

## ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ НАПЛАВЛЕННЯ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Fe-Mn-Si-C, ЛЕГОВАНИХ VC

Присяжнюк П.М., к. т., н., доц., Сем'яник І.М., аспірант, ІФНТУНГ

**Анотація.** У даній роботі досліджувалися покриття системи Fe-Mn-Si-V-C, нанесені з використанням наплавлення порошковим стрічкою (FCAW). Термодинамічні дослідження системи Fe-Mn-Si-V-C були виконані з використанням методики CALPHAD. Дослідження мікроструктури проводили методами оптичної мікроскопії (ОМ), скануючої електронної мікроскопії (SEM), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) та рентгенівського фазового аналізу.

**Ключові слова:** наплавлення, карбід ванадію, зносостійкість, високолегована сталь, деформаційне зміцнення.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАПЛАВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe-Mn-Si-C, ЛЕГИРОВАННЫХ VC

Присяжнюк П.М., к. т., н., доц., Семьяник И.М., аспирант, ИФНТУНГ

**Аннотация.** В настоящей работе исследовались покрытия системы Fe-Mn-Si-V-C, нанесенные с использованием наплавки порошковой лентой (FCAW). Термодинамические исследования системы Fe-Mn-Si-V-C были выполнены с использованием методики CALPHAD. Исследование микроструктуры выполняли с помощью оптической микроскопии (ОМ), сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) и рентгенофазового анализа.

**Ключевые слова:** наплавка, карбид ванадия, порошковая лента, высоколегированная сталь, деформационное упрочнение.

## REGULARITIES OF THE FORMATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE Fe-Mn-Si-C-BASED HARDFACING ALLOY WITH VC ADDITIONS

Prysyazhnyuk P.M., PhD, associate professor, Semyanyk I.M, graduate student, IFNTUNG

**Abstract.** In the present study the coatings of the Fe-Mn-Si-V-C system, deposited using hardfacing by flux-cored arc welding (FCAW) were investigated. Thermodynamic study of the Fe-Mn-Si-V-C alloying system were carried out using CALPHAD approach. Microstructure investigations were performed using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction analysis.

**Key words:** hardfacing, vanadium carbide, wear resistance, flux-cored wire, high-alloyed steel, deformation hardening.

### Вступ

Використання високомарганцевої сталі у чистому вигляді, як матеріалу для зносостійкого наплавлення раціонально для умов роботи, які передбачають високий рівень динамічних та (або) питомих навантажень, при яких інші види зношування виражені слабо. Це зумовлено тим, що високомарганцеві сталі характеризуються низькою стійкістю за умов безударного стирання у середовищах абразивних мас, матеріалів із волокнистою будовою (біомаси) та ін. Одним із найбільш ефективних шляхів для підвищення зносостійкості високомарганцевої сталі за умов абразивного зношування є її легування карбідоутворюючими елементами, такими як Cr, Ti, Nb, V, Mo та ін., а також їх комбінацій із розрахунку на утворення у структурі тугоплавких карбідів із високою мікротвердістю. Однак, розширення системи легування високомарганцевої сталі за рахунок введення карбідоутворюючих елементів у деяких випадках може призвести до повної або часткової втрати сталлю здатності

до деформаційного зміцнення через ряд причин, основними із яких є: значне розчинення Mn у карбідній фазі; розчинення металевого компоненту карбідів в аустеніті; стабілізація цементиту та виділення його на ранніх стадіях охолодження у твердій фазі; утворення інтерметалідних сполук Mn або стабілізація його нижчих карбідів типу  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  та ін.; формування крихких структур евтектичного типу або формування жорсткого карбідного каркасу.

Таким чином, обґрунтований вибір виду та кількості карбідоутворюючих елементів для легування високомарганцевої сталі повинен здійснюватися на основі урахування його впливу на ширину та характер областей фазової рівноваги (насамперед аустенітної), поряд із встановленням морфології, характерної для карбідних фаз при їх виділенні із розплаву та із твердого розчину.

