів, нітридів, карбонітридів та багатошарових включень, які розташовані на границях зерен та в об'ємі зерна. Встановлено, що багатошарові включення мають розміри 2–5 мкм, в центрі яких знаходиться метастабільний оксид $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, оточений нітридом $(Ti_{0,3} Fe_{0,2})(N_{0,3} C_{0,2})$. Після деформаційного та термічного оброблення в структурі сталі залишаються карбіди, нітриди та карбонітриди титану. Отже, при додатковому мікролегуванні сталей комплексом алюміній–титан–азот після лиття спостерігали утворення багатошарових включень, що негативно впливатиме на механічні властивості сталей.

9. Встановлено, що мікролегування алюмінієм та азотом сталі марки К збільшує показники границі міцності та плинності, пластичності на 10–15 % за рахунок зменшення різнозернистості, дисперсності включень після деформаційного та термічного оброблення, у порівнянні зі сталлю К та мікролегованою комплексом алюміній–титан–азот. Сталь марки К, що мікролегована алюмінієм–азотом, може бути рекомендована для промислового використання.

10. Встановлено, що нагрів на 150 °С (1650 ± 10 °С) вище лінії ліквідусу та охолодження на повітрі зі швидкістю $1,5$ °С/с для вуглецевих сталей (К, К1 та К2), з підвищеним вмістом марганцю та кремнію, сприяє збільшенню міцності на 42 %, а плинності – на 20 % у порівнянні з показниками цих же сталей без такого нагріву вище лінії ліквідусу.

11. За допомогою вдосконаленого квазіхімічного методу та експериментальних досліджень обґрунтовано раціональний вміст бору та вуглецю в насичуючій суміші для бороцементациї. За результатами теоретичних розрахунків розчинності в фазах для отримання бороцементованих шарів, що не матимуть боровані шари, вміст карбіду бору в насичуючому середовищі повинен не перевищувати 4–5 %.

12. Розроблено спосіб бороцементациї, що дозволив отримати бороцементовані шари глибиною до 2,2 мм, зміцнені дрібнодисперсними борокарбідами. Твердість яких буде до 15–20 %, відносна зносостійкість до 20–35 % вищою, а мікрокрихкість меншою до 20–30 %, у порівнянні з цементованими зразками, отриманими за тих же технологічних умов. Отриманий спосіб насичення

поверхні металевих сплавів на основі заліза бором та вуглецем захищено патентом України.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

1. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Вплив однорідності розплавів на механічні і експлуатаційні властивості сталей та сплавів: **монографія**. Дніпро: «Журфонд», 2023. 288 с. ISBN 973-966-934-415-1.
2. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko O. I., Kononenko G. A. Influence of overheating and cooling rate on the structures and properties of alloys of the Fe–B system. *Materials Science*. 2019. Vol. 55, No. 3. P. 440–446. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00323-x>. (**Scopus and Web of Science**)
3. **Filonenko N. Yu.** The Physical and Thermodynamic Functions of Borides. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. Vol. 18, № 1. P. 58–63. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.58-63>. (**Web of Science**)
4. **Filonenko N. Yu.**, Galdina O. M., Kochenov A. V. Thermodynamic Functions of Fe₃B Borides. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, № 2. P. 139–143. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.2.139-143>. (**Scopus, Web of Science**)
5. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Структурний стан та фізико-хімічні властивості стопів системи Al–Cu. *Металофізика та новітні технології*. 2020. Vol. 42, No. 5. С. 611–620. <https://doi.org/10.15407/mfint.42.05.0611>. (**Scopus**)
6. **Filonenko N. Yu.**, Galdina A. N., Babachenko A. I., Kononenko G. A. Structural State and Thermodynamic Stability of Fe–B–C Alloys. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, № 4. P. 437–444. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.437-444>. (**Scopus, Web of Science**)
7. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Вплив вмісту Карбону, Мангану та Силіцію на утворення структурних складових за безперервного лиття криць. *Металофізика та новітні технології*. 2023. Т. 45, № 7. С. 873–882. <https://doi.org/10.15407/mfint.45.07.0873>. (**Scopus, Web of Science**)
8. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko O. I., Kononenko G. A., Domina E. A. Solubility of Carbon, Manganese and Silicon in γ -Iron of Fe–Mn–Si–C alloys. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, № 3. P. 525–529. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.525-529>. (**Scopus, Web of Science**)
9. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko O. I., Kononenko H. A., Safronova O. A. Influence of the contents of chemical elements and the procedure of deformation and heat treatment on the formation of phase composition of wheel steel. *Materials Science*. 2022. Vol. 58, № 2. P. 190–195. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00648-0>. (**Scopus, Web of Science**)
10. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Галдіна О. М. Вплив мікролегування Титаном на структуроутворення та механічні властивості криць. *Металофізика та новітні технології*. 2024. Т. 46, Вип. 11. С. 1085–1093. <https://doi.org/10.15407/mfint.46.11.1085>. (**Scopus, Web of Science**)
11. **Filonenko N. Yu.**, Bereza O. Yu., Pilyaeva S. B. Effect of Plastic Prestraining of 25 Steel on the Diffusion Saturation of its Surface with Boron and Carbon. *Materials*

Science. 2015. Vol. 51, № 2. P. 172–179. <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9825-9>. (Scopus, Web of Science)

12. **Філоненко Н.**, Babachenko O., Bartashevskaya L., Kononenko G., Ivanov N. Influence of overheating and cooling rate on the structure and physicochemical properties of Al–Cu Alloys. *Solid State Phenomena*. 2019. Vol. 291. P. 42–51. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.291.42>. (Scopus)

13. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Математичне моделювання стійкості первинних фаз при кристалізації сплаву Fe–C–Mn–Si–Ti–Al–N. *Математичне моделювання*. 2021. № 2(45). С. 103–113. [https://doi.org/10.31319/2519-8106.2\(45\)2021.246965](https://doi.org/10.31319/2519-8106.2(45)2021.246965).

14. **Філоненко Н. Ю.**, Баскевич О. С. Моделювання розчинності металів X (Cr, Mn, Co, Ni, Cu) у фериті. *Математичне моделювання*. 2017. № 2(37). С. 35–37.

15. **Філоненко Н. Ю.**, Галдіна О. М. Вплив карбону на фізичні та структурні властивості бориду Fe₂B. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2016. Т. 17, № 2. С. 251–255. <https://doi.org/10.15330/pcss.17.2.251-255>.

16. Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., **Філоненко Н. Ю.**, Хулін А. М. Розробка математичної моделі розрахунку теплового поля за перетином залізничної рейки при термічній обробці. Будівництво, матеріалознавство, машинобудування. Стародубовські читання. 2018. № 104. С. 31–35. <http://srd.pgasa.dp.ua:8080/xmlui/handle/123456789/2929>.

17. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Дослідження впливу деформаційної та термічної обробки на фазовий склад сталі. *Український журнал будівництва та архітектури*. 2021. №6 (006). С. 75–82. <https://doi.org/10.30838/J.BPSACEA.2312.281221.75.817>.

18. **Філоненко Н. Ю.**, Баскевич О. С. Дослідження структури та фазового складу дифузійного шару в залежності від умов обробки. Будівництво, матеріалознавство, машинобудування. Стародубовські читання. 2016. Вип. 89. С.184–188.

19. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Дослідження структури та механічних властивостей сталей марки Т та К+Al+N+Ti після лиття та гарячої пластичної деформації (ГПД). *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2021. № 2. С. 11–16. <https://doi.org/10.15588/1607-6885-2021-3-02>.

20. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Вплив температури нагрівання та швидкості охолодження на формування структурних складових у сталях. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2022. №1(96). С. 44–49. <https://doi.org/10.30838/J.PMNTM.2413.240422.44.842>.

21. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Сафронова О. А. Вплив швидкості охолодження та перегріву вище лінії ліквідусу на формування структурних складових. *Науково-технічний журнал «Металознавство та обробка металів»*. 2022. Т. 28, № 2. С. 3–10. <https://doi.org/10.15407/mom2022.02.003>.

22. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Дослідження морфології багат шарових включень в сплавах системи Fe–C–Mn–Si–Ti–Al–N. *Метал і лиття України*. 2022. Vol. 30, No. 3(330). С. 64–70.

23. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Волчук В. М. Вплив комплексного мікролегування алюмінієм, титаном та азотом на структурний склад та механічні властивості вуглецевих сталей. *Теорія і практика металургії*. 2022. №2 (133). С. 53–58.

24. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Волчук В. М. Вплив хімічного складу, температури нагріву та швидкості охолодження на формування структурних складових сталей. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2023. № 1(100). С. 52–60. <https://doi.org/10.30838/J.PMNTM.2413.280323.52.945>.

25. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А., Волчук В. М. Вплив температури нагріву та швидкості охолодження на формування структурних складових сталей при затвердінні. *Теорія і практика металургії*. 2023. №2(139). С. 10–15.

26. **Філоненко Н. Ю.**, Бабаченко О. І., Кононенко Г. А. Вплив мікролегування титаном, алюмінієм та азотом вуглецевої сталі на особливості структури та механічні властивості. *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. 2023. Вип. 37. С. 522–534. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2023-37-522-533>.

27. **Філоненко Н. Ю.**, Піляєва С. Б. Спосіб насичення сталевих виробів бором та вуглецем. **Патент на винахід**, Україна № а 110304, С23С, 8/06, від 10.12.2015, Бюл. № 23.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

28. Filonenko N., Babachenko O. I., Kononenko G. A., Baskevich A. S. Investigation of Carbon, Manganese and Silicon Solubility in α -Iron of Fe–Mn–Si–C Alloys. IEEE International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2020), Zatoka, Ukraine, 9-13 Nov. 2020. P. 01NSSA01 (4 p.). <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309708>. (**Scopus, Web of Science**)

29. Filonenko N., Bartashevskaya L., Haldina O. Improvement of mechanical and operational steel characteristics by strengthening the surface. E3S Web of Conferences. 8th International Conference “Physical & Chemical Geotechnologies” 2024, 09 September 2024. Vol. 567. 01023 (13 p.). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202456701023>. (**Scopus**)

30. Filonenko N. Yu., Pilyaeva S. B. Estimation of carbon solubility in iron boride Fe_2B . *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*: Book of Abstracts. The 7th International Conference Physics of Liquid Matter. May 27–30, 2016, Kyiv, Ukraine: Kyiv, 2016. P. 52.

31. Філоненко Н. Ю., Галдіна О. М., Іванов М. А. Фазові перетворення у сплавах системи Al–Cu. *Фізичні явища в твердих тілах*: Матеріали XIII Міжнародної конференції, Харків. 5–8 грудня 2017 р. Харків. С. 29.

32. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Fe_3B borides formation mechanism in Fe–B alloys. *МКФТТІІІ-ХVІ* (присвячена пам’яті професора Дмитра Фреїка): ХVІ Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем. Івано-Франківськ. 15–20 травня, 2017. Івано-Франківськ. С. 277.

33. Філоненко Н. Ю. Баскевич О. С. Вплив карбону на фізичні та структурні властивості фаз Fe_2B та FeB . *Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту*: 77 Міжнародна науково-практична конференція. Дніпро. 11–12 квітня 2017 р. Дніпро. С. 308–310.

34. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Investigation for the phase transformations and phase composition of Fe–B–C system alloys. *International Meeting on Materials for Electronic Applications* (IMMEA-2015), September 09–12, 2015. Marrakech, Morocco. P. 98.

35. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Study of the effect of overheat temperature on a state of Pb–Sb alloys. *Physics of Liquid Matter: Modern Problems* (PLMMP-2018):

Conference DVD, Book of Abstracts 8th International Conference. Kyiv. May 18–22, 2018. Kyiv. P. 166.

36. Filonenko N. Yu., Bartashevskaya L. I., Ivanov N. A. Influence of overheating and cooling rate on the structure and physicochemical properties of Al–Cu alloys. *Physical & Chemical Geotechnologies: Materials of the International Scientific & Practical conference*. Дніпро, 10–11 жовтня 2018. С. 134–135.