### Аналіз публікацій

Використання сплавів на основі Fe, зміцнених карбідними фазами V є досить широко поширеною практикою для підвищення абразивної зносостійкості поверхневих шарів методами електродугового наплавлення. Авторами [1] було проведено дослідження впливу добавок V на структуру та зносостійкість покриттів на основі заевтектичних чавунів системи Fe-Mn-Si-Cr-C, які наносили електродуговим наплавленням порошковими стрічками, які містили суміш ферохрому, феромарганцю та ферокремнію. Результати показали, що додавання ванадію у кількості лише 3 мас. % призводить до значного (практично на порядок) подрібнення карбідних фаз та підвищення зносостійкості за умов тертя по абразивному прошарку практично у три рази. Такий характер зміни структури та властивостей автори пов'язують із модифікуючою дією карбіду ванадію, який виділяється на ранніх стадіях кристалізації та виконує роль центрів для росту карбідів  $M_7C_3$ . Легування доевтектичних сплавів системи Fe-Cr-C карбідом ванадію проведено у роботі [2]. Покриття наносили методом електродугового нанесення покриттів неплавким електродом попередньо спресованих заготовок, що складались із сумішеш порошків металічних V та Cr, а також їх карбідів. Максимальний вміст V у покритті становив 2,4 мас. %. Результати дослідження структури отриманих сплавів показують, що їх основною структурною складовою є пластинчаста евтектика ферит ( $\alpha$ ) +  $M_{23}C_6$ , у міжзеренному просторі якої містяться дисперсні включення  $V_4C_3$  із волокнистою будовою. Результати диференційного термічного аналізу сплавів для наплавлення показали, що різниця між температурою кристалізації карбідної фази та евтектики є незначними ( $\sim 50$  °C). Це вказує на те, що практично весь  $V_4C_3$ , який міститься у системі кристалізується у складі евтектики із феритом. Таким чином, сплавів легуваних ванадієм складається із двох евтектик:  $\alpha$  +  $M_{23}C_6$  та  $\alpha$  +  $M_{23}C_6$ . Підвищення вмісту V від 0 до 2,4 призводить до суттєвого підвищення твердості (від 46 до 53 HRC) та абразивної зносостійкості (практично у 2 рази). У роботі [3] наведено результати досліджень по вивченню впливу легування V (у кількості до 4 мас. %) на структуру та властивості заевтектичних сплавів системи Fe-Cr-C, нанесених електродуговим наплавленням порошковими стрічками. Результати досліджень показали, підвищення вмісту V у сплавах веде як до зменшення розмірів зерен так і до зміни їх морфології (по мірі збільшення кількості V огранена форма зерен переходить у сферичну). Крім того, спостерігається зниження стабільності аустенітної фази та збільшується кількість мартенситу у структурі. Таким чином, за даними авторів при підвищенні вмісту V від 0 до 4 мас. % структура сплавів переходить із аустеніто-карбідної ( $M_7C_3$ ) у мартенситно-карбідну ( $M_7C_3$ ). Такі зміни супроводжуються підвищенням твердості (від 53 до 56 HRC) та абразивної зносостійкості практично у два рази.

Отже, у переважній більшості випадків легування сплавів для зносостійкого наплавлення V проводиться із метою модифікування структури, головним чином первинних карбідів хрому  $M_7C_3$ . При цьому використання карбідів ванадію як самостійної фази для зміцнення сплавів на основі заліза залишається недостатньо вивченим, тому потребує додаткових теоретичних та експериментальних досліджень.

### Мета та завдання дослідження

Метою досліджень було розроблення матеріалів для наплавлення із високою зносо- та ударостійкістю на основі системи Fe-Mn-Si-V-C. Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні завдання:

- проведення термодинамічного аналізу системи Fe-Mn-Si-V-C у концентраційних інтервалах, які відповідають складам електродугових покриттів;
- визначення фазового складу структури та деяких властивостей покриттів системи Fe-Mn-Si-V-C.

## Матеріали та методика досліджень

Матеріали для наплавлення системи Fe-Mn-Si-V-C виготовляли у вигляді однозамкової порошкової стрічки, заповненої сумішшю порошоків феросилікомарганцю (МНС17 ГОСТ 4756-91 – 75), графіту (К-354 ГОСТ 7885-86 – 2 мас. %), фтористого кальцію та рутилу. Підбір компонентів відповідав наступному компонентному складу покриття, мас. %: Mn – 19, Si – 4, С – 1,5, Fe – решта. Для вивчення впливу карбіду ванадію на структуру та властивості покриттів його додавали у вигляді порошку VC (ТУ 6-09-03-5-75) у кількості до 20 об. %. Електродугове наплавлення проводили ручним способом на підкладку із сталі Ст.3 на зворотній полярності при режимах: струм – 160-170 А, напруга 30-32 В. Термодинамічний аналіз проводили за методикою CALPHAD із використанням термодинамічних функцій усіх можливих фаз у системі наведених у [4]. Структуру покриттів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) у режимі вторинних електронів. Рентгенівський фазовий аналіз проводили із використанням дифрактометра ДРОН-3М у фільтрованому  $\text{Cu K}\alpha$  випромінюванні. Твердість покриттів визначали за методом Роквелла (шкала С) у деформованому та недеформованому стані. Деформацію поверхневого шару проводили твердосплавною кулькою із використанням пресу Брінелля при навантаженні  $\sim 10$  кН. Зносостійкість визначали за умов тертя по незакріпленому абразиву за стандартною методикою ГОСТ 23.208 – 79. Як еталон використовували серійні електроди на основі високомарганцевої сталі Lastek 22 (Бельгія).

## Результати та їх обговорення

Оцінку фазового складу покриттів системи легування Fe-Mn-Si-V-C проводили на основі її аналізу квазібінарного січення по лінії (Fe, Mn, Si, C) – VC. Для перевірки коректності, термодинамічних параметрів, вибраних для розрахунку проводилось порівняння розрахованих ліній фазової рівноваги, отриманих для ізотермічного січення системи Fe-V-C при 1273 К із результатами експериментів наведених у роботі [5]. Результати (рис.1) показують, що, зокрема, для багатого залізом кута ізотермічного січення експериментальні точки, які показують розчинність VC в аустеніті відповідають розрахованій лінії, що обмежує аустенітну область зі сторони двофазової області A+VC. Це створює передумови для розширення концентраційного та температурного інтервалів визначення областей фазової рівноваги. Як видно із побудованого ізотермічного січення при взаємодії V із C утворюються три карбідні фази: VC,  $\text{V}_3\text{C}_2$  та  $\text{V}_2\text{C}$ , серед яких у рівновазі із аустенітом існує лише фаза із ГЦК ґраткою близька до монокарбіду ванадію  $\text{VC}_x$ . Для V характерна висока розчинність як у цементиті так і у фериті, що призводить до існування широких концентраційних областей фазової рівноваги: VC+ $\text{M}_3\text{C}$ +C<sub>гр</sub>, A+VC+ $\text{M}_3\text{C}$  та  $\Phi$ + $\text{M}_3\text{C}$ . При високих концентраціях V та низькому вмісті C у системі Fe-V-C утворюються інтерметалідні фази, склад яких, залежно від вмісту V відповідає формулам  $\text{Fe}_8\text{V}_8(\text{Fe},\text{V})_8$  та  $(\text{Fe},\text{V})_{10}\text{V}_4(\text{Fe},\text{V})_{16}$ .

Квазібінарне січення системи Fe-Mn-Si-V-C по лінії (Fe, Mn, Si, C) – відноситься до евтектичного типу. Евтектична концентрація становить близько 1.5 % VC та припадає на температуру  $\sim 1500$  К до 2600 К (рис. 2).