37. Філоненко Н. Ю., Галдіна О. М. Термодинамічна стабільність розплавів Fe–B–C. *Фізичні явища в твердих тілах: Матеріали XIV Міжнародної конференції*, Харків, 3–5 грудня 2019 р. Харків, С. 31.

38. Filonenko N., Babachenko A. I., Kononenko G. A., Bartashevskaya L. The influence of the heating temperature above the liquidus line and the cooling rate on the structural state and mechanical properties of steels. *Development and Design of Modern Materials and Products: 1st International Scientific and Practical Conference*, Dnipro, October 25–27, 2022. С. 68.

39. Філоненко Н. Ю. Розчинність бору та вуглецю в α -Fe. *Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту: Тези 80 Міжнародної науково-практичної конференції*, Дніпро, 23–24 квітня 2020 р. Дніпро. С. 242–243.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

40. **Філоненко Н. Ю.**, Галдіна О. М. Дослідження термодинамічної стійкості сплавів системи Fe–B. *Журнал фізичних досліджень*. 2020. Т. 24, № 1. С. 1601–1–1601–7. <https://doi.org/10.30970/jps.24.1601>. (**Scopus, Web of Science**)

41. **Filonenko N. Yu.** Structural state and thermodynamic stability of Al–Cu alloys. *International Journal of Modern Physics B*. 2020. Vol. 34, No. 8. 2050057 (11 pages). <https://doi.org/10.1142/S0217979220500575> (**Scopus, Web of Science**).

42. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Effect of the overheat temperature and cooling rate on a structure of Al–Cu system alloys. *Вісник ХНУ, серія «Фізика»*. 2017. Вип. 27. С. 11–15.

43. Filonenko N. Yu., Galdina A. N. Solubility of boron and carbon in γ -iron of Fe–B–C alloys. *Journal of Physics and Electronics*. 2019. Vol. 27, № 1. P. 31–36. <https://doi.org/10.15421/331905>.

44. **Філоненко Н. Ю.** Дослідження лінії ліквідусу на діаграмі стану Fe–B. *East European Journal of Physics*. 2018. № 4. P. 87–92. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2018-4-10>. (**Web of Science**)

45. **Філоненко Н. Ю.** Термодинамічні функції моноборидів XB (X=Ti, Mn, Fe, Co). *East European Journal of Physics*. 2016. Vol. 3, No. 4. С. 72–77. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2016-4-08>. (**Web of Science**)

46. **Філоненко Н. Ю.** Термодинаміка та структурний стан сплавів системи Pb–Sb. *East European Journal of Physics*. 2018. Vol. 5, No. 1. С. 55–60. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2018-1-06>. (**Web of Science**)

47. **Filonenko N. Yu.**, Galdina O. M. Liquidus surface and spinodal of Fe–B–C alloys. *East European Journal of Physics*. 2020. № 1. P. 75–82. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-1-06>. (**Scopus, Web of Science**)

48. **Filonenko N. Yu.**, Galdina A. N. Effect of carbon on physical and structural properties of FeB iron monoboride. *East European Journal of Physics*. 2016. No. 2. P. 49–53. (**Web of Science**)

49. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko A. I., Kononenko G. A., Baskevich A. S. Solubility of carbon, manganese and silicon in α -iron of Fe–Mn–Si–C alloys. *East European*

Journal of Physics. 2020. № 4. С. 90–94. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-4-12>. (Scopus, Web of Science)

50. **Filonenko N. Yu.**, Babachenko O. I., Kononenko H. A., Baskevich A. S. Investigation of the structural composition of Fe–Mn–Si–Ti–Al–N–C alloys and the solubility of elements in α -iron. *East European Journal of Physics*. 2021. № 4. С. 120–123. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-4-14>. (Scopus, Web of Science)

51. **Filonenko N. Yu.** Solubility of boron and carbon in ferrite of the Fe–B–C system alloys. *East European Journal of Physics*. 2019. № 2. P. 52–57. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2019-2-08>. (Scopus, Web of Science)

АНОТАЦІЯ

Філоненко Н.Ю. **Розвиток науково-технічних положень про вплив термодинамічних факторів на структуру та механічні властивості сплавів на основі алюмінію та заліза.** – Кваліфікаційна наукова праця на умовах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство» (13 – Механічна інженерія). – Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, Український державний університет науки і технологій ННІ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» МОН України, Дніпро, 2025.