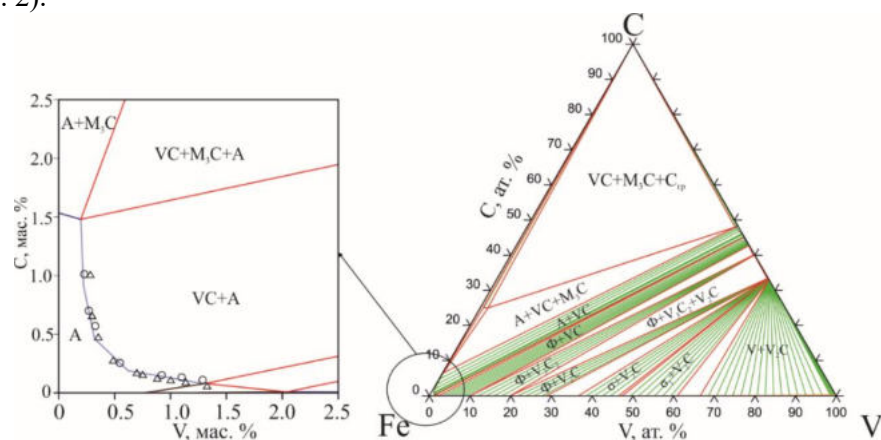


Рисунок 1 – Розраховане ізотермічне січення системи Fe – V – C при 1273 К (точками показано експериментальні дані роботи [5])

Після завершення кристалізації утворюється двофазова область A+VC, ширина температурного діапазону існування якої суттєво звужується при підвищенні вмісту карбідної фази. Подальше зниження температури призводить до стабілізації цементитної фази, яка існує у рівновазі із аустенітом та VC у широкому діапазоні температур.

Аналіз температурних залежностей рівноважної концентрації аустенітної та карбідної фази (рис. 3) показує, що між ними має місце достатньо висока взаємна розчинність, яка спричинена перерозподілом V та Mn. Вміст Mn у VC у процесі охолодження в присутності рідкої фази та у двофазовій області A+VC зростає та досягає максимального значення (~ 3.8 %) на межі із трифазовою областю, у якій проходить виділення цементиту. Вміст V в аустеніті має найвище значення у момент його кристалізації із розплаву (~0.45 %), яке при подальшому охолодженні у двофазовій області (A+VC) зменшується до ~0.1 – 0.15 мас. %.

Таким чином, характер розташування областей фазової рівноваги для системи високомарганцева кремніста сталь – VC показує, що отримання у вказаній системі двофазових аустеніто-карбідних сплавів ускладнене через підвищення стабільності цементитної та феритної фаз, особливо при високих концентраціях карбідної фази.

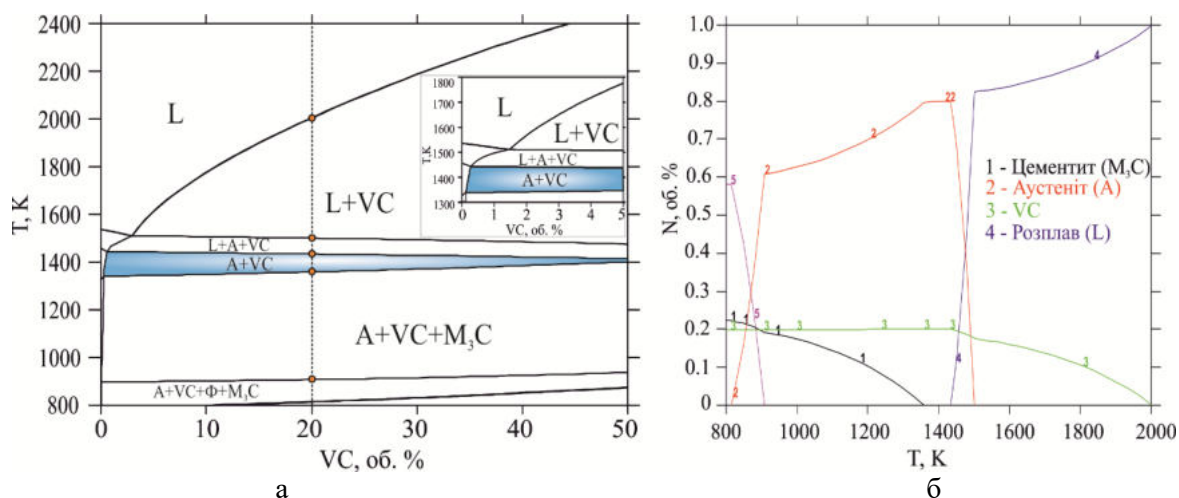


Рисунок 2 – Політермічне січення системи Fe-Mn-Si-V-C по лінії Fe75.5-Mn19-Si4-C1.5 – VC (а) та температурна залежність рівноважної кількості фаз для сплаву із вмістом 20 об. % VC (б)

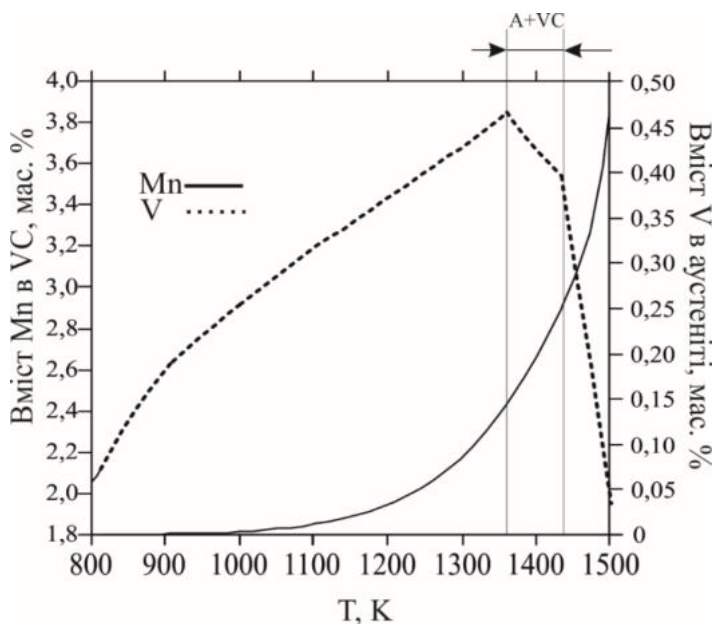


Рисунок 3 – Температурні залежності рівноважної розчинності Mn у VC та V в аустеніті

Результати аналізу мікроструктури (рис. 4) показують, що карбідна фаза виділяється у вигляді дисперсних включень без виразної геометрії, які розташовані у центральних областях аустеніт-

них дендритів та у вигляді тонкого прошарку по їх границях. Різниця у морфологічних особливостях карбідної фази спричинена їх кристалізацією на різних етапах затвердіння: спочатку із розплаву кристалізується VC, який виконує роль центрів для кристалізації аустенітної фази та у результаті розташовується у центральних областях зерен, а далі у трифазовій (A+L+VC) та двофазовій (A+VC) областях відбувається виділення карбідної фази по границях зерен внаслідок зниження розчинності V в аустеніті. Така структура також характерна для покриттів, отриманих при лазерному нанесенні феросплавних сумішей із високим вмістом V [6].

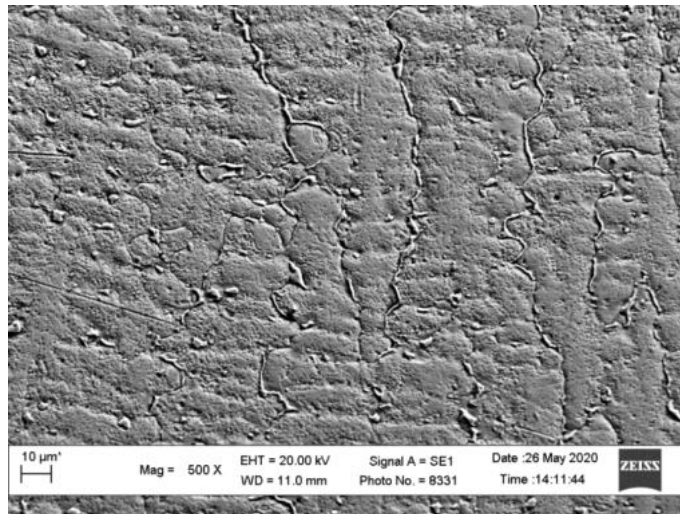


Рисунок 4 – Мікроструктура електродугового покриття системи високомарганцева кремниста сталь – VC (вміст VC у початковій шихті ~ 15 % об.)