Дисертаційна робота присвячена прогнозуванню та керуванню фазовим складом сталей та сплавів за рахунок застосування вдосконалених термодинамічних підходів, результати яких були апробовано експериментально та дозволили отримати сплави та сталі з покращеним комплексом властивостей. Термодинамічні підходи було використано для обчислення термодинамічних функцій, стійкості фаз (температурний інтервал існування), межі розчинності хімічних елементів у структурних складових сплавів та сталях.

За результатами експериментальних досліджень побудовано об'ємну поверхню ліквідусу та теоретично – поверхню термодинамічної стійкості сплавів системи Fe–B–C в концентраційному трикутнику γ -Fe–Fe₂B–Fe₃C. В роботі з використанням квазіхімічного методу було визначено раціональний хімічний склад сталей, вплив мікролегуючих елементів на фазовий склад сталі. Це дозволило отримати запас в'язкості та пластичності і дало можливість для підвищення міцності, твердості та зносостійкості сталей. Отримані аналітично результати підтверджено експериментально та показано, що нагрівом сплавів та сталей вище лінії ліквідусу на 150–170 °C можна пригнічувати утворення первинних фаз, зменшувати ділянки мікросегрегації марганцю та кремнію в сталі, збільшувати однорідність та дисперсність структурних складових.

Ключові слова: вуглецеві та мікролеговані сталі, термодинамічна стійкість фаз, розчинність хімічних елементів у фазах, механічні властивості, термічна обробка.

SUMMARY

Filonenko N. Yu. **Development of scientific and technical positions on the influence of thermokinetic factors on the structure and mechanical properties of aluminum- and iron-based alloys.** – Qualifying research paper as manuscript.

Thesis for the Academic Degree of a Doctor of Technical Sciences in the specialty 05.02.01 «Materials science» (13 – Mechanical Engineering). – Iron and Steel Institute of

Z. I. Nekrasov of National Academy of Sciences of Ukraine, Ukrainian State University of Science and Technologies SEI «Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture» of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2025.

The dissertation is devoted to the creation of a methodological approach for obtaining alloys with predicted mechanical, operational and service properties, which makes it possible to ensure the required level of service and operational properties of alloys and steels due to the influence of thermokinetic factors (heating above the liquidus line, cooling rate, thermodynamic potentials of phases, heat treatment regimes). The paper presents the original results of theoretical studies of the thermodynamic stability line of melts. To determine the temperature to which steels and alloys should be heated in order to reduce the number of stable microcomplexes in the melt, theoretical calculations are carried out using the thermodynamic approach, which is based on the combination of Gibbs theory, a general approach for providing a description of phase transitions in multicomponent systems (Robert B. Griffiths) and, additionally, taking into account the configurational energy component (fluctuations, which are spontaneous deviations of a physical property from the average value).

To verify experimentally the analytically obtained results regarding the influence of the heating temperature above the liquidus line on the homogeneity and dispersion of the structural components, the Fe–B and Al–Cu model binary systems were heated above the liquidus line to 50 °C, 100 °C, 150 °C and 200 °C. To study the effect of cooling temperatures on structure formation, melts after heating above the liquidus line to the specified temperatures were poured into wedge-shaped casting molds. This made it possible to obtain cooling rates of $10\text{--}10^4$ °C/s. The temperatures and cooling rate were determined using a thermocouple and by the geometry of the wedge. It is shown that an increase in the heating temperature of the melt above the liquidus line by 150 °C and subsequent cooling at a rate of $10^3\text{--}10^4$ °C/s contributes to a significant decrease in the number of primary phases: in the Fe–B system – α -Fe in hypoeutectic alloys and partially Fe₂B boride in hypereutectic alloys; for Al–Cu alloys it leads to a significant reduction of primary crystals of the α -Al phase in hypoeutectic alloys and the Al₂Cu phase in hypereutectic alloys. Heating of Fe–B and Al–Cu alloys to 100–150 °C above the liquidus line and further cooling at a rate of $10^3\text{--}10^4$ °C/s contributes to a reduction in the corrosion rate by 20–35 % and an increase in relative wear resistance to 45 %, and the microbrittleness of alloys decreases to 30 % compared to samples without heating above the liquidus line. The obtained result regarding the improving physical and chemical, and operational properties of the Fe–B alloys after heating above the liquidus line to 200 °C and cooling at rates of $10^3\text{--}10^4$ °C/s can be explained by the fact that the eutectic dispersion significantly increases and the length of the primary phase boundary decreases.