Аналіз дифрактограми покриття (рис.5) показує, що основними є дві фази із ГЦК ґраткою (просторова група Fm – 3m (225)), а саме VC<sub>x</sub> та γ-Fe (аустеніту). Параметр ґратки VC (4.257), збільшений на 0.087 порівняно із карбідом ванадію формульного складу VC<sub>0.88</sub> [7]. Таке збільшення параметрів ґратки викликане у першу чергу розчиненням Mn у VC. Параметр ґратки аустеніту (3.567) є близьким до параметру ґратки марганцевого аустеніту сталі Гадфільда. Крім цього, у структурі присутній незначні сліди фериту та цементиту, які ймовірно викликані впливом матеріалу основи.

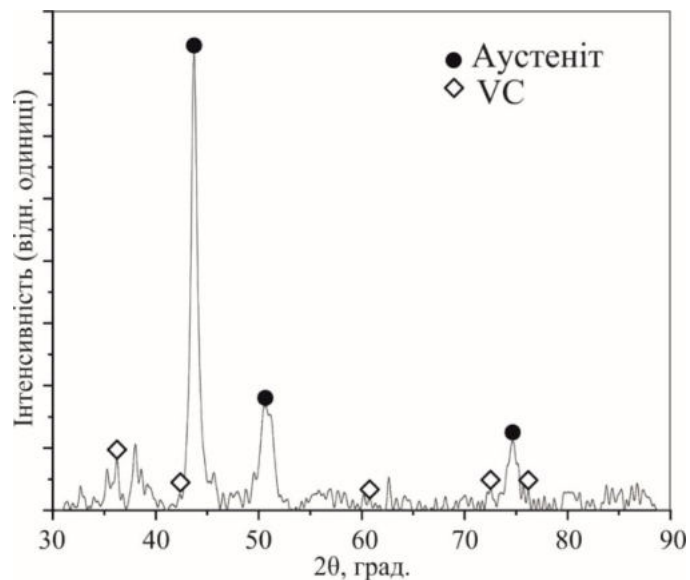


Рисунок 5 – Дифрактограма електродугового покриття системи високомарганцева кремниста сталь – VC (вміст VC у початковій шихті ~ 15 % об.)

Результати визначення твердості покриттів після нанесення та після пластичної деформації (рис. 6) показують, що при додаванні VC у кількості від 5 до 15 об. % твердість недеформованих покриттів зростає.

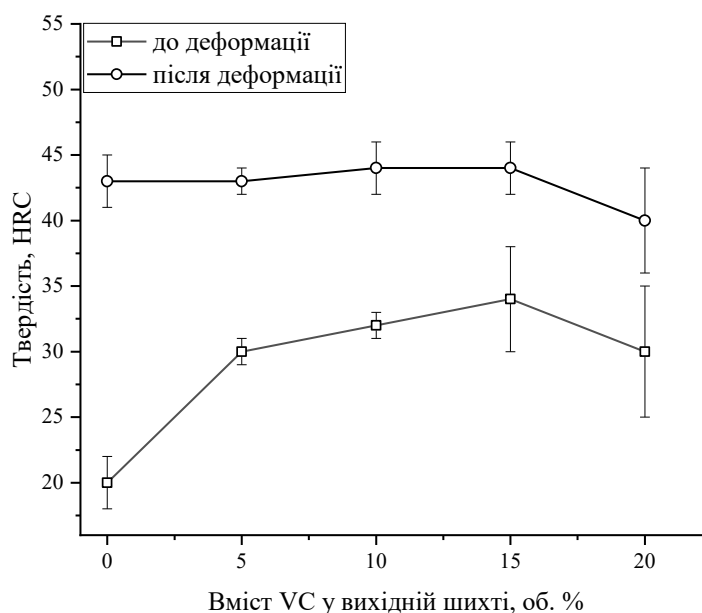


Рисунок 6 – Залежність твердості покриттів системи високомарганцева кремниста сталь – VC, залежно від вмісту карбідної фази

Особливо інтенсивним є ріст твердості на початковій стадії (до 5 об. %), що, ймовірно, зумовлено впливом твдорозчинного зміцнення V в аустеніті. Підвищення вмісту VC понад 15 % об. призводить до зменшення її значень та збільшення їх розкиду через значне погіршення технологічних властивостей процесу наплавлення, яке зумовлене утворенням значної кількості пор та розбризкуванням наплавленого металу.

### Висновки

За результатами проведених теоретичних та експериментальних досліджень встановлено, що псевдобінарна система високомарганцева сталь – VC відноситься до евтектичного типу із вмістом VC в евтектиці ~ 2 об. % та максимальною розчинністю VC в аустеніті ~ 0,2 об. %. На діаграмі існує достатньо широка двофазова область Аустеніт + VC, яка за умов швидкого охолодження, властивого для електродугового наплавлення зберігається у структурі. За результатами рентгенофазового та електронномікроскопічного аналізу було встановлено, що покриття складаються із двох основних фаз: карбіду ванадію із формульним складом VC<sub>0.88</sub> та марганцевого аустеніту, легovanого кремнієм. Вимірювання твердості покриттів із різним вмістом VC у деформованому та недеформованому стані показують, що оптимальна концентрація VC у вихідній шихті становить ≤ 15 об. %. При підвищенні вмісту VC у вказаних межах наявність карбідної фази практично не впливає на здатність покриттів до деформаційного зміцнення, при цьому твердість у недеформованому стані зростає пропорційно до вмісту VC. Зносостійкість, отриманих покриттів за умов тертя по незакріпленому абразиву є вищою порівняно із серійними електродами на основі високомарганцевої сталі (Lastec 22) в 1,8 – 2 рази. Таке поєднання властивостей дозволяє рекомендувати розроблені покриття для умов роботи, де ударні або циклічні стискаючі навантаження супроводжуються стиранням робочих поверхонь, наприклад для зміцнення поверхонь деталей для переробки деревної біомаси (пуансони брикетувальних пресів для виготовлення паливних брикетів із деревної або ін. біомаси, ножі та контрножі рубильних машин для тирсоплити).

## Література

1. Qi, X., Jia, Z., Yang, Q., & Yang, Y. Effects of vanadium additive on structure property and tribological performance of high chromium cast iron hardfacing metal. *Surface and Coatings Technology*, 2011, no. 205(23-24), pp. 5510-5514.
2. Lai, H. H., Hsieh, C. C., Lin, C. M., & Wu, W. Effects of vanadium content on the microstructure and dry sand abrasive wear of a eutectic Cr-Fe-C hardfacing alloy. *Metals and Materials International*, 2016, no. 22(1), pp. 101-107.
3. Jiang, M., Li, Z. X., Wang, Y. J., Shi, Y. W., Jiang, J. M., & Li, X. B. Effect of vanadium on microstructures and properties of Fe–Cr–C self-shielded metal cored hardfacing alloys. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2008, no. 13(2), pp. 114–117
4. Shihab, T., Prysyzhnyuk, P., Semyanyk, I., Anrusyshyn, R., Ivanov, O., & Troshchuk, L. Thermodynamic Approach to the Development and Selection of Hardfacing Materials in Energy Industry. *Management Systems in Production Engineering*, 2020, no. 28(2), pp. 84-89.
5. Byeong-Joo, L., & Dong Nyung, L. A thermodynamic study on the FeMnC system. *Calphad*, 1989, no. 13(4), pp. 355–365.
6. Leunda, J., Soriano, C., Sanz, C., & Navas, V. G. Laser cladding of vanadium-carbide tool steels for die repair. *Physics Procedia*, 2011, no. 12, pp. 345-352.
7. Kurlov, A. S., & Gusev, A. I. Effect of nonstoichiometry on the lattice constant of cubic vanadium carbide VC  $\gamma$ . *Physics of the Solid State*, 2017. no. 59(8), pp. 1520-1525.