For the first time, considering the fluctuations in the Gibbs energy and in the free energy of the Fe–B–C melt, a volume surface is obtained, above which there is a significant decrease in the stable microcomplexes of the primary phases depending on the temperature and the content of boron and carbon in the alloy. It is shown for the first time that to obtain a homogeneous melt of the Fe–B–C system, which does not contain a micro-inhomogeneous structure in the form of stable microareas with short-range order, it is necessary to heat it to 150–170 °C above the liquidus line.

Based on the results of experimental studies, a liquidus surface is constructed and it is shown that on the liquidus surface in the Fe–B–C alloys there is a point of intersection

of two monovariant eutectics and peritectics at the boron content of 2.9 wt. % and carbon of 1.3 wt. % at the temperature of 1102 °C.

Using a quasi-chemical method, the maximum solubility of carbon, manganese, and silicon in δ - and α -ferrite, austenite, and cementite of the Fe–C–Mn–Si alloy is obtained, which makes it possible to determine the reasonable content of elements in research and industrial steels that will have an improved complex of mechanical properties. Studies of the effect of carbon, manganese and silicon content on the formation of primary phases during continuous casting of laboratory and industrial steels with a carbon content of 0.35–0.5 wt.% was carried out in the conditions of the “Dniprostal” Metallurgical Plant.

The work shows that heating experimental steels with a carbon content of 0.35–0.5 wt. % and increased content of manganese and silicon up to a temperature of 1650 °C (150 °C above the liquidus line), cooling at a rate of 10–10² °C/min leads to a decrease in grain size by 2–2.5 times. At the same time, the formation of finely dispersed the grain heterogeneity, pearlite and finely dispersed inclusions ≤ 1 –2 μm in size are observed.

The effect of heating temperature and cooling rate, duration of tempering on the formation of microstructure and mechanical properties of research and industrial steel K, microalloyed with aluminum, titanium and nitrogen (key K1), aluminum and nitrogen (key K2) are studied. In the structure of K1 steel, the formation of multilayer inclusions is observed, with metastable oxide (Al, Ti)₂(O, N)₃ in the center surrounded by carbonitride (Ti_{0.3} Fe_{0.2})(N_{0.3} C_{0.2}). During further processing (deformation at a temperature of 1260 °C with a degree of 50 %, normalizing at the temperature of 850 °C and exposure at the temperature of 550 °C for 2 hours), the volume fraction and chemical composition of the inclusions change – nitrides and carbonitrides of titanium, which were located on the grain boundaries and in the grain volume, remain. A comparative analysis of the grain sizes of K1 and K2 steels after heating above the liquidus line to 150 °C and without it shows that use of heating enhances the formation of a more uniform structure with a smaller grain size, improving the mechanical properties of steels (K2) and (K1): strength and viscosity increases to 42 %; fluidity up – to 20 % compared to the parameters of steel without heating above the liquidus line.

The method of boron cementation of the surface of low-carbon steel 20 is developed and it is shown that prior plastic deformation intensifies the diffusion of carbon and boron. The proposed regime affects the volume fraction and sizes of boron-containing phases in the boron-cemented layer: the volume fraction of Fe₂B boride decreases, the volume fraction and dispersion of Fe₃(CB) boron cementite increases. The resulting boron-cemented layers have about twice the depth, hardness, and relative wear resistance of up to 30–40 % above, and microfragility decreased to 20–30 % compared to cemented specimens.

Key words: carbon and microalloyed steels, thermodynamic stability of phases, solubility of chemical elements in phases, mechanical properties, heat treatment.